



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO

FÍSICA

ALLAN GABRIEL MARQUES LIMA

INTERAÇÃO ENTRE SUPERFÍCIES DE
CARGAS HOMOGÊNEAS INDUZIDAS POR
UM ELETRÓLITO

OURO PRETO

AGOSTO DE 2021

ALLAN GABRIEL MARQUES LIMA

INTERAÇÃO ENTRE SUPERFÍCIES DE CARGAS
HOMOGÊNEAS INDUZIDAS POR UM ELETRÓLITO

Trabalho de conclusão de curso apresentada ao curso de Física da Universidade Federal de Ouro Preto, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Escobar Colla

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
FÍSICA
OURO PRETO
AGOSTO DE 2021

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

L732i Lima, Allan Gabriel Marques .
Interação entre superfícies de cargas homogêneas induzidas por um
eletrólito. [manuscrito] / Allan Gabriel Marques Lima. - 2021.
141 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientador: Prof. Dr. Thiago Escobar Colla.
Monografia (Bacharelado). Universidade Federal de Ouro Preto.
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Graduação em Física .

1. Equações. 2. Green, Funções de. 3. Teoria do potencial . I. Colla,
Thiago Escobar. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU 53.06

Bibliotecário(a) Responsável: Celina Brasil Luiz - CRB6-1589



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
REITORIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS
COLEGIADO DO CURSO DE BACHARELADO EM
FÍSICA



FICHA DE AVALIAÇÃO FINAL DE MONOGRAFIA

Discente: Allan Gabriel marques Lima.

Orientador: Professor Doutor Thiago Escobar Colla.

Título: “INTERAÇÃO ENTRE SUPERFÍCIES DE CARGAS HOMOGÊNEAS INDUZIDAS POR UM ELETRÓLITO”.

Avaliador 1: Professor Doutor Américo Tristão Bernardes.

Avaliador 2: Professor Doutor Ronaldo Juno Campos Batista.

Item avaliado	Orientador	Avaliador 1	Avaliador 2
Trabalho escrito	10,0	10,0	10,0
Apresentação Oral	10,0	10,0	10,0
Total			

NOTA FINAL (média aritmética do total de cada membro da banca): 10,0

Ouro Preto, 03 de setembro de 2021.



Documento assinado eletronicamente por **Americo Tristao Bernardes, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 04/09/2021, às 17:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Thiago Escobar Colla, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 04/09/2021, às 20:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ronaldo Junio Campos Batista, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 06/09/2021, às 08:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0 , informando o código verificador **0217818** e o código CRC **FA0AA2B4**.

Referência: Processo nº 23109.008932/2021-21

SEI nº 0217818

R. Diogo de Vasconcelos, 122, - Bairro Pilar Ouro Preto/MG, CEP 35400-000
Telefone: (31)3559-1667 - www.ufop.br

Lima, AGM. Interação entre superfícies de cargas homogêneas induzidas por um eletrólito [Trabalho de Conclusão de Curso]. Ouro Preto: Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto; 2021

Errata

Lima, AGM. Interação entre superfícies de cargas homogêneas induzidas por um eletrólito [Trabalho de Conclusão de Curso]. Ouro Preto: Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto; 2021

Resumo

O sistema constituído de duas placas paralelas confinando um eletrólito é capaz de modelar diversos sistemas biológicos, colóides, sistemas eletrônicos, entre outros. Por meio da equação de Poisson-Boltzmann (PB), uma equação não linear, é possível descrever de forma razoavelmente precisa muitas propriedades físicas relevantes nesses sistemas. Tal equação pode ser linearizada através da conhecida teoria de Debye-Hückel (DH), a qual pode ser estendida de forma a incorporar efeitos não lineares via parâmetros efetivos. Em geral, o sistema confinado encontra-se em equilíbrio osmótico com um reservatório de íons. A fim de evitar a complexidade inerente da descrição precisa da interface que separa sistema e reservatório, costuma-se adotar uma abordagem na qual o reservatório é descrito de forma implícita. Para isso, deve-se impor que os campos se anulem na região além das interfaces. O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento do sistema, bem como suas propriedades físicas, tais como a estrutura iônica e a força por unidade de área sobre as placas, considerando-se para esse fim diferentes formas de impor a condição de confinamento do campo. Para a realização deste estudo, foram utilizados o modelo de equilíbrio de Donnan para descrever o potencial eletrostático do sistema, bem como um método das funções de Green que impõe explicitamente condições de contorno na interface, ambos no contexto de equações integrais numéricas, usando-se para isso programação numérica em linguagem Fortran. Nosso estudo sugere que a aplicação desses diferentes métodos para descrever o confinamento do campo conduz a resultados completamente distintos, atestando para a necessidade de uma compreensão física adequada dos mecanismos que levam ao confinamento do campo.

Palavras-chave: Poisson-Boltzmann. Função de Green. Potencial de Donnan.

Lima, AGM. Interaction between surfaces of homogeneous charges induced by an electrolyte [Term Paper]. Ouro Preto: Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto; 2021

Abstract

The system composed of two parallel plates confining an electrolyte in their inter-space is able to model a number of biological systems, colloids, electronic systems, among others. By means of the non-linear Poisson-Boltzmann (PB) equation, it is possible to describe within reasonable degree of accuracy many of the relevant physical properties of these systems. Such equation can be linearized through the well-known Debye-Hückel (DH) theory, which can be further extended in such a way as to incorporate non linear effects *via* effective parameters. In general, the confined system is in equilibrium with an ionic reservoir. In order to avoid the inherent complexity of a precise description of the interface which separates system and reservoir, an approach is usually taken in which the reservoir is described in an implicit fashion. This makes it necessary to enforce the vanishing of the fields just beyond the interfaces. The aim of this work is to study the system behavior as well as its physical properties, such as the ionic structure and the force per unity of transversal area on the plates, considering to this end different ways of enforcing the field's confinement. To carry out this study, the Donnan equilibrium model has been employed to describe the system electrostatic potential, as well as a Green function method which explicitly enforces the boundary conditions at the interfaces, both in the context of a numerical integral equations approach, employing to this end a Fortran numerical code. Our study suggests that the application of these different methods to describe field's confinement leads to quite different results, thereby pointing the need of a proper physical understanding of the mechanisms that ultimately lead to field confinement.

Keywords: Poisson-Boltzmann. Green's function. Donnan potential.

Sumário

1 – Introdução	1
2 – Problemas de Valor de Contorno em Eletrostática	10
2.1 Introdução	10
2.2 Problemas de Valor de Contorno – classificação e propriedades gerais	11
2.3 As equações de Poisson e Laplace	11
2.4 As integrais de Green	12
2.5 O método das funções de Green	13
2.6 O método da carga-imagem	16
3 – Potencial eletrostático induzido por um eletrólito entre placas carregadas	24
3.1 Introdução	24
3.2 Distribuições de Equilíbrio e a Equação de Poisson-Boltzmann	25
3.3 Método da Função de Green e a solução formal para o potencial eletrostático	27
3.3.1 Sistema aberto	30
3.3.2 Sistema fechado	37
3.4 Soluções formais para o potencial eletrostático	42
3.5 O limite assintótico – solução exata para o caso linear	48
3.5.1 O caso de placas com densidade de cargas homogêneas	52
4 – Solução numérica da Equação de Poisson-Boltzmann	58
4.1 Introdução	58
4.2 Implementação numérica – método das equações integrais	58
4.3 Variáveis adimensionais – casos linear e não-linear	59
5 – Resultados Parciais	71
5.1 Introdução	71
5.1.1 Estrutura do eletrólito	71
5.1.2 Conclusões e Perspectivas	93

6 – Apêndice I	95
7 – Apêndice II	108
7.0.1 Uma abordagem alternativa: o método do parâmetro de acoplamento	116
8 – Apêndice III	119
Referências	131

1 Introdução

O sistema constituído de duas placas carregadas confinando um eletrólito é um tipo de sistema que pode ser utilizado como modelo para diversos estudos, como em membranas de neurônio[1], em dispositivos eletrônicos[2], fluxo eletrosmótico[3], entre outros[4]. Porém, esse tipo de estudo é feito com equações não lineares que não são comumente tratados em livros textos apesar de sua importância e aplicabilidade como nos exemplos citados.

Duas placas planas paralelas carregadas são capazes de interagir entre si devido ao campo elétrico originado por elas, resultando em forças e energia potencial. Sabe-se que efeitos de bordas são observados devido a placa não ser infinita, mas para regiões próximas às placas, em muitos casos, tais efeitos podem ser desprezados. Este modelo é utilizado com frequência para aproximar a interação entre superfícies carregadas (em geral macromoléculas suspensas em um solvente), quando a separação típica entre elas ou a espessura da dupla camada é muito menor que seu raio de curvatura[5]. Isso faz com que efeitos de curvatura das superfícies sejam negligenciáveis. Além disso, esses efeitos podem ser facilmente incorporados à *posteriori* no modelo de placas planas.

Em muitos casos, a região entre as placas é ocupada por um eletrólito (meio dielétrico) levando à formação de uma chamada camada dupla em sua proximidade. A presença de um eletrólito em dispositivos capacitivos se deve ao aumento da eficiência do dispositivo na presença de um meio dielétrico (pois $Q = CV$, onde Q é a carga que o dispositivo é capaz de armazenar, C a capacitância do mesmo e V a diferença de potencial entre as superfícies do dispositivo. Como $V \propto \frac{1}{\epsilon}$, a capacitância aumenta com a constante dielétrica do meio). Na presença de um meio polar (alta constante dielétrica), ocorre a dissociação de grupos ionizáveis das superfícies. Isso ocorre devido à redução da energia de ligação entre íons de cargas opostas quando imersos em um meio de alta constante dielétrica. Por meio dessa dissociação, as placas (ou membranas/superfícies) liberam íons na solução, e adquirem carga não nula[6]. Os íons liberados têm carga oposta à carga superficial, e são por isso chamados *contraíons*. Além das superfícies, outras componentes contendo grupos dissociáveis são usualmente presentes nesse sistema, dissolvendo íons de cargas opostas na solução (íons dissolvidos cuja carga tem mesmo sinal da carga superficial são chamados co-íons). Então, podemos caracterizar a camada dupla pela camada de contra-íons que

estarão condensados na região próxima às placas, devido às interações eletrostáticas. O primeiro modelo que tentou descrever a estrutura formada é o modelo de Helmholtz, que trata o sistema como um capacitor, onde os contra-íons neutralizam a carga da placa ao se aproximarem a uma distância d (raio do íon) da mesma, formando uma camada única de íons. Como o modelo de Helmholtz era muito limitado (desconsidera a interação da placa com os íons além da camada única e não prever influências da concentração de íons do eletrólito por exemplo[7]), foi proposto um outro modelo, que é um dos fundamentais para descrever a estrutura formada, o modelo de Gouy-Chapman, que descreve o sistema como o equilíbrio entre a força eletrostática e o movimento térmico dos íons[5]. O modelo consiste em uma placa carregada, cuja carga é neutralizada pelos contra-íons do eletrólito, que são atraídos para a vizinhança próxima da mesma, formando a primeira camada (chamada camada compacta) e a segunda sendo formada pelos co-íons que são repelidos pela placa (chamada camada difusa), explicando assim a formação da camada dupla. Porém, o modelo proposto trata tanto os íons quanto o solvente como ideais, além de considerar as componentes iônicas como partículas pontuais.

Outro modelo, que toma como base o de Gouy-Chapman, é o modelo de Stern (também denominado modelo de Gouy-Chapman-Stern), que leva parcialmente em consideração o tamanho dos íons, fazendo uma subdivisão da camada dupla em duas subcamadas, a camada de Stern (onde o potencial varia linearmente) que é composta de contra-íons que não são capazes de se aproximar da placa em uma distância menor que seu raio (semelhante a camada do modelo de Helmholtz), incorporando assim o efeito da interação de exclusão entre os íons e a superfície, e a camada difusa, semelhante a camada do modelo de Gouy-Chapman[8]. Porém o modelo de Stern ignora efeitos de exclusão entre os íons e leva parcialmente em conta efeitos do solvente, os quais tendem a aumentar o tamanho efetivo iônico por meio do fenômeno de solvatação (moléculas polares que se associam ao redor dos íons, fazendo com que seu raio efetivo seja maior, aumentando a distância média entre eles). Na camada imediatamente contígua às placas, esse envólucro de solvente ao redor dos íons é excluído por efeitos eletrostáticos, conforme ilustrado na figura (1.1). Os modelos de Helmholtz, Gouy-Chapman e Stern representam as primeiras tentativas de descrever a estrutura de íons ao redor de placas carregadas. Eles não tinham por objetivo principal descrever as interações entre as placas, mas sim modelar a capacitância efetiva de capacitores eletrólitos. Para isso, é conveniente representar o sistema como um conjunto

de capacitores em série, o que justifica a tentativa de representar a estrutura iônica por camadas paralelas com carga e tamanho específicos. Embora esses modelos sejam muito antigos e simplistas, eles são utilizados até hoje para representar, ainda que de forma qualitativa, muitos dos mecanismos físicos que controlam sistemas capacitores, como descrito pela teoria de Poisson-Boltzmann que será apresentada e utilizada neste trabalho.

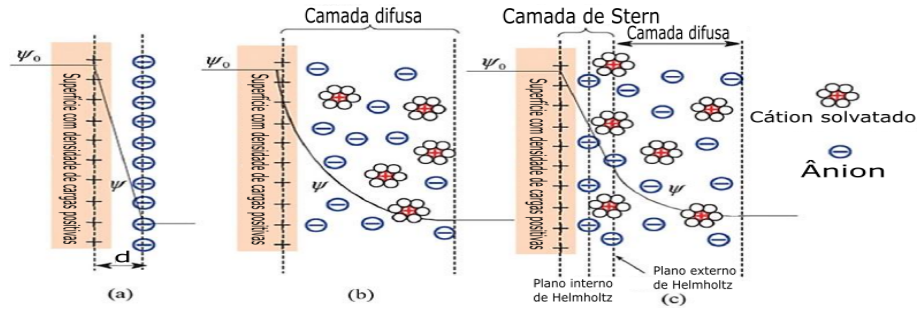


Figura 1.1 – Estrutura iônica ao redor de placas paralelas, conforme especificada pelos modelos acima, onde (a) é o modelo de Helmholtz, (b) de Gouy-Chapman e (c) de Stern. Os planos internos e externos de Helmholtz estão relacionados a menor distância mais próxima da superfície aos íons adsorvidos e não adsorvidos pela superfície respectivamente. Figura adaptada de *Dinar et. al, Impact of Gouy-Chapman-Stern model on conventional ISFET sensitivity and stability, TELKOMNIKA* **17**, 2842-2850, (2019).

Por fim, temos a teoria de DLVO (Nomeada assim em homenagem aos quatro cientistas que a desenvolveram: Boris Derjaguin, Lev Landau, Evert Verwey e Theodoor Overbeek), que descreve o sistema como uma interação entre a força eletrostática e as forças de Van der Waals independentemente, onde a força eletrostática atua de maneira repulsiva enquanto a força de Van der Waals atua atrativamente. Esta teoria ainda é amplamente empregada, como para o estudo de estabilidade de coloides[9]. Diferentemente dos modelos anteriormente citados, a teoria de DLVO tem o objetivo de modelar a interação entre superfícies carregadas suspensas em um meio polar. Podemos conectar esses modelos de estrutura iônica e interação efetiva entre as placas da seguinte forma: a camada compacta gera uma carga superficial efetiva, que contempla a carga da placa e aquela dos contra-íons nela “condensados” e a camada difusa que forma, então, uma nuvem iônica que blindas as interações eletrostáticas entre as placas, as quais passam a ter um decaimento exponencial cujo comprimento típico (comprimento de Debye) é inversamente proporcional à concentração média de íons na camada difusa. Assim, quanto maior a concentração de íons, mais blindada será a interação entre as superfícies. A interação efetiva (que na ausência do eletrólito é do tipo coulombiana), passa então a ser representada no modelo de DLVO por

uma interação do tipo Yukawa. Apesar da teoria ser baseada em uma aproximação linear (aproximação de Debye-Hückel), efeitos não lineares podem ser facilmente incorporados à posteriori na teoria.

Uma teoria mais completa que os modelos acima, amplamente utilizada no estudo de superfícies suspensas em eletrólitos, é a chamada teoria de Poisson-Boltzmann (PB). A equação de PB pode ser obtida no contexto do modelo de Gouy-Chapman, onde temos uma solução ideal, onde os íons são cargas pontuais em um solvente ideal (meio contínuo). As distribuições iônicas são descritas na aproximação de campo médio, havendo assim ausência de correlações. A equação de PB pode ser utilizada para descrever os três modelos citados, com algumas alterações para considerar propriedades do sistema que foram desconsideradas devido a aproximações feitas pelo modelo de Gouy-Chapman (como o tamanho dos íons), porém estas alterações não serão tratadas neste trabalho. Basicamente, a equação de PB acopla as distribuições iônicas de equilíbrio na aproximação de campo médio com a equação de Poisson para o potencial eletrostático médio. Por levar em conta a distribuição de Boltzmann (com a energia média sendo representada pelo potencial eletrostático médio), a equação possui um caráter não-linear, que é indispensável caso a solução não seja muito diluída. Apesar de desprezar efeitos de tamanho dos íons (considerados pontuais), a teoria de Poisson-Boltzmann descreve de forma adequada a estrutura da dupla camada em situações onde as concentrações iônicas não são muito altas, e quando os íons dissolvidos são monovalentes. No caso de sistemas mais concentrados, efeitos de exclusão entre os íons condensados na camada compacta passam a ser relevantes. Nesses casos, a teoria prevê uma concentração excessivamente alta de íons condensados às placas, visto que não há limitação de volume para os íons se aglomerarem na vizinhança da placa, pois eles são pontuais. No caso de íons multivalentes, fortes correlações posicionais entre os contraíons da camada compacta (que se repelem fortemente) e os co-íons da camada difusa (que são atraídos pelos contra-íons condensados) podem resultar em uma estrutura de camadas de cargas alternadas ao redor da placa, que claramente está em desacordo com as teorias tradicionais citadas acima, bem como com as predições do modelo de Poisson-Boltzmann. Esses casos, que requerem uso de teorias que incorporem correlações além de campo médio, não serão tratados nesse trabalho.

Uma outra teoria que descreve as interações do sistema é a de Debye-Hückel (DH), que trata de uma linearização da equação de PB, onde a densidade de cargas livres são obtidas a

partir da estatística de Boltzmann e, em seguida, linearizada. Devido a presença do campo elétrico da placa, os íons tendem a originar uma blindagem eletrostática, fazendo com que o campo elétrico decaia rapidamente na região entre as placas. Embora menos precisa que a teoria de PB, o modelo de DH é bastante útil por levar à interações efetivas cuja forma analítica pode ser determinada exatamente[6]. Em geral, os parâmetros da teoria linear como carga superficial e comprimento de blindagem, podem ser normalizados de forma a incorporar os efeitos não lineares, os quais em geral estão limitados às regiões entre as placas, onde o potencial é grande devido à alta concentração de contra-íons presentes na vizinhança das placas.

Neste trabalho, utilizaremos a teoria de PB, considerando íons monovalentes e muito diluídos no meio. Como o sistema analisado está submetido a equação de PB, deve-se obter uma curva suave porém com uma taxa de variação alta para o campo elétrico próximo às placas, embora na região entre as placas o campo seja predominantemente nulo (pelo fato do mesmo decair rapidamente devido a blindagem causadas pelos íons). Para analisar o sistema proposto, primeiro trataremos de todo embasamento teórico necessário para a eletrostática do mesmo, onde também serão abordadas técnicas matemáticas para efetuar os cálculos necessários para obter de formas distintas a solução do potencial e distribuições iônicas do sistema.

Uma das maneiras de se resolver equações diferenciais é pelo método da função de Green, que é capaz de incorporar naturalmente e explicitamente as condições de contorno do problema, devido a sua construção, fazendo assim com que os métodos numéricos sejam mais facilmente implementados.

Independentemente do modelo adotado para descrever a estrutura iônica e a interação entre as placas, modelos de equilíbrio requerem que o sistema atinja neutralidade em uma região suficientemente afastada das placas. Caso contrário, haverá um campo elétrico finito que se estende por todo espaço, levando à uma divergência das interações eletrostáticas. Como ilustração, todos os modelos citados acima assumem (implícita ou explicitamente) a neutralidade de carga na região entre as placas (o que garante que o campo estará confinado nessa região).

Podemos classificar dois tipos de sistemas: canônicos e grande-canônicos. Em sistemas canônicos, todas as cargas presentes no sistema provém da dissociação de componentes

neutras previamente introduzidas no sistema (em geral, superfícies com grupos ionizáveis e moléculas ionizáveis, geralmente denominadas nesse contexto pelo termo “sal”). Assim, a carga do sistema será neutra por construção, pois para cada cátion dissolvido o sistema irá conter o ânion correspondente, também dissolvido. Sistemas grande-canônicos, por outro lado, são caracterizados pelo equilíbrio do sistema com um reservatório de partículas. Nesse caso, partículas podem fluir livremente do sistema para o reservatório e vice-versa, até que um equilíbrio químico (determinado pela igualdade dos potenciais químicos no sistema e no reservatório) seja estabelecido[6]. Fisicamente, esse fluxo de partículas ocorre por meio de uma membrana permeável que permite o fluxo de partículas na interface sistema/reservatório. O equilíbrio resultante desse processo é denominado equilíbrio osmótico. Essa condição é característica de muitos sistemas físicos, e de extrema relevância em processos químicos e biológicos. Esse sistema necessariamente se estende ao infinito (região entre as placas acrescido do reservatório). Nesse caso, a neutralidade de carga não é garantida *à priori*, e deve ser *imposta* de alguma maneira. Neste trabalho iremos impor a condição de eletroneutralidade sobre o sistema por meio de condições de contorno sobre o potencial elétrico.

A limitação de que o campo elétrico deve se anular no infinito em sistemas iônicos em contato com um reservatório pode ser garantido de duas formas. Em uma delas, considera-se explicitamente a presença do reservatório, e o equilíbrio osmótico na interface que separa o sistema do reservatório, como pode ser observado na figura (1.2). O potencial eletrostático é determinado usando-se a condição de que o campo elétrico se anula no infinito. Esse modelo é bastante realista, pois garante a neutralidade de carga *global*, mas permite a quebra de neutralidade *local* no sistema[6]. No caso que estamos tratando, a região entre as placas pode não ser nula (violação da eletroneutralidade local), contanto que o sistema como um todo (região entre as placas acrescido do reservatório) tenha carga líquida nula. Essa abordagem tem em geral um custo computacional elevado, e pode ser impraticável computacionalmente, dependendo do modelo em questão.

Uma segunda abordagem, usualmente adotada para representar equilíbrio osmótico em membranas, é aquela no qual o reservatório é tratado de forma implícita[6], como pode ser observado na figura (1.2). Nesse caso, considera-se apenas as distribuições de equilíbrio no sistema de interesse, considerando que este está em equilíbrio com um reservatório de partículas na região além de sua fronteira. No caso em questão, considera-se apenas o

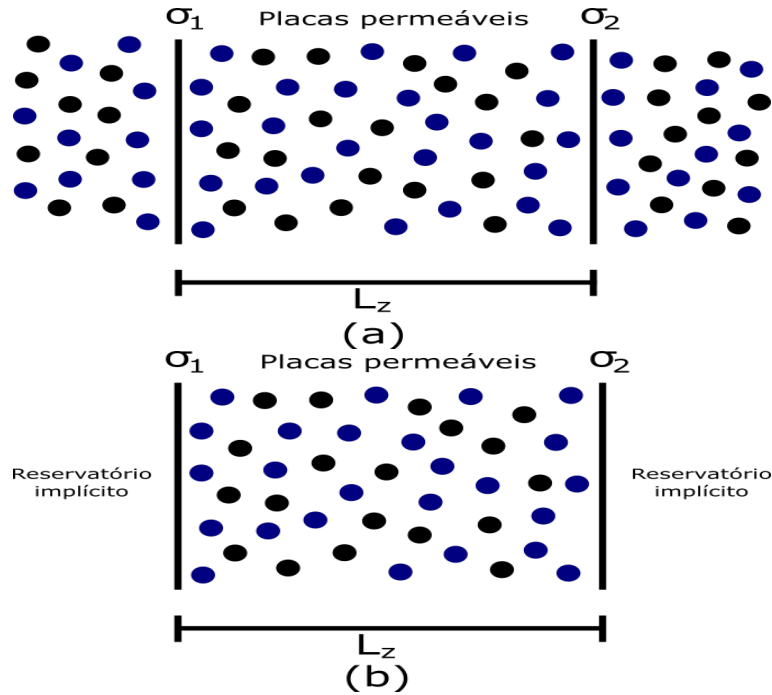


Figura 1.2 – Modelo grande-canônico com reservatório explícito, figura (a), e com reservatório implícito, figura (b)

equilíbrio na região entre as placas, estando a região fora dessa fronteira ocupada por um reservatório inerte. Assim, a condição de que o campo se anula no infinito equivale à imposição de que o campo deve se anular na região além da fronteira do sistema. Para que isso ocorra, é necessário que a carga líquida do sistema confinado seja nula. Matematicamente, essa condição é imposta através de um multiplicador de Lagrange associado à condição de equilíbrio (minimização do grande potencial termodinâmico), que deve então ser determinado de forma a satisfazer neutralidade local[10] (isto é, na região confinada que define nosso sistema). Essa condição implica, como mostrado nesse trabalho, que as concentrações iônicas devem sofrer um salto descontínuo na fronteira sistema/reservatório. Fisicamente, essa descontinuidade na densidade local de carga implica em uma diferença de potencial abrupta na interface, gerando um campo infinito nessa região. Essa diferença de potencial é conhecida na literatura como potencial de Donnan[6]. Conforme mostramos no Apêndice I, esse potencial corresponde ao multiplicador de Lagrange que matematicamente garante a condição de neutralidade de carga local. A interpretação física associada é a de que o reservatório deve produzir um campo elétrico na interface para impedir o fluxo natural de partículas (imposta unicamente pelo equilíbrio osmótico), de modo a suprir sempre a quantidade necessária de cargas para garantir o sistema neutro. Outra interpretação equivalente consiste em considerar que o campo elétrico na interface deve contra-balancear o

campo que estaria “vazando” o sistema para o reservatório, garantindo assim que o campo no reservatório permaneça nulo.

Nesse trabalho, vamos considerar uma abordagem alternativa ao modelo tradicional esboçado acima. Ao invés de impor campo nulo no reservatório através de um multiplicador na condição de Euler-Lagrange, vamos usar técnicas tradicionais de eletrostática para modificar a interação Coulombiana na região entre as placas, de forma que essa incorpore naturalmente a condição de campo nulo na interface. Matematicamente, isso pode ser feito através do método da função de Green que leva em conta as condições de contorno de um sistema finito. Nesse contexto, o potencial coulombiano usual pode ser interpretado como uma função de Green particular: aquela que garante que o campo de uma carga puntual se anule no infinito. Adotando esse ponto de vista, podemos considerar a condição usual de equilíbrio osmótico na interface, tendo em mente que o potencial coulombiano é modificado para levar naturalmente em conta as condições de contorno na fronteira (interface). Fisicamente, essa abordagem é equivalente àquela na eletrostática de meios condutores, onde a condição de campo nulo no interior do condutor pode ser imposta de duas formas equivalentes. Na primeira delas, cargas são induzidas na superfície do condutor para blindar qualquer campo externo que possa “vazar” ao seu interior. Em uma segunda interpretação, cargas-imagem são induzidas no interior do condutor, de modo a contra-balancear os campos gerados por cargas externas ao condutor. Nesse sentido, a metodologia proposta neste trabalho equivale a modelar a região do reservatório como condutores infinitos localizados além das placas.

O objetivo principal será então comparar os resultados obtidos nas duas abordagens delineadas acima. Em particular, vamos analisar de que forma esses modelos distintos (Donnan e método de Green) influenciam a estrutura do eletrólito na região entre as placas, bem como a interação efetiva (induzida pelo eletrólito) entre elas. Note que ambos modelos representam o mesmo sistema físico. A diferença fundamental entre eles está na forma como o campo é blindado no reservatório: no primeiro deles, o reservatório produz um campo elétrico na interface de forma a suprir uma quantidade específica de íons ao sistema que garanta neutralidade de carga local na região entre as placas. No segundo modelo, cargas são induzidas na região entre as placas para garantir a blindagem do campo além dessa região, de modo que o sistema confinado não necessariamente terá carga líquida nula. Mostraremos que essas duas abordagens resultam em resultados essencialmente distintos,

o que mostra a necessidade de se ter uma noção clara dos mecanismos físicos que controlam a blindagem eletrostática em situações práticas.

O restante da presente monografia é estruturado da seguinte forma: no Capítulo 2, fazemos uma revisão bibliográfica do formalismo geral para solução de problemas de valor de contorno em eletrostática, enfatizando as principais condições de contorno impostas nesses sistemas, bem como os métodos usuais para obter soluções formais desses problemas. No capítulo 3, abordamos o cálculo do potencial eletrostático e da estrutura iônica entre placas paralelas, portanto distribuições de cargas superficiais arbitrarias e analisamos o limite assintótico para o caso linear. No capítulo 4, apresentamos métodos numéricos para a obtenção do potencial eletrostático por meio de equações integrais. No capítulo 5, mostramos os resultados que obtemos com a abordagem feita nos capítulos anteriores e a interpretação física que se pode relacionar com os mesmos. No apêndice I, é feito os cálculos para a obtenção do grande potencial termodinâmico, enquanto no apêndice II é utilizados os resultados do apêndice I para o cálculo do grande potencial termodinâmico para o caso linear feito no capítulo 3. Por fim, no apêndice III, é apresentado os programas feitos pelo método das equações integrais para o cálculo do campo elétrico (e, conseqüentemente, do potencial eletrostático) feitos no capítulo 4.

2 Problemas de Valor de Contorno em Eletrostática

2.1 Introdução

Em problemas de eletrostática, estamos interessados em obter o campo elétrico de um sistema, pois com ele é possível calcular a força elétrica, a energia do sistema, bem como muitas de suas propriedades termodinâmicas e de equilíbrio. Porém o cálculo direto do campo eletrostático é uma tarefa trabalhosa, pelo fato do campo ser um vetor e, conseqüentemente, possuir direção e sentido. Em situações práticas, torna-se portanto necessário o cálculo das três componentes espaciais dessa gradeza. Para contornar este problema, calcula-se o potencial eletrostático, que tem uma relação muito simples com o campo elétrico ($\vec{E} = -\vec{\nabla}\psi$) e é uma entidade escalar.

Além disso, o cálculo do campo elétrico é feito por meio de equações integrais (por meio, *e. g.*, da aplicação da Lei de Gauss. Para sistemas que possuem simetria e com densidade de carga homogênea o cálculo do campo por meio da lei de Gauss é simples, como em esferas, placas ou cilindros com densidade de carga homogênea. Porém para sistemas mais gerais onde a distribuição de cargas é inhomogênea, é necessário o uso de outras ferramentas.), enquanto o cálculo do potencial elétrico ψ é feito por meio de equações diferenciais, em particular, por meio da seguinte equação de Poisson[11]:

$$\nabla^2\psi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0}, \quad (2.1)$$

onde ρ é a densidade de carga local, sendo ε_0 a constante dielétrica do meio.

Sendo uma equação diferencial parcial de segunda ordem, é possível obter infinitas soluções diferidas por pelo menos uma constante. Pode-se obter uma solução única da equação impondo condições sobre o problema na interface do sistema, denominadas “condições de contorno” (onde é fixado o valor da função e de sua derivada em toda a fronteira do sistema) ou “condições iniciais” (onde é fixada o valor da função e de sua derivada em apenas uma das fronteiras do sistema). Para o caso de uma Equação Diferencial Parcial (EDP) de segunda ordem, há três tipos de condições de contorno, as condições de Neumann, Dirichlet

e Cauchy.

O potencial eletrostático pode ser encontrado por meio do método de separação de variáveis, funções de Green (usado em equações não homogêneas), carga-imagem, entre outros. O método usado no trabalho será o das funções de Green que consiste em achar uma função $G(\vec{r}, \vec{r}')$ que será a solução da equação em forma de integrais a serem calculadas.

2.2 Problemas de Valor de Contorno – classificação e propriedades gerais

Para obter-se a solução de um problema específico, é necessário impor condições sobre um sistema. Em uma corda vibrante, por exemplo, temos a condição de que suas extremidades são fixas. Conhecendo a posição e a velocidade inicial da corda, é possível usar essa condição para achar uma única solução ao resolver o problema.

Porém em outros casos pode ser mais interessante fixar apenas o valor da função ou o valor da derivada da função[12]. Em uma esfera condutora carregada, por exemplo, temos que o campo elétrico vai a zero no infinito, há uma descontinuidade do campo na superfície da esfera e o campo é nulo dentro da esfera.

Existem três tipos de condições de contorno que podemos impor sobre o sistema, sendo elas:

1. **Condição de Neumann:** Quando é conhecido o valor da derivada da função no contorno;
2. **Condição de Dirichlet:** Quando é conhecido o valor da função no contorno;
3. **Condição de Cauchy:** Quando é conhecido tanto o valor da função quanto o valor da derivada da função no contorno.

2.3 As equações de Poisson e Laplace

Para o problema eletrostático, é trabalhado uma equação diferencial que se origina da seguinte equação de Maxwell (Lei de Gauss):

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0}$$

Substituindo $\vec{E} = -\vec{\nabla}\psi$, temos a equação (2.1) que é denominada equação de Poisson. No caso de uma região livre de cargas, temos que $\rho = 0$, e a equação de Poisson se transforma na equação de Laplace:

$$\nabla^2\psi = 0$$

Note que, no caso geral, as soluções da equação de Laplace podem ser somadas à uma solução particular da equação de Poisson, Eq. (2.1), sem alterar a igualdade. Logo, ambas equações possuem infinitas soluções que se diferem por constantes, necessitando de alguma condição de contorno para obter uma solução única.

2.4 As integrais de Green

Para a dedução das integrais de Green será utilizado o resultado do cálculo de $\vec{\nabla} \cdot (\psi \vec{\nabla} \phi)$, logo, temos:

$$\vec{\nabla} \cdot (\psi \vec{\nabla} \phi) = \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} \hat{e}_i \cdot \left(\psi \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \hat{e}_j \right) = \sum_{i,j=1}^3 \left[\frac{\partial \psi}{\partial x_i} \hat{e}_i \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \hat{e}_j + \psi \frac{\partial}{\partial x_i} \hat{e}_i \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \hat{e}_j \right]$$

onde \hat{e}_i é a componente i do versor $\hat{e} = \vec{r}/r$, sendo \vec{r} o vetor posição. Fazendo o produto entre os versores \hat{e}_i e \hat{e}_j , temos:

$$\sum_{i,j=1}^3 \left[\frac{\partial \psi}{\partial x_i} \frac{\partial \phi}{\partial x_j} + \psi \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right] \delta_{ij}$$

Onde δ_{ij} é a função delta de Kronecker cujos valores são:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases}$$

Portanto:

$$\vec{\nabla} \cdot (\psi \vec{\nabla} \phi) = \vec{\nabla} \psi \cdot \vec{\nabla} \phi + \psi \nabla^2 \phi \quad (2.2)$$

Por meio da identidade vetorial (2.2), pode-se retirar propriedades importantes ao integrar ambos lados da equação:

$$\int_V (\vec{\nabla} \cdot (\psi \vec{\nabla} \phi)) dV = \int_V (\vec{\nabla} \psi \cdot \vec{\nabla} \phi + \psi \nabla^2 \phi) dV$$

Usando o teorema do divergente na integral do lado esquerdo, temos:

$$\oint_{\partial V} (\psi \vec{\nabla} \phi) \cdot d\vec{S} = \int_V (\vec{\nabla} \psi \cdot \vec{\nabla} \phi + \psi \nabla^2 \phi) dV, \quad (2.3)$$

onde ∂V é o contorno do volume V e $d\vec{S}$ é um elemento de superfície orientado.

A equação (2.3) é denominada “Primeira identidade de Green”. Pode-se deduzir a segunda identidade de Green a partir da primeira subtraindo a equação (2.3) por ela mesma com a troca de ψ por ϕ e de ϕ por ψ ($\phi \leftrightarrow \psi$) da seguinte forma:

$$\oint_{\partial V} (\psi \vec{\nabla} \phi) \cdot d\vec{S} - \oint_{\partial V} (\phi \vec{\nabla} \psi) \cdot d\vec{S} = \int_V (\vec{\nabla} \psi \cdot \vec{\nabla} \phi + \psi \nabla^2 \phi) dV - \int_V (\vec{\nabla} \phi \cdot \vec{\nabla} \psi + \phi \nabla^2 \psi) dV,$$

$$\oint_{\partial V} (\psi \vec{\nabla} \phi - \phi \vec{\nabla} \psi) \cdot d\vec{S} = \int_V (\psi \nabla^2 \phi - \phi \nabla^2 \psi) dV \quad (2.4)$$

A equação (2.4) é denominada “Segunda identidade de Green”.

2.5 O método das funções de Green

A função de Green é um função que possui algumas propriedades importantes[13]. Dentre elas, temos que:

$$\nabla^2 G(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.5)$$

A equação (2.5) também é válida se substituirmos o operador laplaciano por qualquer operador linear do tipo Sturm-Liouville[13], porém a discussão à seguir será restrita ao operador laplaciano. Qualquer equação diferencial que utiliza operadores lineares, em especial a de Poisson, pode ser resolvida pelo método das funções de Green utilizando a propriedade citada. Considere a seguinte equação:

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) = F(\vec{r}) \quad (2.6)$$

Multiplicando ambos lados de (2.5) por $F(\vec{r}')$ e integrando em \vec{r}' , temos:

$$\int_{V'} (\nabla^2 G(\vec{r}, \vec{r}') F(\vec{r}')) d^3 r' = \int_{V'} (\delta(\vec{r} - \vec{r}') F(\vec{r}')) d^3 r',$$

ou seja,

$$\int_{V'} (\nabla^2 G(\vec{r}, \vec{r}') F(\vec{r}')) d^3 r' = F(\vec{r}).$$

Usando (2.6), temos:

$$\int_{V'} (\nabla^2 G(\vec{r}, \vec{r}') F(\vec{r}')) d^3 r' = \nabla^2 \psi(\vec{r}).$$

Como o operador Laplaciano atua na variável \vec{r} e a integral atua em \vec{r}' , pode-se comutar as operações de diferenciação e integração, resultando em:

$$\nabla^2 \int_{V'} (G(\vec{r}, \vec{r}') F(\vec{r}')) d^3 r' = \nabla^2 \psi(\vec{r}). \quad (2.7)$$

Associando ambos lados de (2.7), temos que:

$$\psi(\vec{r}) = \int_{V'} (G(\vec{r}, \vec{r}') F(\vec{r}')) d^3 r' + \Phi(\vec{r}),$$

onde $\Phi(\vec{r})$ é uma função arbitrária que satisfaz $\nabla^2 \Phi = 0$ em V . A função $\Phi(\vec{r})$ pode ser escolhida de tal forma que satisfaça as condições de contorno de um sistema em particular (sejam as de Neumann, Dirichlet ou Cauchy). Porém, este resultado não contém informações diretas sobre as condições de contorno do sistema apenas indiretas em Φ . Logo pode-se obter outra forma para a função de Green ao considerar explicitamente as condições de contorno.

Usando a equação (2.4) e substituindo ϕ por $G(\vec{r}, \vec{r}')$, temos:

$$\oint_{\partial V'} (\psi(\vec{r}') \vec{\nabla} G(\vec{r}, \vec{r}') - G(\vec{r}, \vec{r}') \vec{\nabla} \psi(\vec{r}')) \cdot d\vec{S}' = \int_{V'} (\psi(\vec{r}') \nabla^2 G(\vec{r}, \vec{r}') - G(\vec{r}, \vec{r}') \nabla^2 \psi(\vec{r}')) dV'.$$

Aplicando agora a identidade (2.5), resulta:

$$\int_{V'} (\psi(\vec{r}') \delta(\vec{r} - \vec{r}') - G(\vec{r}, \vec{r}') \nabla^2 \psi(\vec{r}')) dV' = \oint_{\partial V'} (\psi(\vec{r}') \vec{\nabla} G(\vec{r}, \vec{r}') - G(\vec{r}, \vec{r}') \vec{\nabla} \psi(\vec{r}')) \cdot d\vec{S}',$$

E, portanto:

$$\psi(\vec{r}) = \int_{V'} (G(\vec{r}, \vec{r}') \nabla^2 \psi(\vec{r}')) dV' + \oint_{\partial V'} (\psi(\vec{r}') \vec{\nabla} G(\vec{r}, \vec{r}') - G(\vec{r}, \vec{r}') \vec{\nabla} \psi(\vec{r}')) \cdot d\vec{S}'$$

Note que a integral volumétrica é uma convolução da função de Green com a parte direita da equação (2.6), e a integral de superfície engloba as condições de contorno do sistema:

$$\psi(\vec{r}) = \int_{V'} (G(\vec{r}, \vec{r}') F(\vec{r}')) dV' + \oint_{\partial V'} (\psi(\vec{r}') \vec{\nabla} G(\vec{r}, \vec{r}') - G(\vec{r}, \vec{r}') \vec{\nabla} \psi(\vec{r}')) \cdot d\vec{S}' \quad (2.8)$$

Logo, o método das funções de Green se baseia em resolver a equação diferencial associada substituindo a função desejada ψ pela função de Green e o termo independente pela função delta, ou seja, resolver a equação (2.6) ao invés da equação (2.5). Logo, o método não pode ser utilizado para a resolução de equações homogêneas. Após encontrar a função de Green, basta aplicar a equação (2.8) para achar a solução do problema de valor de contorno.

Se as condições sobre ψ forem condições de Neumann, pode-se assumir que o gradiente da função de Green normal à superfície é nulo a fim de facilitar os cálculos. Impondo essa condição sobre a função de Green, a equação (2.8) fica mais simples, pois um termo da integral de superfície é nulo, resultando em:

$$\psi(\vec{r}) = \int_{V'} (G(\vec{r}, \vec{r}') F(\vec{r}')) dV' - \oint_{\partial V'} G(\vec{r}, \vec{r}') \vec{\nabla} \psi(\vec{r}') \cdot d\vec{S}'$$

Já se as condições forem de Dirichlet, pode-se assumir que a função de Green é nula na superfície, o que transforma a equação (2.8) em:

$$\psi(\vec{r}) = \int_{V'} (G(\vec{r}, \vec{r}') F(\vec{r}')) dV' + \oint_{\partial V'} \psi(\vec{r}') \vec{\nabla} G(\vec{r}, \vec{r}') \cdot d\vec{S}'$$

2.6 O método da carga-imagem

Outro método para obter a solução de um problema eletrostático de um sistema é o método da carga-imagem, que utiliza o princípio da unicidade das soluções, garantindo assim que a solução obtida é a procurada. Este método é frequentemente utilizado para obter-se a solução no caso de superfícies condutoras próximas a alguma carga puntual, a qual induz cargas superficiais, de difícil cálculo, no condutor. O princípio da unicidade das soluções pode ser obtido a partir da seguinte hipótese:

Seja ϕ_1 e ϕ_2 soluções da equação de Poisson (2.1) obedecendo as mesmas condições de contorno. Para identificar se ambas soluções são iguais, basta analisar a função $\Phi \equiv \phi_1 - \phi_2$, que também satisfaz a equação de Poisson, visto que esta é uma equação homogênea. Aplicando a primeira identidade de Green (2.3) com $\phi = \psi = \Phi$, temos:

$$\oint_{\partial V} (\Phi \vec{\nabla} \Phi) \cdot d\vec{S} = \int_V (\vec{\nabla} \Phi \cdot \vec{\nabla} \Phi + \Phi \nabla^2 \Phi) dV$$

Como $\nabla^2 \Phi = 0$ por hipótese, resulta:

$$\oint_{\partial V} (\Phi \vec{\nabla} \Phi) \cdot d\vec{S} = \int_V (\vec{\nabla} \Phi \cdot \vec{\nabla} \Phi) dV$$

Como ϕ_1 e ϕ_2 satisfazem as mesmas condições de contorno, temos que $\oint_{\partial V} (\Phi \vec{\nabla} \Phi) \cdot d\vec{S} = 0$ para quaisquer tipos de condição de contorno impostas na fronteira. Logo:

$$\int_V (|\nabla \Phi|^2) dV = 0$$

Que é verdade para qualquer volume se, e somente se, $|\nabla \Phi|^2 = 0$. Portanto,

$$\vec{\nabla} \phi_1 = \vec{\nabla} \phi_2. \quad (2.9)$$

Portanto, ϕ_1 e ϕ_2 diferem por uma constante arbitrária, irrelevante no cálculo do potencial eletrostático. Com a equação (2.9), ao encontrar um potencial eletrostático qualquer que satisfaça as condições de contorno de um sistema, foi encontrada sua única solução.

Pode-se considerar¹, para um exemplo de aplicação do método, o caso de uma carga puntual q a uma distância a de uma esfera condutora de raio R aterrada, ou seja, o potencial

¹ Exemplo baseado no livro *Eletrodinâmica*, David J. Griffiths, 3ª edição, cap. 3, pag. 88, exemplo 3.2.

na superfície da esfera é nulo. Deseja-se obter a solução para $r > R$. Sendo $a > R$, temos as seguintes condições de Dirichlet:

$$\psi(r = R) = 0 \quad (2.10a)$$

$$\psi(r \rightarrow \infty) = 0. \quad (2.10b)$$

Para a aplicação do método, considere um eixo que passa pela carga puntual e o centro da esfera. Considere também que a carga puntual esteja no eixo z do espaço, assim como o centro da esfera. Toda carga induzida pela esfera será substituída por uma única carga-imagem q' posicionada fora do local onde quer se obter a solução, ou seja, a posição b da carga-imagem é tal que $b < R$. O potencial eletrostático desse novo sistema é dado por:

$$\psi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{q}{\sqrt{(r \cos(\theta) - a)^2 + r^2 \sin^2(\theta)}} + \frac{q'}{\sqrt{(r \cos(\theta) - b)^2 + r^2 \sin^2(\theta)}} \right), \quad (2.11)$$

Onde o primeiro termo é o potencial produzido pela carga q , sendo o segundo termo a contribuição da carga imagem q' induzida no interior da esfera. Basta agora achar $q' = wq$ e $b < R$ que satisfaçam às condições de contorno do problema. Segue da primeira condição que $\psi(r = R) = 0$, que ocorre se, e somente se:

$$\frac{q}{\sqrt{(R \cos(\theta) - a)^2 + R^2 \sin^2(\theta)}} = \frac{-wq}{\sqrt{(R \cos(\theta) - b)^2 + R^2 \sin^2(\theta)}},$$

ou seja:

$$\sqrt{(R \cos(\theta) - b)^2 + R^2 \sin^2(\theta)} = -w \sqrt{(R \cos(\theta) - a)^2 + R^2 \sin^2(\theta)},$$

$$\sqrt{R^2 - 2Rb \cos(\theta) + b^2} = -w \sqrt{R^2 - 2Ra \cos(\theta) + a^2}.$$

Elevando ambos lados ao quadrado, obtemos:

$$(R^2 - 2Rb \cos(\theta) + b^2) = w^2 (R^2 - 2Ra \cos(\theta) + a^2),$$

da onde resulta:

$$(b - R \cos(\theta))^2 = w^2 (R^2 - 2Ra \cos(\theta) + a^2) - R^2 (1 - \cos^2(\theta)) \quad (2.12)$$

Como a equação (2.12) é válida para todo θ , assumimos valores particulares de θ :

Para $\theta = 0$:

$$(b - R)^2 = w^2 (R - a)^2 \quad (2.13)$$

Para $\theta = \frac{\pi}{2}$:

$$b^2 = w^2 a^2 + R^2 (w^2 - 1)$$

$$b = \sqrt{w^2 (a^2 + R^2) - R^2} \quad (2.14)$$

Para $\theta = \pi$:

$$(b + R)^2 = w^2 (R + a)^2 \quad (2.15)$$

As relações acima fornecem equações algébricas que permitem o cálculo das variáveis desconhecidas b e w . Fazendo (2.15) - (2.13) e usando (2.14), temos:

$$4R\sqrt{w^2 (a^2 + R^2) - R^2} = 4w^2 Ra,$$

$$w^4 a^2 - w^2 (a^2 + R^2) + R^2 = 0,$$

$$w^2 = \frac{a^2 + R^2 \pm \sqrt{a^4 + 2a^2 R^2 + R^4 - 4R^2 a^2}}{2a^2},$$

$$w^2 = \frac{a^2 + R^2 \pm (a^2 - R^2)}{2a^2}.$$

Portanto,

$$w = \pm \sqrt{\frac{a^2 + R^2 \pm (a^2 - R^2)}{2a^2}}$$

Como a carga q' deve ter sinal oposto de q , por ter sido induzida, descarta-se as soluções positivas de w . Logo:

$$w = -1 \quad (2.16)$$

ou

$$w = \sqrt{\frac{a^2 + R^2 - a^2 + R^2}{2a^2}}$$

$$w = -\frac{R}{a} \quad (2.17)$$

Sabendo que a carga-imagem não pode estar fora da esfera, descarta-se a solução (2.16), pois se $w = -1$, $b = a$. Portanto temos que $w = -\frac{R}{a}$

Então, substituindo (2.17) em (2.12), temos:

$$(b - R \cos(\theta))^2 = \left(\frac{-R}{a}\right)^2 (R^2 - 2Ra \cos(\theta) + a^2) - R^2 (1 - \cos^2(\theta))$$

$$(b - R \cos(\theta))^2 = \frac{R^4}{a^2} - 2\frac{R^3}{a} \cos(\theta) + R^2 - R^2 + R^2 \cos^2(\theta)$$

$$(b - R \cos(\theta))^2 = \left(\frac{R^2}{a} - R \cos(\theta)\right)^2$$

$$b = \pm \left(\frac{R^2}{a} - R \cos(\theta)\right) + R \cos(\theta)$$

Como b é uma posição fixa, descartamos a solução $b = 2R \cos(\theta) - \frac{R^2}{a}$. Logo, temos:

$$b = \frac{R^2}{a} \quad (2.18)$$

Portanto, substituindo (2.18), (2.17) em (2.11), a solução do problema é dado por:

$$\psi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{q}{\sqrt{(r \cos(\theta) - a)^2 + r^2 \sin^2(\theta)}} + \frac{-Rq}{\sqrt{(ar \cos(\theta) - R^2)^2 + a^2 r^2 \sin^2(\theta)}} \right) \quad (2.19)$$

Note que a solução satisfaz as condições de contorno: $\psi(r = R) = 0$ e $\psi(r \rightarrow \infty) = 0$.

Calculando o laplaciano do potencial devido a carga imagem em coordenadas esféricas $\left(\psi_{Cim} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{-Rq}{\sqrt{(ar \cos(\theta) - R^2)^2 + a^2 r^2 \sin^2(\theta)}}\right)$, temos:

$$\nabla^2 \psi_{Cim} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2}$$

Realizando as derivadas mais internas:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi_{Cim} &= \frac{-Rq}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(-2r^2 \frac{(ar \cos(\theta) - R^2) a \cos(\theta) + a^2 r \sin^2(\theta)}{2 \left(\sqrt{(ar \cos(\theta) - R^2)^2 + a^2 r^2 \sin^2(\theta)} \right)^3} \right) + \\ &+ \frac{-Rq}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(-2 \sin(\theta) \frac{(ar \cos(\theta) - R^2) (-ar \sin(\theta)) + a^2 r^2 \sin(\theta) \cos(\theta)}{2 \left(\sqrt{(ar \cos(\theta) - R^2)^2 + a^2 r^2 \sin^2(\theta)} \right)^3} \right) \end{aligned}$$

Simplificando um pouco, temos:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi_{Cim} &= \frac{Rq}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{-R^2 r^2 a \cos(\theta) + a^2 r^3}{\left(\sqrt{(ar \cos(\theta) - R^2)^2 + a^2 r^2 \sin^2(\theta)} \right)^3} \right) + \\ &+ \frac{Rq}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{R^2 ar \sin^2(\theta)}{\left(\sqrt{(ar \cos(\theta) - R^2)^2 + a^2 r^2 \sin^2(\theta)} \right)^3} \right) \end{aligned}$$

Realizando as derivadas, resulta:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi_{Cim} &= \frac{Rq}{4\pi\epsilon_0 r^2} \\ &\left[\frac{-2R^2 r a \cos(\theta) + 3a^2 r^2}{\left(\sqrt{(ar \cos(\theta) - R^2)^2 + a^2 r^2 \sin^2(\theta)} \right)^3} - \frac{3(-R^2 r^2 a \cos(\theta) + a^2 r^3) 2(-R^2 a \cos(\theta) + a^2 r)}{\left(\sqrt{(ar \cos(\theta) - R^2)^2 + a^2 r^2 \sin^2(\theta)} \right)^5} \right] + \\ &+ \frac{Rq}{4\pi\epsilon_0 r^2 \sin(\theta)} \frac{2R^2 ar \sin(\theta) \cos(\theta)}{\left(\sqrt{(ar \cos(\theta) - R^2)^2 + a^2 r^2 \sin^2(\theta)} \right)^3} \end{aligned}$$

$$-\frac{Rq}{4\pi\epsilon_0 r^2} \frac{3}{2} \frac{(R^2 ar \sin^2(\theta)) 2(R^2 ar \sin(\theta))}{\left(\sqrt{(ar \cos(\theta) - R^2)^2 + a^2 r^2 \sin^2(\theta)}\right)^5}$$

Simplificando e deixando ambas com o mesmo denominador, temos:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi_{Cim} &= \frac{Rq}{4\pi\epsilon_0 r^2} \frac{\left((ar \cos(\theta) - R^2)^2 + a^2 r^2 \sin^2(\theta)\right) (3a^2 r^2 - 2R^2 ra \cos(\theta))}{2 \left(\sqrt{(ar \cos(\theta) - R^2)^2 + a^2 r^2 \sin^2(\theta)}\right)^5} + \\ &+ \frac{Rq}{4\pi\epsilon_0 r^2} \frac{-3(a^2 r^3 - R^2 r^2 a \cos(\theta)) (a^2 r - R^2 a \cos(\theta))}{2 \left(\sqrt{(ar \cos(\theta) - R^2)^2 + a^2 r^2 \sin^2(\theta)}\right)^5} + \\ &+ \frac{Rq}{4\pi\epsilon_0 r^2} \frac{\left((ar \cos(\theta) - R^2)^2 + a^2 r^2 \sin^2(\theta)\right) 2R^2 ar \cos(\theta) - 3(R^2 ar \sin^2(\theta)) (R^2 ar)}{2 \left(\sqrt{(ar \cos(\theta) - R^2)^2 + a^2 r^2 \sin^2(\theta)}\right)^5} \\ \nabla^2 \psi_{Cim} &= \frac{Rq}{4\pi\epsilon_0 r^2} 3 \frac{\left((ar \cos(\theta) - R^2)^2 + a^2 r^2 \sin^2(\theta)\right) a^2 r^2}{2 \left(\sqrt{(ar \cos(\theta) - R^2)^2 + a^2 r^2 \sin^2(\theta)}\right)^5} + \\ &- \frac{Rq}{4\pi\epsilon_0 r^2} 3 \frac{(a^2 r^3 - R^2 r^2 a \cos(\theta)) (a^2 r - R^2 a \cos(\theta)) - R^4 a^2 r^2 \sin^2(\theta)}{2 \left(\sqrt{(ar \cos(\theta) - R^2)^2 + a^2 r^2 \sin^2(\theta)}\right)^5} \end{aligned}$$

Fazendo os produtos:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi_{Cim} &= \frac{Rq}{4\pi\epsilon_0 r^2} \\ &3 \frac{a^4 r^4 \cos^2(\theta) - 2R^2 a^3 r^3 \cos(\theta) + R^4 a^2 r^2 + a^4 r^4 \sin^2(\theta) - a^4 r^4 + R^2 a^3 r^3 \cos(\theta)}{2 \left(\sqrt{(ar \cos(\theta) - R^2)^2 + a^2 r^2 \sin^2(\theta)}\right)^5} + \\ &+ \frac{Rq}{4\pi\epsilon_0 r^2} 3 \frac{R^2 a^3 r^3 \cos(\theta) - R^4 a^2 r^2 \cos^2(\theta) - R^4 a^2 r^2 \sin^2(\theta)}{2 \left(\sqrt{(ar \cos(\theta) - R^2)^2 + a^2 r^2 \sin^2(\theta)}\right)^5} \end{aligned}$$

Resultando em:

$$\nabla^2 \psi_{Cim} = 0 \tag{2.20}$$

Portanto, ψ_{Cim} satisfaz a equação de Laplace ($\nabla^2\psi_{Cim} = 0$) na região de interesse ($r > R$). Isso ocorre, pois ψ_{Cim} é a função Φ da equação (2.7), uma função escolhida que garante com que ψ satisfaça as condições impostas sobre ela.

Outro exemplo seria o de uma carga puntual q localizada à uma distância a de uma placa condutora infinita no plano xy aterrada. Para obter o potencial acima da placa (onde se localiza a carga puntual), basta considerar que a carga esteja localizada no eixo z e o plano em $z = 0$. A partir disso, consideremos que toda carga induzida no condutor seja representada por uma carga imagem fora da região em que desejamos obter o potencial ($z < 0$). Com isso, o potencial elétrico pode ser expresso como:

$$\psi = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left(\frac{q}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z - a)^2}} + \frac{q'}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z + b)^2}} \right) \quad (2.21)$$

onde, $-b$ é a posição da carga imagem e $q' = wq$

Logo, aplicando a condição de que o potencial é nulo em $z = 0$, pois a placa está aterrada, temos:

$$0 = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left(\frac{q}{\sqrt{x^2 + y^2 + (0 - a)^2}} + \frac{q'}{\sqrt{x^2 + y^2 + (0 + b)^2}} \right)$$

Que é verdade se, e somente se:

$$\frac{q}{\sqrt{x^2 + y^2 + a^2}} = -\frac{q'}{\sqrt{x^2 + y^2 + b^2}}$$

Substituindo $q' = wq$, temos:

$$q\sqrt{x^2 + y^2 + b^2} = -wq\sqrt{x^2 + y^2 + a^2}$$

Elevando ambos lados da equação ao quadrado, temos:

$$q^2 (x^2 + y^2 + b^2) = w^2 q^2 (x^2 + y^2 + a^2)$$

$$q^2 [x^2 (1 - w^2) + y^2 (1 - w^2) + b^2 - a^2 w^2] = 0 \quad (2.22)$$

Como a equação (2.22) é válida para quaisquer valores de x e y , temos que:

$$1 - w^2 = 0 \rightarrow w = \pm 1$$

Como a carga-imagem q' precisa ter sinal oposto à carga q , descarta-se a solução positiva, logo:

$$w = -1$$

Agora, assumindo $x = 0$ e $y = 0$ em (2.22), temos

$$b^2 - a^2 = 0 \rightarrow b = \pm a$$

Como b deve ter o mesmo sinal de a , por construção do potencial em (2.21), temos que:

$$b = a$$

Portanto, substituindo b e $q' = wq = -q$ em (2.21), resulta:

$$\psi = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left(\frac{q}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z - a)^2}} - \frac{q}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z + a)^2}} \right) \quad (2.23)$$

Note que a carga-imagem é simétrica a carga puntual, ou seja, a distância da carga-imagem à placa é igual a distância da carga puntual à placa, porém uma se localiza acima da placa enquanto a outra se localiza abaixo da mesma e, além disso, suas cargas se diferem apenas por um sinal.

3 Potencial eletrostático induzido por um eletrólito entre placas carregadas

3.1 Introdução

Para estudar o modelo proposto (duas placas carregadas confinando um eletrólito), é necessário fazer algumas adaptações na equação de Poisson, pois precisa-se considerar a interação dos íons presentes no eletrólito com as placas e com eles mesmos. Além disso, deve-se considerar que os íons não possuem, nesse caso, uma distribuição pré-definida no espaço entre as placas. Assumindo uma condição de equilíbrio termodinâmico, os íons devem se distribuir de forma inhomogênea como resposta ao campo induzido pelas placas. Assim, os íons cuja carga seja oposta à da placa serão atraídos por ela, formando uma camada de íons carregados com sinal oposto à carga da placa. Por outro lado, íons do mesmo sinal da placa serão repelidos da vizinhança próxima às placas, tendo menor concentração em relação aos íons de carga oposta[14]. A estrutura iônica assim formada na região carregada próxima à placa (conhecida na literatura como *double layer*, ou “camada dupla”), resulta em uma blindagem no campo elétrico proveniente das placas.

As adaptações necessárias para este modelo são obtidas a partir da física estatística de Boltzmann (que será a responsável por inserir a distribuição de carga dos íons do eletrólito) aplicada na equação de Poisson, originando a equação de Poisson-Boltzmann, que é uma equação de campo médio que retrata o modelo de uma maneira muito boa (sob diversas condições), porém sua solução analítica só é possível para casos bem específicos, como o limite linear que será tratado mais a frente. Tal equação tem caráter de campo médio, ou seja, cada íon é influenciado por um campo eletrostático médio em sua posição, sendo desprezadas as flutuações estatísticas ao redor da média. Em casos de íons em meio aquoso à temperatura ambiente, as flutuações decorrentes entre íons vizinhos podem ser desprezadas quando esses são monovalentes, que será o caso a ser estudado.

3.2 Distribuições de Equilíbrio e a Equação de Poisson-Boltzmann

A equação de Poisson-Boltzmann (PB) é obtida a partir da equação de Poisson e da distribuição de Boltzmann, assumindo que a mesma representa a distribuição de equilíbrio termodinâmico do sistema. Partindo-se da ideia de escrever a concentração de íons (em uma dada posição) por meio da distribuição de Boltzmann, obtemos:

$$c_i = c_{i,\infty} e^{-\beta E_i} \quad (3.1)$$

onde c_i é a concentração do íon i , $c_{i,\infty}$ é a concentração assintótica do íon de componente i (assumindo-se que a energia média se anula nesse limite), E_i é a energia de interação (i. e., energia potencial) média sobre o íon de componente i , $\beta \equiv 1/k_B T$ é o inverso da energia térmica, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin.

Note que quando a energia E_i devido às interações e campos externos é muito maior que a energia térmica, $E_i \gg k_B T$, as distribuições acima tendem a se concentrar majoritariamente em estados de menor energia E_i , já que o argumento da função exponencial terá grandes valores em módulo. No limite de temperaturas nulas (ausência de energia cinética), isso equivale ao equilíbrio no estado fundamental. No limite oposto de altas temperaturas $k_B T \gg E_i$, o fator de Boltzmann tende a produzir distribuições mais uniformes sobre todos os níveis de energia, já que $e^{-\beta E_i} \approx 1$. Isso reflete o favorecimento das contribuições entrópicas nesse limite, que atuam no sentido de tornar mais uniforme a probabilidade de encontrar o sistema em diferentes estados de energia. O parâmetro que controla esse balanço entre contribuições energéticas e entrópicas é a temperatura T , que é fixada pelo equilíbrio térmico com um reservatório de temperatura conhecida.

Podemos escrever a energia de interação da seguinte maneira:

$$E = -\langle W \rangle = -\left\langle \int \vec{F} \cdot d\vec{r} \right\rangle = -\left\langle \int z_i q \vec{E} \cdot d\vec{r} \right\rangle = -z_i q \int -\vec{\nabla} \psi \cdot d\vec{r} = z_i q \psi$$

onde q é a carga elementar, $\langle \cdot \rangle$ denota uma média de ensemble, e z_i é a valência do íon de componente i em uma dada posição do espaço. Podemos então identificar o fator E como o trabalho da força média necessária para trazer uma partícula de componente i até uma dada posição no espaço. Por esse motivo, essa energia de interação é também conhecida como

potencial de força média. Na relação acima, ψ representa o potencial eletrostático médio em uma dada posição do espaço, o qual é definido a menos de uma constante arbitrária.

Substituindo em (3.1), temos:

$$c_i(\vec{r}) = c_{i\infty} e^{\frac{-z_i q \psi(\vec{r})}{k_B T}}$$

Por outro lado, o potencial eletrostático médio $\psi(\vec{r})$ quando um íon de componente i é inserido em uma posição \vec{r} é dado por

$$\psi(\vec{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon} \left(\int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \sum_j z_j q \int \frac{\rho_{ij}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \right) \quad (3.2)$$

onde $\rho(\vec{r}')$ representa a distribuição de cargas fixas no sistema, e $\rho_{ij}(\vec{r}, \vec{r}')$ é a distribuição de íons do tipo j em uma posição \vec{r}' , dado que existe um íon de componente i fixo na posição \vec{r} . Essa probabilidade condicional pode ser escrita na forma $\rho_{ij}(\vec{r}, \vec{r}') = c_i(\vec{r}) g_{ij}(\vec{r}, \vec{r}')$, onde $g_{ij}(\vec{r}, \vec{r}')$ é a chamada função de correlação de pares, e mede a probabilidade de encontrar um íon do tipo j em uma posição \vec{r}' devido à presença de um íon de componente i em \vec{r} . Se as partículas interagem fortemente, a função de correlação será fortemente inhomogênea na região em que \vec{r} e \vec{r}' são próximos, e se aproxima de 1 quando a separação entre elas é larga. Se as partículas são fracamente correlacionadas, $g_{ij}(\vec{r}, \vec{r}') \approx 1$ em todo espaço. A aproximação de campo médio consiste em considerar ausência de correlações entre todas as partículas, ou seja $g_{ij}(\vec{r}, \vec{r}') = 1$ em todo espaço. Usando a aproximação de campo médio, o potencial médio passa a ser:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon} \left(\int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \sum_j z_j q \int \frac{c_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \right) \quad (3.3)$$

Escrevendo a densidade de cargas do eletrólito, temos:

$$\sum_j z_j q c_j = \sum_j \left[z_j q c_{j,\infty} e^{\frac{-z_j q \psi}{k_B T}} \right] \quad (3.4)$$

Substituindo (3.4) em (3.3) e tomando o Laplaciano em ambos os lados, resulta:

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) = -\frac{1}{\varepsilon} \left[q\rho(\vec{r}) + \sum_i z_i q c_{i,\infty} e^{\frac{-z_i q \psi(\vec{r})}{k_B T}} \right]. \quad (3.5)$$

Esta equação (3.5) é denominada “Equação de Poisson-Boltzmann”, uma EDP não linear que, em geral, não admite soluções exatas.

3.3 Método da Função de Green e a solução formal para o potencial eletrostático

O cálculo da solução numérica para a equação (3.5) pode ser facilitado, em geral, por meio de uma implementação numérica que consiste em transformar a equação diferencial de segunda ordem em duas equações integrais. Porém, esse tipo de abordagem pode acabar dificultando a implementação das condições de contorno do sistema, como o valor do campo elétrico na região das placas (nulo em caso de condutores), o campo se anula no infinito (caso de sistemas abertos), o potencial elétrico ser nulo na região das placas (condutor aterrado), entre outros. Uma maneira de contornar esse problema seria a incorporação das condições de contorno nas equações integrais de forma explícita, o que ocorre no método das funções de Green.

Pode-se então resolver o problema de maneira mais geral, utilizando-se o método das funções de Green para obter-se o potencial elétrico do sistema.

De acordo com a equação (2.8), temos que:

$$\psi_0(\vec{r}) = \int_{V'} G(\vec{r}, \vec{r}') f(\vec{r}') d^3 r' + \oint_{\partial V'} \left(\psi \vec{\nabla} G(\vec{r}, \vec{r}') - G(\vec{r}, \vec{r}') \vec{\nabla} \psi \right) \cdot d\vec{S}' \quad (3.6)$$

onde:

$$\nabla^2 \psi_0(\vec{r}) = f(\vec{r}) \quad (3.7)$$

e

$$\nabla^2 G(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (3.8)$$

Como o sistema possui simetria planar, será utilizado coordenadas cartesianas para efetuar os cálculos necessários, seguindo a orientação das figuras (3.1) e (3.2)¹.

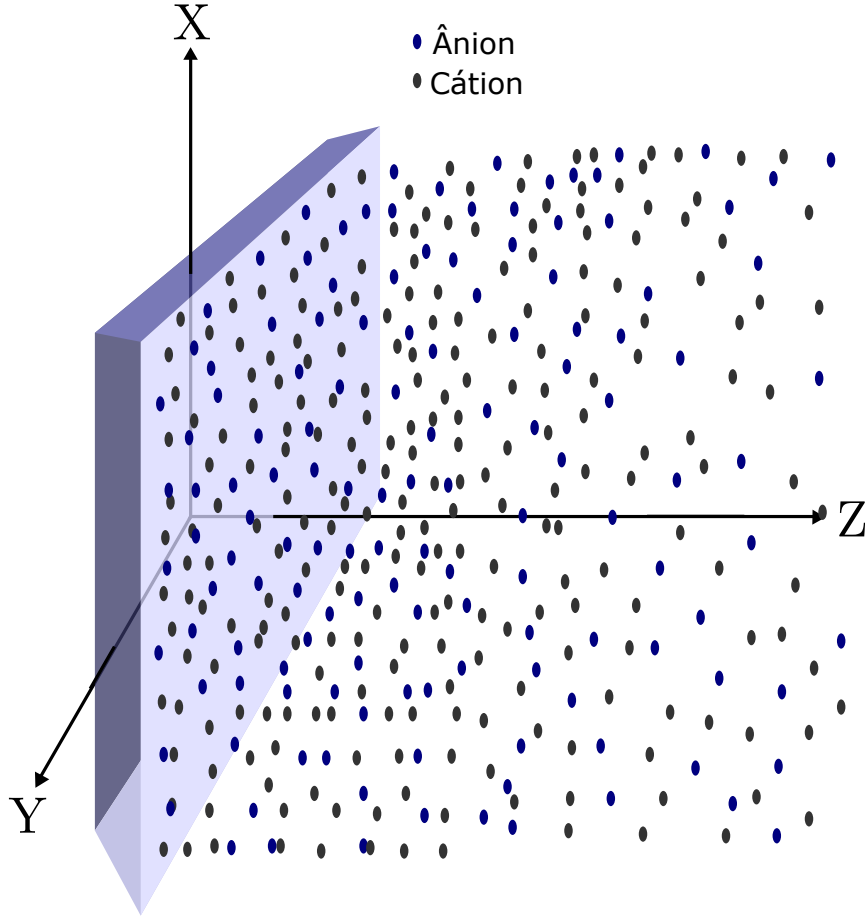


Figura 3.1 – Geometria utilizada para a resolução do problema no caso de uma placa plana, perpendicular ao eixo z .

Assumindo que a distribuição de carga possa ser expressa por meio de uma transformada de Fourier sobre as coordenadas transversais x e y contidas no plano das placas, torna-se conveniente expressar o potencial ψ_0 , bem como a função de Green $G(\vec{r}, \vec{r}')$, como transformadas de Fourier. Logo, considerando o limite de placas infinitas, temos:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} a(x'; k_x) b(y'; k_y) g(z, z') e^{ik_x x} e^{ik_y y} dk_x dk_y. \quad (3.9)$$

A função delta de Dirac, unidimensional, pode ser expressa como:

$$\delta(x - x') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik_x(x-x')} dk_x, \quad (3.10)$$

¹ Figuras feitas por Carvalho L. P. L. (adaptada)

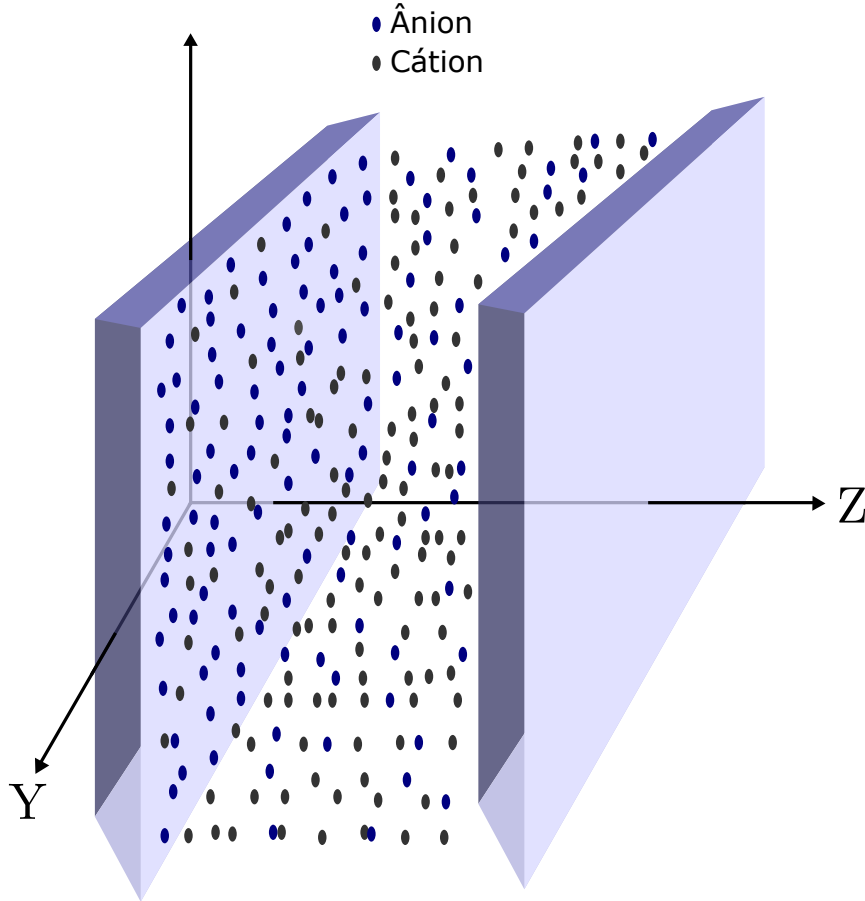


Figura 3.2 – Geometria utilizada para a resolução do problema consiste no case de duas placas planas paralelas, perpendiculares ao eixo z .

Analogamente, de (3.10), substituindo x por y e k_x por k_y , temos:

$$\delta(y - y') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik_y(y-y')} dk_y \quad (3.11)$$

Substituindo (3.9), (3.10), (3.11) em (3.8), obtemos:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} a(x'; k_x) b(y'; k_y) \left[\frac{\partial^2 g(z, z')}{\partial z^2} - g(z, z') (k_x^2 + k_y^2) \right] e^{ik_x x} e^{ik_y y} dk_x dk_y = \\ = \frac{\delta(z - z')}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik_x(x-x')} e^{ik_y(y-y')} dk_x dk_y \end{aligned} \quad (3.12)$$

Que é verdade se, e somente se:

$$a(x'; k_x) = \frac{1}{2\pi} e^{-ik_x x'}, \quad (3.13)$$

$$b(y'; k_y) = \frac{1}{2\pi} e^{-ik_y y'}, \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial^2 g(z, z')}{\partial z^2} - g(z, z') (k_x^2 + k_y^2) = \delta(z - z'), \quad (3.15)$$

cuja solução pode ser obtida pelo método de separação de variáveis (fazendo $g(z, z') = Z(z) \tilde{Z}(z')$). Logo, temos:

$$g(z, z') = \left\{ \begin{array}{ll} A(z') e^{zk_T} + B(z') e^{-zk_T} & \text{se } z < z' \\ E(z') e^{zk_T} + D(z') e^{-zk_T} & \text{se } z > z' \end{array} \right\} \quad (3.16)$$

onde $k_T = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ define o número de onda transversal.

A partir daqui, serão tratados dois casos: o primeiro será um sistema aberto (constituído de apenas uma placa com o campo anulando-se no infinito) e o segundo será um sistema fechado (constituído de duas placas com o campo se anulando na posição de ambas).

3.3.1 Sistema aberto

Sabendo que a função de Green deve obedecer às mesmas condições de contorno que o potencial, temos as seguintes condições:

1. $g(z, z')$ é contínua em $z = z'$;
2. $\frac{\partial g(z, z')}{\partial z}$ possui descontinuidade em $z = z'$;
3. $g(z \rightarrow \infty, z') \rightarrow 0$;
4. $\frac{\partial g(z, z')}{\partial z} = \frac{\partial g(z, z')}{\partial z'} = 0$ em $z = 0$ e $z' = 0$ respectivamente.

A condição 4 vem da hipótese de conhecermos o campo elétrico na interface (em $z = 0$). Logo, da condição 3, temos:

$$E(z') = 0$$

Da condição 1, temos:

$$D(z') e^{-z'k_T} = A(z') e^{z'k_T} + B(z') e^{-z'k_T}$$

Logo,

$$D(z') = A(z') e^{2z'k_T} + B(z')$$

Substituindo em (3.16), temos:

$$g = \begin{cases} A(z') e^{zk_T} + B(z') e^{-zk_T} & \text{se } z < z' \\ A(z') e^{2z'k_T} e^{-zk_T} + B(z') e^{-zk_T} & \text{se } z > z' \end{cases} \quad (3.17)$$

Aplicando a condição 2, na equação (3.15), temos:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{z'-\epsilon}^{z'+\epsilon} \frac{\partial^2 g(z, z')}{\partial z^2} dz - \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{z'-\epsilon}^{z'+\epsilon} g(z, z') k_T^2 dz = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{z'-\epsilon}^{z'+\epsilon} \delta(z - z') dz$$

Usando a condição 1, temos que:

$$\frac{\partial g(z' + 0, z')}{\partial z} - \frac{\partial g(z' - 0, z')}{\partial z} = 1$$

Derivando a equação (3.17) e aplicando a derivada em $z = z'$, temos:

$$k_T \left[\left(-A(z') e^{2z'k_T} e^{-z'k_T} - B(z') e^{-z'k_T} \right) - \left(A(z') e^{z'k_T} - B(z') e^{-z'k_T} \right) \right] = 1$$

$$A(z') = \frac{-1}{2k_T e^{z'k_T}} \quad (3.18)$$

Substituindo (3.18) em (3.17), temos:

$$g = \begin{cases} \frac{-1}{2k_T} e^{zk_T} e^{-z'k_T} + B(z') e^{-zk_T} & \text{se } z < z' \\ \frac{-1}{2k_T} e^{z'k_T} e^{-zk_T} + B(z') e^{-zk_T} & \text{se } z > z' \end{cases} \quad (3.19)$$

Usando a condição 4, temos:

$$-e^{zk_T} \Big|_{z=0} e^{-z'k_T} - 2k_T B(z') e^{-zk_T} \Big|_{z=0} = 0$$

$$B(z') = \frac{-1}{2k_T} e^{-z'k_T} \quad (3.20)$$

Portanto, de (3.20), (3.19), (3.14), (3.13) e (3.9), a função de Green é dada por:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \begin{cases} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{-1}{(2\pi)^2 k_T} e^{ik_x(x-x')} e^{ik_y(y-y')} e^{-z'k_T} \cosh(zk_T) dk_y dk_x & \text{se } z < z' \\ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{-1}{(2\pi)^2 k_T} e^{ik_x(x-x')} e^{ik_y(y-y')} e^{-zk_T} \cosh(z'k_T) dk_y dk_x & \text{se } z > z' \end{cases} \quad (3.21)$$

Note que a função de Green é simétrica em z e z' , além disso, ela também pode ser interpretada como uma transformada de Fourier bidimensional sobre as coordenadas $(x - x')$ e $(y - y')$, de modo que:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} g(z, z'; k_T) e^{i\vec{k}_T \cdot (\vec{S} - \vec{S}')} dk_x dk_y$$

onde,

$$g(z, z'; k_T) = \begin{cases} \frac{-1}{(2\pi)^2 k_T} e^{-z'k_T} \cosh(zk_T) & \text{se } z < z' \\ \frac{-1}{(2\pi)^2 k_T} e^{-zk_T} \cosh(z'k_T) & \text{se } z > z' \end{cases}$$

$$\vec{S} = x\hat{e}_x + y\hat{e}_y$$

$$\vec{S}' = x'\hat{e}_x + y'\hat{e}_y$$

$$\vec{k}_T = k_x\hat{e}_{k_x} + k_y\hat{e}_{k_y}$$

e \hat{e}_i é o vetor unitário na direção i .

Como as integrais de (3.21) não dependem de z' , basta resolvermos uma das expressões e notar que a solução da outra expressão é dada pela troca de $z \leftrightarrow z'$.

Considere a expressão para $z < z'$:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{-1}{k_T (2\pi)^2} e^{ik_x(x-x')} e^{ik_y(y-y')} e^{-z'k_T} \cosh(zk_T) dk_y dk_x$$

Utilizando os vetores \vec{S} , \vec{S}' e \vec{k}_T , podemos reescrever as integrais da função de Green em coordenadas polares:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \frac{-1}{k_T (2\pi)^2} e^{i(k_x(x-x') + k_y(y-y'))} e^{-z'k_T} \cosh(zk_T) k_T d\theta dk_T$$

Note que a expressão $k_x(x - x') + k_y(y - y')$ pode ser escrita em função dos vetores definidos anteriormente da seguinte maneira:

$$k_x(x - x') + k_y(y - y') = \vec{k}_T \cdot (\vec{S} - \vec{S}') = k_T |\vec{S} - \vec{S}'| \cos(\theta)$$

onde θ é o ângulo entre os vetores \vec{k}_T e $\vec{S} - \vec{S}'$.

Substituindo na integral e trocando a ordem de integração, temos:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \frac{-1}{(2\pi)^2} e^{ik_T |\vec{S} - \vec{S}'| \cos(\theta)} e^{-z'k_T} \cosh(zk_T) dk_T d\theta$$

Fazendo o produto $e^{-z'k_T} \cosh(zk_T)$, temos:

$$e^{-z'k_T} \cosh(zk_T) = \frac{e^{k_T(z-z')} + e^{k_T(-z-z')}}{2}$$

Substituindo em $G(\vec{r}, \vec{r}')$, resulta:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \frac{-1}{(2\pi)^2} e^{ik_T |\vec{S} - \vec{S}'| \cos(\theta)} \left(\frac{e^{k_T(z-z')} + e^{k_T(-z-z')}}{2} \right) dk_T d\theta$$

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{-1}{2(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty e^{k_T(i|\vec{S} - \vec{S}'| \cos(\theta) + z - z')} + e^{k_T(i|\vec{S} - \vec{S}'| \cos(\theta) - z - z')} dk_T d\theta$$

Logo, realizando a integração em k_T , a integral tem a forma:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{-1}{2(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} \left[\frac{e^{k_T(i|\vec{S} - \vec{S}'| \cos(\theta) + z - z')}}{(i|\vec{S} - \vec{S}'| \cos(\theta) + z - z')} + \frac{e^{k_T(i|\vec{S} - \vec{S}'| \cos(\theta) - z - z')}}{(i|\vec{S} - \vec{S}'| \cos(\theta) - z - z')} \right] \Big|_0^\infty d\theta$$

Como $e^{ik_T |\vec{S} - \vec{S}'| \cos(\theta)}$ tem norma unitária, e tanto $e^{k_T(z-z')}$ quanto $e^{-k_T(z+z')}$ vão à zero quando $k_T \rightarrow \infty$, pois $z \geq 0$, $z' \geq 0$ e $z' > z$, a função de Green se reduz à:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{2(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} \left[\frac{1}{(i|\vec{S} - \vec{S}'| \cos(\theta) + z - z')} + \frac{1}{(i|\vec{S} - \vec{S}'| \cos(\theta) - z - z')} \right] d\theta. \quad (3.22)$$

Visto que tanto z quanto z' se mantêm constantes sobre a integração, podemos fazer a substituição $z - z'$ por R_1 e $-z - z'$ por R_2 , e resolver a integral acima em função de R_j .

Para resolver a integral (3.22), fazemos a seguinte substituição:

$$\tilde{z} = e^{i\theta} \Rightarrow d\tilde{z} = i\tilde{z}d\theta$$

Note que $\cos(\theta)$ pode ser escrito como:

$$\cos(\theta) = \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2} = \frac{\tilde{z} + \tilde{z}^{-1}}{2}$$

Fazendo estas substituições em (3.22), resulta:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{2(2\pi)^2} \sum_{j=1}^2 \oint_C \frac{1}{\left(i|\vec{S} - \vec{S}'| \frac{\tilde{z} + \tilde{z}^{-1}}{2} + R_j\right)} \frac{1}{i\tilde{z}} d\tilde{z}$$

onde C é o círculo unitário centrado na origem do plano complexo, que pode ser visualizado na figura (3.3). Para realizar a integral, usaremos o Teorema dos Resíduos, ou seja, precisamos encontrar os polos da função de Green:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{2(2\pi)^2} \sum_{j=1}^2 \oint_C \frac{1}{\left(-|\vec{S} - \vec{S}'| \frac{\tilde{z}^2 + 1}{2} + iR_j\tilde{z}\right)} d\tilde{z}$$

O valor da integral sobre o contorno fechado C (orientado no sentido anti-horário) é representado pelos resíduos do integrando no interior desse contorno:

$$\oint f(z)dz = \sum_j f_j, \quad (3.23)$$

onde f_j define o resíduo de $f(z)$ no polo z_j , o qual depende do valor de $f(z)$ (polos simples) ou de suas derivadas (polos de ordem superior) no polo $z = z_j$. A função

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{2(2\pi)^2} \sum_{j=1}^2 \oint_C \frac{1}{\frac{-|\vec{S} - \vec{S}'|}{2} \left(\tilde{z}^2 + 1 - \frac{2iR_j\tilde{z}}{|\vec{S} - \vec{S}'|}\right)} d\tilde{z}$$

possui polos nos pontos onde o denominador se anula. Para determinar a natureza desses polos, busquemos as raízes de $\tilde{z}^2 + 1 - \frac{2iR_j\tilde{z}}{|\vec{S} - \vec{S}'|}$:

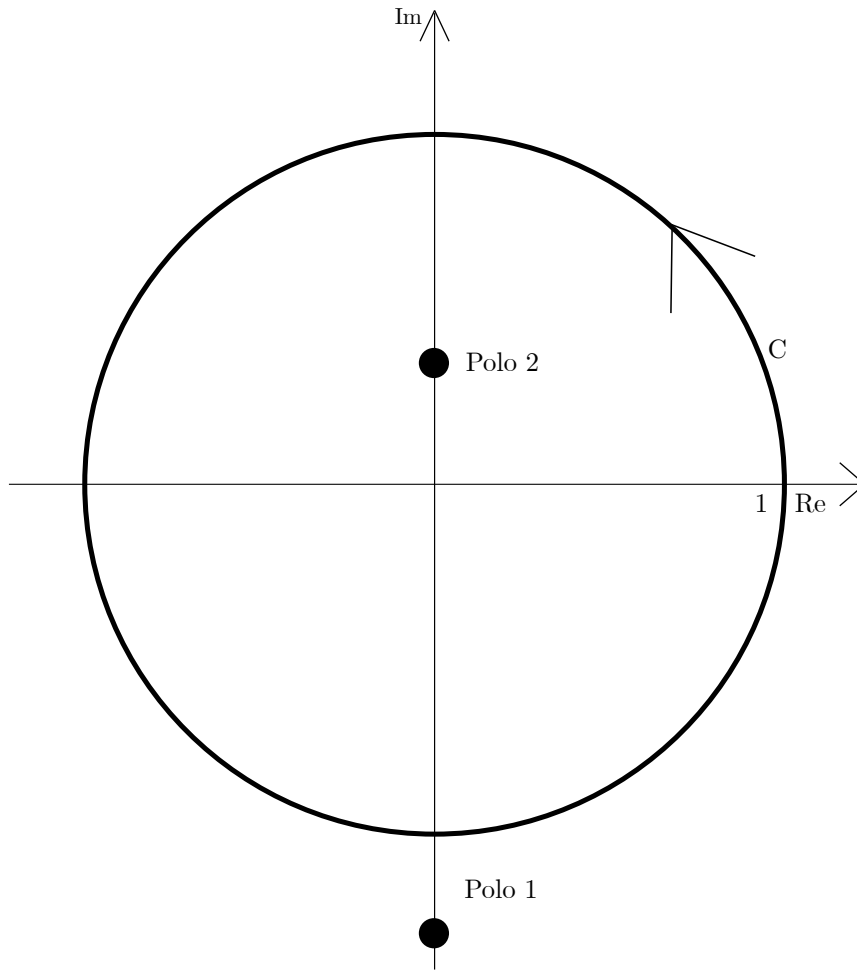


Figura 3.3 – Circuito orientado C e os polos da função de Green. O polo no interior de C pode ser fisicamente interpretado como uma carga-imagem na região além das placas.

$$\tilde{z}_1 = \frac{\frac{2iR_j}{|\vec{S} - \vec{S}'|} - \sqrt{\left(\frac{-2iR_j}{|\vec{S} - \vec{S}'|}\right)^2 - 4}}{2}$$

$$\tilde{z}_1 = \frac{iR_j}{|\vec{S} - \vec{S}'|} - i\sqrt{\left(\frac{R_j}{|\vec{S} - \vec{S}'|}\right)^2 + 1}$$

$$\tilde{z}_1 = \frac{R_j - \sqrt{R_j^2 + |\vec{S} - \vec{S}'|^2}}{|\vec{S} - \vec{S}'|}i$$

Analogamente,

$$\tilde{z}_2 = \frac{R_j + \sqrt{R_j^2 + |\vec{S} - \vec{S}'|^2}}{|\vec{S} - \vec{S}'|}i$$

Logo, a função de Green tem a forma:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{2(2\pi)^2} \sum_{j=1}^2 \oint_C \frac{1}{\frac{-|\vec{S}-\vec{S}'|}{2} \left(\tilde{z} - \frac{R_j + \sqrt{R_j^2 + |\vec{S}-\vec{S}'|^2}}{|\vec{S}-\vec{S}'|} i \right) \left(\tilde{z} - \frac{R_j - \sqrt{R_j^2 + |\vec{S}-\vec{S}'|^2}}{|\vec{S}-\vec{S}'|} i \right)} d\tilde{z}, \quad (3.24)$$

da onde concluímos que a função de Green possui dois polos simples em $\tilde{z} = \tilde{z}_1$ e $\tilde{z} = \tilde{z}_2$. Como a integral é realizada sobre o círculo de raio unitário centralizado na origem do plano complexo, o polo \tilde{z}_1 é externo à região de integração, pois $|\tilde{z}_1| \geq 1$ pelo fato de $R_1 < 0$ (pois $z' > z$), como pode ser visto na figura (3.3).

Portanto, basta calcular o resíduo relacionado ao polo \tilde{z}_2 :

$$\begin{aligned} Res(\tilde{z}_2) &= \lim_{z \rightarrow \tilde{z}_2} \left[\frac{\left(\tilde{z} - \frac{R_j + \sqrt{R_j^2 + |\vec{S}-\vec{S}'|^2}}{|\vec{S}-\vec{S}'|} i \right)}{\frac{-|\vec{S}-\vec{S}'|}{2} \left(\tilde{z} - \frac{R_j + \sqrt{R_j^2 + |\vec{S}-\vec{S}'|^2}}{|\vec{S}-\vec{S}'|} i \right) \left(\tilde{z} - \frac{R_j - \sqrt{R_j^2 + |\vec{S}-\vec{S}'|^2}}{|\vec{S}-\vec{S}'|} i \right)} \right] \\ Res(\tilde{z}_2) &= \left[\frac{1}{\frac{-|\vec{S}-\vec{S}'|}{2} \left(\frac{R_j + \sqrt{R_j^2 + |\vec{S}-\vec{S}'|^2}}{|\vec{S}-\vec{S}'|} i - \frac{R_j - \sqrt{R_j^2 + |\vec{S}-\vec{S}'|^2}}{|\vec{S}-\vec{S}'|} i \right)} \right] \\ Res(\tilde{z}_2) &= \frac{-1}{i\sqrt{R_j^2 + |\vec{S}-\vec{S}'|^2}} \end{aligned}$$

Portanto, pelo teorema dos resíduos, temos que a função de Green (3.22) é dada por:

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, \vec{r}') &= \frac{1}{2(2\pi)^2} 2\pi i Res(\tilde{z}_2) = \frac{1}{2(2\pi)^2} 2\pi i \left(\frac{-1}{i\sqrt{R_1^2 + |\vec{S}-\vec{S}'|^2}} + \frac{-1}{i\sqrt{R_2^2 + |\vec{S}-\vec{S}'|^2}} \right) \\ G(\vec{r}, \vec{r}') &= \frac{-1}{4\pi\sqrt{R_1^2 + |\vec{S}-\vec{S}'|^2}} + \frac{-1}{4\pi\sqrt{R_2^2 + |\vec{S}-\vec{S}'|^2}} \quad (3.25) \end{aligned}$$

Portanto, a função de Green pode ser expressa como:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \begin{cases} \frac{-1}{4\pi} \left[\frac{1}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}} + \frac{1}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (-z-z')^2}} \right] & se \ z < z' \\ \frac{-1}{4\pi} \left[\frac{1}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z'-z)^2}} + \frac{1}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (-z'-z)^2}} \right] & se \ z > z' \end{cases}$$

ou seja,

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{-1}{4\pi} \left[\frac{1}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}} + \frac{1}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z+z')^2}} \right] \quad (3.26)$$

Ao fazermos uma associação dos termos da função de Green em (3.26) com pontos fonte no espaço \vec{r}' (pontos que são fontes de campo elétrico, cargas pontuais por exemplo) e pontos teste \vec{r} (pontos em que se deseja conhecer o campo elétrico), nota-se que apenas um ponto fonte $\vec{r}'_1 = x'\hat{e}_x + y'\hat{e}_y + z'\hat{e}_z$ está na região analisada ($z > 0$), enquanto o outro ponto $\vec{r}'_2 = x'\hat{e}_x + y'\hat{e}_y - z'\hat{e}_z$ está fora da região ($z < 0$). Isto pode ser interpretado como \vec{r}'_2 sendo a posição de uma carga-imagem, assim como no exemplo (2.23), que carrega as informações das condições impostas sobre a função de Green, garantindo com que elas sejam satisfeitas.

3.3.2 Sistema fechado

Sabendo que a função de Green deve obedecer às mesmas condições de contorno que o potencial, temos as seguintes condições para o sistema fechado:

1. $g(z, z')$ é contínua em $z = z'$;
2. $\frac{\partial g(z, z')}{\partial z}$ possui descontinuidade em $z = z'$;
3. $\frac{\partial g(z, z')}{\partial z} = \frac{\partial g(z, z')}{\partial z'} = 0$ em $z = L_z$ e $z' = L_z$ respectivamente;
4. $\frac{\partial g(z, z')}{\partial z} = \frac{\partial g(z, z')}{\partial z'} = 0$ em $z = 0$ e $z' = 0$ respectivamente,

onde L_z é a posição da segunda placa.

As condições 3 e 4 vêm da hipótese de conhecermos o campo elétrico na interface. Logo, aplicando a condição 1 em (3.16), temos:

$$A(z') e^{z'k_T} + B(z') e^{-z'k_T} = E(z') e^{z'k_T} + D(z') e^{-z'k_T}$$

$$E(z') = A(z') + (B(z') - D(z')) e^{-2z'k_T}$$

Assim, a expressão para $g(z, z')$ fica:

$$g(z, z') = \begin{cases} A(z') e^{zk_T} & + B(z') e^{-zk_T} \quad \text{se } z < z' \\ [A(z') + (B(z') - D(z')) e^{-2z'k_T}] e^{zk_T} & + D(z') e^{-zk_T} \quad \text{se } z > z' \end{cases} \quad (3.27)$$

Aplicando a condição 2, na equação (3.27), temos:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{z'-\epsilon}^{z'+\epsilon} \frac{\partial^2 g(z, z')}{\partial z^2} dz - \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{z'-\epsilon}^{z'+\epsilon} g(z, z') k_T^2 dz = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{z'-\epsilon}^{z'+\epsilon} \delta(z - z') dz$$

Usando a condição 1, temos que:

$$\frac{\partial g(z' + 0, z')}{\partial z} - \frac{\partial g(z' - 0, z')}{\partial z} = 1$$

Derivando a equação (3.27) e aplicando a derivada em $z = z'$, temos:

$$k_T \left[A(z') e^{z'k_T} + (B(z') - D(z')) e^{-z'k_T} - D(z') e^{-z'k_T} - A(z') e^{z'k_T} + B(z') e^{-z'k_T} \right] = 1$$

$$2B(z') e^{-z'k_T} = \frac{1}{k_T} + 2D(z') e^{-z'k_T}$$

Portanto:

$$B(z') = D(z') + \frac{e^{z'k_T}}{2k_T}$$

Substituindo em (3.27), resulta:

$$g(z, z') = \begin{cases} A(z') e^{zk_T} & + \left(D(z') + \frac{e^{z'k_T}}{2k_T} \right) e^{-zk_T} \quad \text{se } z < z' \\ \left[A(z') + \frac{e^{-z'k_T}}{2k_T} \right] e^{zk_T} & + D(z') e^{-zk_T} \quad \text{se } z > z' \end{cases} \quad (3.28)$$

Aplicando a condição 4 em (3.28), temos:

$$k_T A(z') e^{zk_T} |_{z=0} - k_T \left(D(z') + \frac{e^{z'k_T}}{2k_T} \right) e^{-zk_T} |_{z=0} = 0$$

$$A(z') = \left(D(z') + \frac{e^{z'k_T}}{2k_T} \right)$$

Substituindo em (3.28), temos:

$$g(z, z') = \begin{cases} \left(D(z') + \frac{e^{z'k_T}}{2k_T} \right) e^{zk_T} & + \left(D(z') + \frac{e^{z'k_T}}{2k_T} \right) e^{-zk_T} & \text{se } z < z' \\ \left(D(z') + \frac{e^{z'k_T}}{2k_T} + \frac{e^{-z'k_T}}{2k_T} \right) e^{zk_T} & + D(z') e^{-zk_T} & \text{se } z > z' \end{cases} \quad (3.29)$$

Aplicando a condição 3 em (3.29), temos:

$$k_T \left(D(z') + \frac{e^{z'k_T}}{2k_T} + \frac{e^{-z'k_T}}{2k_T} \right) e^{zk_T} \Big|_{z=L_z} - k_T D(z') e^{-zk_T} \Big|_{z=L_z} = 0$$

$$D(z') (e^{L_z k_T} - e^{-L_z k_T}) = -\frac{\cosh(z'k_T)}{k_T} e^{L_z k_T}$$

Portanto:

$$D(z') = -\frac{\cosh(z'k_T)}{2k_T \sinh(L_z k_T)} e^{L_z k_T}$$

Substituindo em (3.29), para $z < z'$, temos:

$$g(z, z') = 2 \left(\frac{e^{z'k_T}}{2k_T} - \frac{\cosh(z'k_T)}{2k_T \sinh(L_z k_T)} e^{L_z k_T} \right) \cosh(zk_T)$$

Colocando ambos termos com o mesmo denominador, temos:

$$g(z, z') = \frac{\cosh(zk_T)}{2k_T \sinh(L_z k_T)} \left(e^{z'k_T} (e^{L_z k_T} - e^{-L_z k_T}) - (e^{z'k_T} + e^{-z'k_T}) e^{L_z k_T} \right)$$

$$g(z, z') = \frac{\cosh(zk_T)}{2k_T \sinh(L_z k_T)} \left(-e^{z'k_T} e^{-L_z k_T} - e^{-z'k_T} e^{L_z k_T} \right)$$

Portanto, a expressão para $z < z'$ é dada por:

$$g(z, z') = -\frac{\cosh(zk_T) \cosh[k_T(z' - L_z)]}{k_T \sinh(L_z k_T)} \quad (3.30)$$

Para $z > z'$, temos:

$$g(z, z') = \left(\frac{\cosh(z'k_T)}{k_T} - \frac{\cosh(z'k_T)}{2k_T \sinh(L_z k_T)} e^{L_z k_T} \right) e^{zk_T} - \frac{\cosh(z'k_T)}{2k_T \sinh(L_z k_T)} e^{L_z k_T} e^{-zk_T}$$

Colocando ambos termos com o mesmo denominador, resulta:

$$g(z, z') = \frac{1}{2k_T \sinh(L_z k_T)} \left[\cosh(z'k_T) (e^{k_T L_z} - e^{-k_T L_z}) - \cosh(z'k_T) e^{L_z k_T} \right] e^{zk_T} - \frac{\cosh(z'k_T)}{2k_T \sinh(L_z k_T)} e^{L_z k_T} e^{-zk_T}$$

$$g(z, z') = -\frac{\cosh(z'k_T) e^{-k_T L_z} e^{zk_T} + \cosh(z'k_T) e^{L_z k_T} e^{-zk_T}}{2k_T \sinh(L_z k_T)}$$

Portanto, a expressão para $z > z'$ é dada por:

$$g(z, z') = -\frac{\cosh(z'k_T) \cosh[k_T(z - L_z)]}{k_T \sinh(L_z k_T)} \quad (3.31)$$

De (3.30), (3.31), (3.13), (3.14) e (3.9) a função de Green é dada por:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \begin{cases} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{-1}{(2\pi)^2} e^{ik_x(x-x')} e^{ik_y(y-y')} \frac{\cosh(zk_T) \cosh[k_T(z'-L_z)]}{k_T \sinh(L_z k_T)} dk_y dk_x & \text{se } z < z' \\ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{-1}{(2\pi)^2} e^{ik_x(x-x')} e^{ik_y(y-y')} \frac{\cosh(z'k_T) \cosh[k_T(z-L_z)]}{k_T \sinh(L_z k_T)} dk_y dk_x & \text{se } z > z' \end{cases} \quad (3.32)$$

Note que a expressão para a função de Green para o sistema fechado também pode ser interpretada como uma transformada de Fourier de $g(z, z'; k_T)$ sobre as coordenadas transversais $(x - x')$ e $(y - y')$. Utilizando os mesmos argumentos para o sistema aberto, podemos escrever a função de Green, para $z < z'$ da seguinte forma:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{-1}{(2\pi)^2} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} e^{ik_T \cdot |\vec{s} - \vec{s}'|} \frac{\cosh(zk_T) \cosh[k_T(z' - L_z)]}{k_T \sinh(L_z k_T)} k_T d\theta dk_T$$

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{-1}{4(2\pi)^2} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} e^{ik_T \cdot (\vec{s} - \vec{s}')} \frac{(e^{zk_T} + e^{-zk_T})(e^{k_T(z'-L_z)} + e^{-k_T(z'-L_z)})}{\sinh(L_z k_T)} d\theta dk_T$$

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{-1}{4(2\pi)^2} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} e^{ik_T |\vec{S} - \vec{S}'| \cos(\theta)} \left(e^{k_T(z+z'-L_z)} + e^{k_T(z+L_z-z')} + e^{k_T(z'-z-L_z)} + e^{k_T(L_z-z'-z)} \right) 2e^{-L_z k_T} (1 - e^{-2L_z k_T})^{-1} d\theta dk_T$$

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{-1}{2(2\pi)^2} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} e^{ik_T |\vec{S} - \vec{S}'| \cos(\theta)} \left(e^{k_T(z+z'-2L_z)} + e^{k_T(z-z')} + e^{k_T(z'-z-2L_z)} + e^{k_T(-z'-z)} \right) (1 - e^{-2L_z k_T})^{-1} d\theta dk_T$$

Definindo $R_1 = z+z'-2L_z$, $R_2 = z-z'$, $R_3 = z'-z-2L_z$ e $R_4 = -z'-z$, e expandindo o termo $(1 - e^{-2L_z k_T})^{-1}$ em série de Taylor (pelo fato do expoente da exponencial ser negativo, pois $L_z > 0$ e $k_T > 0$), temos:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{-1}{2(2\pi)^2} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \sum_{j=1}^4 e^{k_T(i|\vec{S} - \vec{S}'| \cos(\theta) + R_j)} \sum_{n=0}^\infty e^{-2L_z k_T n} d\theta dk_T$$

Mudando a ordem de integração, usando o fato de que a integral da soma é igual a soma das integrais e integrando em k_T , temos:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{-1}{2(2\pi)^2} \sum_{j=1}^4 \sum_{n=0}^\infty \int_0^{2\pi} \frac{e^{k_T(i|\vec{S} - \vec{S}'| \cos(\theta) + R_j - 2L_z n)} \Big|_0^\infty}{i|\vec{S} - \vec{S}'| \cos(\theta) + R_j - 2L_z n} d\theta$$

Note que a parte real da exponencial é negativa, pois $R_j < 0$, logo, temos:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{2(2\pi)^2} \sum_{j=1}^4 \sum_{n=0}^\infty \int_0^{2\pi} \frac{1}{i|\vec{S} - \vec{S}'| \cos(\theta) + R_j - 2L_z n} d\theta$$

Fazendo $R_j - 2L_z n = \tilde{R}_{j,n}$, temos a mesma integral de (3.22), logo temos que a função de Green é dada pela equação (3.25) com a associação $R_j \leftrightarrow \tilde{R}_{j,n}$, o acréscimo de $\tilde{R}_{3,n}$, $\tilde{R}_{4,n}$ e do somatório em n , ou seja:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{j=1}^4 \sum_{n=0}^\infty \frac{-1}{4\pi \sqrt{\tilde{R}_{j,n}^2 + |\vec{S} - \vec{S}'|^2}}$$

Portanto, a função de Green pode ser expressa como:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \begin{cases} -\frac{1}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{\sqrt{(z+z'-2L_z(n+1))^2 + |\vec{S}-\vec{S}'|^2}} + \frac{1}{\sqrt{(z-z'-2L_z n)^2 + |\vec{S}-\vec{S}'|^2}} \right] - \\ -\frac{1}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{\sqrt{(-z+z'-2L_z(n+1))^2 + |\vec{S}-\vec{S}'|^2}} + \frac{1}{\sqrt{(z+z'+2L_z n)^2 + |\vec{S}-\vec{S}'|^2}} \right] & \text{se } z < z' \\ -\frac{1}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{\sqrt{(z'+z-2L_z(n+1))^2 + |\vec{S}-\vec{S}'|^2}} + \frac{1}{\sqrt{(z'-z-2L_z n)^2 + |\vec{S}-\vec{S}'|^2}} \right] - \\ -\frac{1}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{\sqrt{(-z'+z-2L_z(n+1))^2 + |\vec{S}-\vec{S}'|^2}} + \frac{1}{\sqrt{(z'+z+2L_z n)^2 + |\vec{S}-\vec{S}'|^2}} \right] & \text{se } z > z' \end{cases} \quad (3.33)$$

onde $\vec{S} = x\hat{e}_x + y\hat{e}_y$ e $\vec{S}' = x'\hat{e}_x + y'\hat{e}_y$

Note que diferente da equação (3.26), a função de Green para o sistema fechado (3.33) é uma soma infinita. Isso ocorre, pois cada carga-imagem induzida em uma placa origina uma carga-imagem na placa oposta, fazendo com que existam infinitas cargas-imagem no sistema.

Note que as sucessivas cargas-imagem são equidistantes pelo fator $2L_z n$, assim como ocorre no caso de espelhos planos paralelos, onde as imagens de um objeto localizado entre os espelhos formam outra imagem no espelho oposto e assim sucessivamente, com a distância entre elas sendo a mesma, pois a distância da imagem ao espelho oposto é a mesma do espelho à nova imagem. No caso das placas, a distância da carga-imagem à placa oposta é a mesma da placa à nova carga imagem.

3.4 Soluções formais para o potencial eletrostático

Com as funções de Green obtidas, basta aplicar a equação (3.6) para obter a expressão para o potencial eletrostático. Usando a condição de que o campo se anula sobre as placas, como em condutores, temos:

$$\psi_0(\vec{r}) = -\frac{1}{\varepsilon} \int G(\vec{r}, \vec{r}') \varrho(\vec{r}') d^3 r', \quad (3.34)$$

onde $\varrho(\vec{r})$ denota agora a densidade total de carga no ponto \vec{r} , que deve incluir a carga dos íons e das placas, $\sigma_1(\vec{r}) \equiv \sigma_1(\vec{S})\delta(z)$ e $\sigma_2(\vec{r}) \equiv \sigma_2(\vec{S})\delta(z-L)$. Devido a simetria das funções de Green, podemos escrever a integral acima em coordenadas cilíndricas:

$$\psi_0(\vec{r}) = -\frac{1}{\varepsilon} \int dz' \int G(\vec{S}, \vec{S}', z, z') \varrho(\vec{S}', z') d^2 S' \quad (3.35)$$

Para o sistema aberto, temos:

$$\psi_0(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \int_0^\infty dz' \int \left[\frac{1}{\sqrt{(|\vec{S} - \vec{S}'|)^2 + (z - z')^2}} + \frac{1}{\sqrt{(|\vec{S} - \vec{S}'|)^2 + (z + z')^2}} \right] \varrho(\vec{S}', z') d^2 S'$$

Uma outra alternativa que pode ser feita é considerar que as funções de Green podem ser escritas como transformadas de Fourier nas coordenadas transversais, como nas equações (3.21) e (3.32). Assim, evitamos o uso direto das integrais bidimensionais acima, reduzindo o custo computacional.

$$G(\vec{S}, \vec{S}', z, z') = \int g(z, z'; \vec{k}_T) e^{i\vec{k}_T \cdot (\vec{S} - \vec{S}')} d^2 k_T$$

Sem perda de generalidade, podemos considerar que a densidade local de carga ϱ também possa ser expressa por meio de uma transformada de Fourier nas coordenadas transversais:

$$\varrho(\vec{S}', z') = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \tilde{\varrho}(z'; \vec{k}'_T) e^{i\vec{k}'_T \cdot \vec{S}'} d^2 k_T$$

Substituindo as expressões acima na equação (3.35), temos:

$$\psi_0(\vec{r}) = -\frac{1}{\epsilon(2\pi)^2} \int dz' \int \int g(z, z'; \vec{k}_T) e^{i\vec{k}_T \cdot (\vec{S} - \vec{S}')} \tilde{\varrho}(z'; \vec{k}'_T) e^{i\vec{k}'_T \cdot \vec{S}'} d^2 k'_T d^2 k_T d^2 S'$$

Reagrupando os termos:

$$\psi_0(\vec{r}) = -\frac{1}{\epsilon(2\pi)^2} \int dz' \int \int g(z, z'; \vec{k}_T) e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}} \tilde{\varrho}(z'; \vec{k}'_T) e^{i\vec{S}' \cdot (\vec{k}'_T - \vec{k}_T)} d^2 k'_T d^2 k_T d^2 S'$$

Usando a relação de completude para a transformada bidimensional $(2\pi)^2 \delta(\vec{S}') = \int dS' e^{i\vec{k}'_T \cdot \vec{S}'}$ podemos reescrever a relação acima na forma:

$$\psi_0(\vec{r}) = -\frac{1}{\epsilon(2\pi)^2} \int dz' \int \int g(z, z'; \vec{k}_T) e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}} \tilde{\varrho}(z'; \vec{k}'_T) (2\pi)^2 \delta(\vec{k}'_T - \vec{k}_T) d^2 k'_T d^2 k_T$$

$$\psi_0(\vec{r}) = -\frac{1}{\varepsilon} \int dz' \int \tilde{\varrho}(z'; \vec{k}_T) g(z, z'; \vec{k}_T) e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}} d^2 k_T$$

Para o sistema aberto, temos:

$$\begin{aligned} \psi_0(\vec{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^2 \varepsilon} \int_0^z dz' \int \tilde{\varrho}(z'; \vec{k}_T) \frac{e^{-zk_T}}{k_T} \cosh(z'k_T) e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}} d^2 k_T + \\ &+ \frac{1}{(2\pi)^2 \varepsilon} \int_z^\infty dz' \int \tilde{\varrho}(z'; \vec{k}_T) \frac{e^{-z'k_T}}{k_T} \cosh(zk_T) e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}} d^2 k_T \end{aligned}$$

Já, para o sistema fechado, temos:

$$\begin{aligned} \psi_0(\vec{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^2 \varepsilon} \int_0^z dz' \int \tilde{\varrho}(z'; \vec{k}_T) \frac{\cosh(z'k_T) \cosh[k_T(z - L_z)]}{k_T \sinh(L_z k_T)} e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}} d^2 k_T + \\ &+ \frac{1}{(2\pi)^2 \varepsilon} \int_z^\infty dz' \int \tilde{\varrho}(z'; \vec{k}_T) \frac{\cosh(zk_T) \cosh[k_T(z' - L_z)]}{k_T \sinh(L_z k_T)} e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}} d^2 k_T \end{aligned}$$

A partir da expressão para o potencial, podemos obter a expressão para a componente longitudinal do campo elétrico diferenciando ambos lados da equação em relação à coordenada longitudinal (z):

$$E_z = -\frac{\partial \psi_0}{\partial z} = \frac{1}{\varepsilon} \int dz' \int \tilde{\varrho}(z'; \vec{k}_T) \frac{\partial}{\partial z} [g(z, z'; \vec{k}_T)] e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}} d^2 k_T \quad (3.36)$$

Para o sistema aberto, temos:

$$\begin{aligned} E_z(\vec{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^2 \varepsilon} \int_0^z dz' \int \tilde{\varrho}(z'; \vec{k}_T) e^{-zk_T} \cosh(z'k_T) e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}} d^2 k_T - \\ &- \frac{1}{(2\pi)^2 \varepsilon} \int_z^\infty dz' \int \tilde{\varrho}(z'; \vec{k}_T) e^{-z'k_T} \sinh(zk_T) e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}} d^2 k_T \quad (3.37) \end{aligned}$$

Note que se $z \rightarrow \infty$, temos:

$$\begin{aligned} E_z(\vec{r}) &= \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi)^2 \varepsilon} \int_0^z dz' \int \tilde{\varrho}(z'; \vec{k}_T) \underbrace{e^{-zk_T}}_{=0} \cosh(z'k_T) e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}} d^2 k_T - \\ &- \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi)^2 \varepsilon} \int_{z \rightarrow \infty}^\infty dz' \int \tilde{\varrho}(z'; \vec{k}_T) e^{-z'k_T} \sinh(zk_T) e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}} d^2 k_T \end{aligned}$$

Fazendo com que ambas integrais se anulem, já que o integrando do segundo termo é finito quando $z' \rightarrow +\infty$. Analogamente, quando $z \rightarrow 0$, temos:

$$E_z(\vec{r}) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{(2\pi)^2 \varepsilon} \int_0^{z \rightarrow 0} dz' \int \tilde{\varrho}(z'; \vec{k}_T) e^{-zk_T} \cosh(z'k_T) e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}} d^2 k_T + \\ - \lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{(2\pi)^2 \varepsilon} \int_z^\infty dz' \int \tilde{\varrho}(z'; \vec{k}_T) e^{-z'k_T} \underbrace{\sinh(zk_T)}_{=0} e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}} d^2 k_T$$

Fazendo com que ambas integrais se anulem novamente, garantindo assim que as duas condições de contorno sejam satisfeitas.

Já para o sistema fechado, temos:

$$E_z(\vec{r}) = -\frac{1}{(2\pi)^2 \varepsilon} \int_0^z dz' \int \tilde{\varrho}(z'; \vec{k}_T) \frac{\cosh(z'k_T) \sinh[k_T(z - L_z)]}{\sinh(L_z k_T)} e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}} d^2 k_T + \\ - \frac{1}{(2\pi)^2 \varepsilon} \int_z^{L_z} dz' \int \tilde{\varrho}(z'; \vec{k}_T) \frac{\sinh(zk_T) \cosh[k_T(z' - L_z)]}{\sinh(L_z k_T)} e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}} d^2 k_T \quad (3.38)$$

Note que quando $z \rightarrow L_z$, temos:

$$E_z(\vec{r}) = -\lim_{z \rightarrow L_z} \frac{1}{(2\pi)^2 \varepsilon} \int_0^{z \rightarrow L_z} dz' \int \tilde{\varrho}(z'; \vec{k}_T) \frac{\cosh(z'k_T) \overbrace{\sinh[k_T(z - L_z)]}^{=0}}{\sinh(L_z k_T)} e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}} d^2 k_T + \\ - \lim_{z \rightarrow L_z} \frac{1}{(2\pi)^2 \varepsilon} \int_{z \rightarrow L_z}^{L_z} dz' \int \tilde{\varrho}(z'; \vec{k}_T) \frac{\sinh(zk_T) \cosh[k_T(z' - L_z)]}{\sinh(L_z k_T)} e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}} d^2 k_T$$

Fazendo com que ambas integrais se anulem. Analogamente, quando $z \rightarrow 0$, temos:

$$E_z(\vec{r}) = -\lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{(2\pi)^2 \varepsilon} \int_0^{z \rightarrow 0} dz' \int \tilde{\varrho}(z'; \vec{k}_T) \frac{\cosh(z'k_T) \sinh[k_T(z - L_z)]}{\sinh(L_z k_T)} e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}} d^2 k_T + \\ - \lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{(2\pi)^2 \varepsilon} \int_z^{L_z} dz' \int \tilde{\varrho}(z'; \vec{k}_T) \frac{\overbrace{\sinh(zk_T) \cosh[k_T(z' - L_z)]}^{=0}}{\sinh(L_z k_T)} e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}} d^2 k_T$$

De modo que ambas integrais se anulam novamente nos extremos, garantindo assim que as duas condições de contorno sejam satisfeitas para o sistema fechado também.

Para o caso de placas uniformes, simetria translacional no plano xy garante que $\varrho(z', \vec{S}') = \varrho(z')$, de modo que as componentes de Fourier da densidade se simplificam para:

$$\tilde{\varrho}(z', \vec{k}'_T) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \varrho(z') e^{-\vec{k}'_T \cdot \vec{S}'} d^2 S' = \varrho(z') \delta(\vec{k}'_T)$$

onde mais uma vez usamos a representação de Fourier da função delta de Dirac bidimensional. Com isso, a expressão para o campo elétrico (3.36) pode ser dada por:

$$E_z = \frac{1}{\varepsilon} \int dz' \int \varrho(z') \delta(\vec{k}_T) \frac{\partial}{\partial z} [g(z, z'; \vec{k}_T)] e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}} d^2 k_T$$

$$E_z = \frac{1}{\varepsilon} \int \varrho(z') \left\{ \lim_{\vec{k}_T \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial z} [g(z, z'; \vec{k}_T)] \right\} dz'$$

Para o sistema aberto (3.37), temos:

$$E_z(\vec{r}) = \frac{1}{\varepsilon} \int_0^z \varrho(z') \lim_{\vec{k}_T \rightarrow 0} [e^{-zk_T} \cosh(z'k_T) e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}}] dz' +$$

$$-\frac{1}{\varepsilon} \int_z^\infty \varrho(z') \lim_{\vec{k}_T \rightarrow 0} [e^{-z'k_T} \sinh(zk_T) e^{i\vec{k}_T \cdot \vec{S}}] dz'$$

$$E_z(\vec{r}) = \frac{1}{\varepsilon} \int_0^z \varrho(z') dz'$$

Já para o sistema fechado (3.38), temos:

$$E_z(\vec{r}) = -\frac{1}{\varepsilon} \int_0^z \varrho(z') \lim_{\vec{k}_T \rightarrow 0} \left[\frac{\cosh(z'k_T) \sinh[k_T(z - L_z)]}{\sinh(L_z k_T)} \right] dz' +$$

$$-\frac{1}{\varepsilon} \int_z^{L_z} \varrho(z') \lim_{\vec{k}_T \rightarrow 0} \left[\frac{\sinh(zk_T) \cosh[k_T(z' - L_z)]}{\sinh(L_z k_T)} \right] dz'$$

Pela regra de L'Hospital, temos que:

$$E_z(\vec{r}) = -\frac{1}{\varepsilon} \int_0^z \varrho(z') \lim_{\vec{k}_T \rightarrow 0} \left[\frac{\frac{\partial}{\partial k_T} [\cosh(z'k_T) \sinh[k_T(z - L_z)]]}{\frac{\partial}{\partial k_T} \sinh(L_z k_T)} \right] dz' +$$

$$-\frac{1}{\varepsilon} \int_z^{L_z} \varrho(z') \lim_{\vec{k}_T \rightarrow 0} \left[\frac{\frac{\partial}{\partial k_T} [\sinh(zk_T) \cosh[k_T(z' - L_z)]]}{\frac{\partial}{\partial k_T} \sinh(L_z k_T)} \right] dz'$$

$$\begin{aligned}
E_z(\vec{r}) &= -\frac{1}{\varepsilon} \int_0^z \varrho(z') \underbrace{\lim_{k_T \rightarrow 0} \left[\frac{z' \sinh(z' k_T) \sinh[k_T(z - L_z)]}{L_z \cosh(L_z k_T)} \right]}_{=0} dz' \\
&\quad - \frac{1}{\varepsilon} \int_0^z \varrho(z') \underbrace{\lim_{k_T \rightarrow 0} \left[\frac{\cosh(z' k_T) (z - L_z) \cosh[k_T(z - L_z)]}{L_z \cosh(L_z k_T)} \right]}_{=\frac{z-L_z}{L_z}} dz' + \\
&\quad - \frac{1}{\varepsilon} \int_z^{L_z} \varrho(z') \underbrace{\lim_{k_T \rightarrow 0} \left[\frac{z \cosh(z k_T) \cosh[k_T(z' - L_z)]}{L_z \cosh(L_z k_T)} \right]}_{=\frac{z}{L_z}} dz' \\
&\quad - \frac{1}{\varepsilon} \int_z^{L_z} \varrho(z') \underbrace{\lim_{k_T \rightarrow 0} \left[\frac{\sinh(z k_T) (z' - L_z) \sinh[k_T(z' - L_z)]}{L_z \cosh(L_z k_T)} \right]}_{=0} dz'
\end{aligned}$$

Portanto, o campo longitudinal pode ser expresso como:

$$E_z(\vec{r}) = \frac{L_z - z}{L_z \varepsilon} \int_0^z \varrho(z') dz' - \frac{z}{L_z \varepsilon} \int_z^{L_z} \varrho(z') dz'$$

Que também pode ser escrita na forma:

$$E_z(\vec{r}) = -\frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{z}{L_z} \sigma(L_z) - \sigma(z) \right] \quad (3.39)$$

onde $\sigma(z) \equiv \int_{-\infty}^z \varrho(z') dz'$ é a carga superficial total contida na região delimitada pelo plano $z_0 = z$. Note que $\sigma(L_z)$ é a carga total na região entre as placas. Se integrarmos (3.39) podemos obter o potencial eletrostático:

$$\begin{aligned}
\psi(z) &= \frac{1}{\varepsilon} \int_{-\infty}^z \left[\frac{z'}{L_z} \sigma(L_z) - \sigma(z') \right] dz' \\
\psi(z) &= \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{z^2}{2L_z} \sigma(L_z) - \int_{-\infty}^z \sigma(z') dz' \right] \quad (3.40)
\end{aligned}$$

Por outro lado, podemos usar a lei de Gauss para mostrar que o campo elétrico em um plano $z = z_0$ na região entre as placas tem a forma geral:

$$\int \vec{E} \cdot d\vec{S}' = \frac{A}{\varepsilon} \int_{-\infty}^z \tilde{\varrho}(z') dz'$$

$$E_z(z) A = \frac{A}{\varepsilon} \tilde{\sigma}(z)$$

$$E_z(z) \equiv \frac{1}{\varepsilon} \tilde{\sigma}(z) \quad (3.41)$$

sendo $\tilde{\sigma}(z)$ a densidade superficial média de cargas confinadas na região $z \leq z_0$. Comparando (3.39) e (3.41) podemos concluir que a inclusão explícita das condições de contorno na equação (3.39) é equivalente a seguinte reescala nas cargas iônicas:

$$\rho_0(z) \Rightarrow \rho(z) - \tilde{\rho}$$

, onde $\tilde{\rho} \equiv \frac{\sigma(L_z)}{L_z}$ é uma densidade de carga uniforme (carga de fundo) com carga total extremamente oposta a carga líquida do sistema. Essa carga de fundo equivale assim a uma neutralidade fictícia da carga total, o que garante que o campo elétrico estará confinado na região entre as placas. Da mesma forma, podemos calcular o potencial eletrostático resultante de (3.41) e comparar com (3.40) para concluir que o potencial de reação devido a carga de fundo é:

$$\psi_r(z) = \frac{z^2}{2\varepsilon} \tilde{\rho}$$

A diferença de potencial entre as placas produzida por esse potencial de reação é:

$$\psi_0(z) = \frac{L_z^2}{2\varepsilon} \tilde{\rho}$$

3.5 O limite assintótico – solução exata para o caso linear

Para o caso linear, podemos fazer uma aproximação da equação (3.5) por meio da expansão da exponencial em série de Taylor e descartando termos de ordem 2 e superior, obtendo:

$$\nabla^2 \psi \approx -\frac{1}{\varepsilon} \sum_i [z_i q c_{i\infty} (1 - \beta z_i q \psi)]$$

A partir daqui será tratado apenas o caso para íons monovalentes ($z_- = -1$ e $z_+ = 1$), porém os cálculos a seguir são válidos para quaisquer íons, com seus devidos ajustes, desde que $z_+ = -z_-$. Substituindo, temos:

$$\nabla^2 \psi \approx \underbrace{\frac{2q^2 c_s \beta}{\varepsilon}}_{\kappa^2} \psi \quad (3.42)$$

onde c_s é a concentração assintótica de íons, $\xi_D^{-1} \equiv \kappa \equiv \sqrt{2\lambda_B c_s}$ é o inverso do comprimento de Debye sendo $\lambda_B \equiv \frac{\beta q^2}{\varepsilon}$ o comprimento de Bjerrum.

Expressando o potencial ψ como uma transformada de Fourier nas componentes transversais x e y , temos:

$$\psi(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\psi}(z; k_x, k_y) e^{ik_x x} e^{ik_y y} dk_x dk_y \quad (3.43)$$

Substituindo (3.43) em (3.42), obtemos:

$$\nabla^2 \left[\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\psi}(z; k_x, k_y) e^{ik_x x} e^{ik_y y} dk_x dk_y \right] \approx \kappa^2 \left[\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\psi}(z; k_x, k_y) e^{ik_x x} e^{ik_y y} dk_x dk_y \right]$$

Ou seja,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} \tilde{\psi}(z; k_x, k_y) - (k_x^2 + k_y^2) \tilde{\psi}(z; k_x, k_y) - \kappa^2 \tilde{\psi}(z; k_x, k_y) \right] e^{ik_x x} e^{ik_y y} dk_x dk_y = 0$$

Que é verdade se e somente se:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \tilde{\psi}(z; k_x, k_y) - k_T^2 \tilde{\psi}(z; k_x, k_y) - \kappa^2 \tilde{\psi}(z; k_x, k_y) = 0$$

onde $k_T^2 = k_x^2 + k_y^2$

Resolvendo essa equação pelo método de separação de variáveis, temos que:

$$\tilde{\psi}(z; k_x, k_y) = A(k_x, k_y) \sinh(kz) + B(k_x, k_y) \cosh(kz) \quad (3.44)$$

onde $k = \sqrt{k_T^2 + \kappa^2}$

Para encontrar as funções A e B , basta aplicar as condições de contorno, ou seja, em $z = 0$, imediatamente depois da placa 1, temos que $\vec{E} = \frac{\sigma_1(x,y)}{\varepsilon} \vec{e}_z$ e que em $z = L_z$, imediatamente antes da placa 2, $\vec{E} = -\frac{\sigma_2(x,y)}{\varepsilon} \vec{e}_z$, onde $\sigma_1(x,y)$ é a densidade de cargas livres da placa 1, $\sigma_2(x,y)$ é a densidade de cargas livres da placa 2 e \vec{e}_z é o vetor unitário na direção z . Para isso, expressamos a densidade de cargas livres de ambas placas como uma transformada de Fourier:

$$\sigma_i(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\sigma}_i(k_x, k_y) e^{ik_x x} e^{ik_y y} dk_x dk_y. \quad (3.45)$$

Então, usando o fato de que $E = -\frac{\partial \psi}{\partial z}$ (nas condições especificadas acima), temos em $z = 0$:

$$-\frac{\partial}{\partial z} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\psi}(0; k_x, k_y) e^{ik_x x} e^{ik_y y} dk_x dk_y \right] = \frac{1}{\varepsilon} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\sigma}_1(k_x, k_y) e^{ik_x x} e^{ik_y y} dk_x dk_y$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{\partial \tilde{\psi}(0; k_x, k_y)}{\partial z} + \frac{\tilde{\sigma}_1(k_x, k_y)}{\varepsilon} \right] e^{ik_x x} e^{ik_y y} dk_x dk_y = 0$$

Portanto:

$$\frac{\partial \tilde{\psi}(0; k_x, k_y)}{\partial z} + \frac{\tilde{\sigma}_1(k_x, k_y)}{\varepsilon} = 0$$

Analogamente, para $z = L_z$, temos:

$$\frac{\partial \tilde{\psi}(L_z; k_x, k_y)}{\partial z} - \frac{\tilde{\sigma}_2(k_x, k_y)}{\varepsilon} = 0$$

Portanto, temos duas condições:

1. $-\frac{\partial \tilde{\psi}(0; k_x, k_y)}{\partial z} = \frac{\tilde{\sigma}_1(k_x, k_y)}{\varepsilon}$
2. $-\frac{\partial \tilde{\psi}(L_z; k_x, k_y)}{\partial z} = -\frac{\tilde{\sigma}_2(k_x, k_y)}{\varepsilon}$

Aplicando a primeira condição em (3.44), temos:

$$-\frac{\partial \tilde{\psi}(z; k_x, k_y)}{\partial z} = -kA(k_x, k_y) \cosh(kz) - kB(k_x, k_y) \sinh(kz)$$

$$\frac{\tilde{\sigma}_1(k_x, k_y)}{\varepsilon} = -kA(k_x, k_y) \cosh(k0) - kB(k_x, k_y) \sinh(k0)$$

$$\frac{\tilde{\sigma}_1(k_x, k_y)}{\varepsilon} = -kA(k_x, k_y)$$

$$A(k_x, k_y) = -\frac{\tilde{\sigma}_1(k_x, k_y)}{k\varepsilon} \quad (3.46)$$

Aplicando a segunda condição em (3.44), temos:

$$-\frac{\partial \tilde{\psi}(z; k_x, k_y)}{\partial z} = -kA(k_x, k_y) \cosh(kz) - kB(k_x, k_y) \sinh(kz)$$

$$-\frac{\tilde{\sigma}_2(k_x, k_y)}{\varepsilon} = -kA(k_x, k_y) \cosh(kL_z) - kB(k_x, k_y) \sinh(kL_z)$$

Resolvendo para B , temos:

$$B(k_x, k_y) = \frac{\tilde{\sigma}_2(k_x, k_y)}{k\varepsilon \sinh(kL_z)} - A(k_x, k_y) \frac{\cosh(kL_z)}{\sinh(kL_z)}$$

Substituindo (3.46), resulta:

$$B(k_x, k_y) = \frac{\tilde{\sigma}_2(k_x, k_y) + \tilde{\sigma}_1(k_x, k_y) \cosh(kL_z)}{k\varepsilon \sinh(kL_z)} \quad (3.47)$$

Substituindo (3.46) e (3.47) em (3.44), obtemos:

$$\tilde{\psi}(z; k_x, k_y) = -\frac{\tilde{\sigma}_1(k_x, k_y)}{k\varepsilon} \sinh(kz) + \frac{\tilde{\sigma}_2(k_x, k_y) + \tilde{\sigma}_1(k_x, k_y) \cosh(kL_z)}{k\varepsilon \sinh(kL_z)} \cosh(kz)$$

Multiplicando ambos lados por $\sinh(kL_z)$, resulta:

$$\begin{aligned} & \tilde{\psi}(z; k_x, k_y) \sinh(kL_z) = \\ & = -\frac{\tilde{\sigma}_1(k_x, k_y)}{k\varepsilon} \sinh(kz) \sinh(kL_z) + \frac{\tilde{\sigma}_2(k_x, k_y) + \tilde{\sigma}_1(k_x, k_y) \cosh(kL_z)}{k\varepsilon} \cosh(kz) \end{aligned}$$

Usando a propriedade do cosseno hiperbólico da soma ($\cosh(x+y) = \cosh(x)\cosh(y) + \sinh(x)\sinh(y)$), com $x = kz$ e $y = -kL_z$, temos:

$$\tilde{\psi}(z; k_x, k_y) \sinh(kL_z) = \frac{\tilde{\sigma}_2(k_x, k_y)}{k\varepsilon} \cosh(kz) + \frac{\tilde{\sigma}_1(k_x, k_y)}{k\varepsilon} \cosh[k(z - L_z)]$$

Dividindo ambos lados por $\sinh(kL_z)$ e substituindo em (3.43), obtemos a expressão para o potencial:

$$\psi(x, y, z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{\tilde{\sigma}_2(k_x, k_y) \cosh(kz) + \tilde{\sigma}_1(k_x, k_y) \cosh[k(z - L_z)]}{k\varepsilon \sinh(kL_z)} e^{ik_x x} e^{ik_y y} dk_x dk_y \right] \quad (3.48)$$

3.5.1 O caso de placas com densidade de cargas homogêneas

Para o caso de cargas homogêneas, podemos utilizar a equação (3.48) considerando que $\tilde{\sigma}_1(k_x, k_y) = \sigma_1 \delta(k_x) \delta(k_y)$ e $\tilde{\sigma}_2(k_x, k_y) = \sigma_2 \delta(k_x) \delta(k_y)$, ou seja:

$$\psi(x, y, z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{\sigma_2 \delta(k_x) \delta(k_y) \cosh(kz) + \sigma_1 \delta(k_x) \delta(k_y) \cosh[k(z - L_z)]}{k\varepsilon \sinh(kL_z)} e^{ik_x x} e^{ik_y y} dk_x dk_y \right]$$

$$\psi(z) = \frac{\sigma_2 \cosh(\kappa z) + \sigma_1 \cosh[\kappa(z - L_z)]}{\kappa\varepsilon \sinh(\kappa L_z)} \quad (3.49)$$

Com isso, é possível obter a densidade de cargas positivas e negativas do sistema:

$$\rho_i = c_s e^{-\beta z_i q \psi} \approx c_s (1 - \beta z_i q \psi)$$

$$\rho_i = c_s \left(1 - \beta z_i q \frac{\sigma_2 \cosh(\kappa z) + \sigma_1 \cosh[\kappa(z - L_z)]}{\kappa\varepsilon \sinh(\kappa L_z)} \right) \quad (3.50)$$

E os coeficientes de adsorção podem ser expressor por:

$$\xi \equiv \frac{1}{c_s L_z} \int_0^{L_z} \rho dz$$

$$\xi_i = \frac{1}{c_s L_z} \int_0^{L_z} c_s \left(1 - \beta z_i q \frac{\sigma_2 \cosh(\kappa z) + \sigma_1 \cosh[\kappa(z - L_z)]}{\kappa\varepsilon \sinh(\kappa L_z)} \right) dz$$

$$\xi_i = \frac{1}{L_z} \left(z - \beta z_i q \frac{\sigma_2 \sinh(\kappa z) + \sigma_1 \sinh[\kappa(z - L_z)]}{\kappa^2 \varepsilon \sinh(\kappa L_z)} \right) \Big|_0^{L_z}$$

$$\xi_i = \frac{1}{L_z} \left(L_z - \beta z_i q \frac{\sigma_2 \sinh(\kappa L_z)}{\kappa^2 \varepsilon \sinh(\kappa L_z)} - \beta z_i q \frac{\sigma_1 \sinh[\kappa(-L_z)]}{\kappa^2 \varepsilon \sinh(\kappa L_z)} \right)$$

$$\xi_i = \left(1 - \beta z_i q \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{L_z \kappa^2 \varepsilon} \right) \quad (3.51)$$

onde ξ_i é o coeficiente de adsorção para o íon do tipo i .

Este coeficiente de adsorção carrega a informação da quantidade de íons que é adsorvida pelo sistema em função da concentração do reservatório. Note que para distâncias muito grande entre as placas ($L_z \rightarrow \infty$), os coeficientes de adsorção tanto para os íons positivos ($i = +$) quanto para os íons negativos ($i = -$) tendem a unidade $\xi_i \approx 1$, indicando que o sistema adsorve a mesma quantidade de íons positivos e negativos, sendo esta a concentração do reservatório.

Também é possível resolver a equação de Poisson-Boltzmann para o caso linear considerando a densidade de cargas de fundo (método das funções de Green), de tal forma que a equação de Poisson-Boltzmann linearizada (3.42) tem a forma:

$$\nabla^2 \psi = \kappa^2 \psi - \tilde{\rho}$$

Para este método, utilizamos as seguintes condições de contorno:

1. $\psi(0) = 0$
2. $\psi(L_z) = 0$

Aplicamos a seguinte substituição de variáveis:

$$\tilde{\psi} = \psi - \frac{\tilde{\rho}}{\kappa^2} \Rightarrow \nabla^2 \tilde{\psi} = \nabla^2 \psi$$

Com isso, podemos reescrever as condições de contorno como:

1. $\tilde{\psi}(0) = -\frac{\tilde{\rho}}{\kappa^2}$
2. $\tilde{\psi}(L_z) = -\frac{\tilde{\rho}}{\kappa^2}$

E também, é possível reescrever a equação de Poisson-Boltzmann linearizada na forma:

$$\nabla^2 \tilde{\psi} = \kappa^2 \tilde{\psi}$$

Cuja solução pode ser obtida sabendo que $\tilde{\psi}$ não tem dependência nas coordenadas transversais, devido a simetria do problema. Com isso, a solução pode ser expressa por:

$$\tilde{\psi}(z) = A \cosh(\kappa z) + B \sinh(\kappa z)$$

Aplicando as condições de contorno, temos:

$$1. \tilde{\psi}(0) = -\frac{\tilde{\rho}}{\kappa^2}$$

$$A = -\frac{\tilde{\rho}}{\kappa^2}$$

Substituindo na segunda condição, resulta:

$$2. \tilde{\psi}(L_z) = -\frac{\tilde{\rho}}{\kappa^2}$$

$$-\frac{\tilde{\rho}}{\kappa^2} \cosh(\kappa L_z) + B \sinh(\kappa L_z) = -\frac{\tilde{\rho}}{\kappa^2}$$

$$B = \frac{\tilde{\rho} \cosh(\kappa L_z) - 1}{\kappa^2 \sinh(\kappa L_z)}$$

Ou seja, a solução para o método das funções de Green pode ser dada por:

$$\tilde{\psi}(z) = -\frac{\tilde{\rho}}{\kappa^2} \cosh(\kappa z) + \frac{\tilde{\rho} \cosh(\kappa L_z) - 1}{\kappa^2 \sinh(\kappa L_z)} \sinh(\kappa z)$$

Ou seja:

$$\psi(z) = -\frac{\tilde{\rho}}{\kappa^2} \cosh(\kappa z) + \frac{\tilde{\rho} \cosh(\kappa L_z) - 1}{\kappa^2 \sinh(\kappa L_z)} \sinh(\kappa z) + \frac{\tilde{\rho}}{\kappa^2}$$

Colocando termos em evidência, temos:

$$\psi(z) = \frac{\tilde{\rho}}{\kappa^2 \sinh(\kappa L_z)} [-\sinh(\kappa L_z) \cosh(\kappa z) + \cosh(\kappa L_z) \sinh(\kappa z) - \sinh(\kappa z) + \sinh(\kappa L_z)]$$

Utilizando a propriedade do seno hiperbólico da soma, resulta:

$$\psi(z) = \frac{\tilde{\rho}}{\kappa^2 \sinh(\kappa L_z)} [\sinh[\kappa(z - L_z)] - \sinh(\kappa z) + \sinh(\kappa L_z)]$$

Podemos também, escrever a densidade de carga de fundo em função das densidades de carga das placas pela condição de campo elétrico nulo fora da região entre as placas, ou seja:

$$E_z = -\left. \frac{d\psi(z)}{dz} \right|_{z=0} = \frac{\sigma_1}{\varepsilon}$$

Ou seja:

$$\frac{\tilde{\rho}}{\kappa \sinh(\kappa L_z)} [\cosh[\kappa(z - L_z)] - \cosh(\kappa z)] \Big|_0 = -\frac{\sigma_1}{\varepsilon}$$

Isolando para $\tilde{\rho}$, resulta:

$$\tilde{\rho} = \frac{\sigma_1}{\varepsilon} \frac{\kappa \sinh(\kappa L_z)}{1 - \cosh[\kappa(-L_z)]}$$

Portanto,

$$\tilde{\rho} = \frac{\sigma_1}{\varepsilon} \frac{\kappa \sinh(\kappa L_z)}{1 - \cosh(\kappa L_z)}$$

Logo, podemos escrever o potencial eletrostático na forma:

$$\psi(z) = \frac{\sigma_1}{\varepsilon \kappa} \frac{\sinh[\kappa(z - L_z)] - \sinh(\kappa z) + \sinh(\kappa L_z)}{1 - \cosh(\kappa L_z)} \quad (3.52)$$

Com isso, é possível calcular a densidade de cargas do sistema da seguinte forma:

$$\rho_i = c_s \left(1 - \beta z_i q \frac{\sigma_1}{\varepsilon \kappa} \frac{\sinh[\kappa(z - L_z)] - \sinh(\kappa z) + \sinh(\kappa L_z)}{1 - \cosh(\kappa L_z)} \right) \quad (3.53)$$

Com isto, podemos obter os coeficientes de adsorção para este caso também, que são dados por:

$$\xi_i = \frac{1}{c_s L_z} \int_0^{L_z} c_s \left(1 - \beta z_i q \frac{\sigma_1}{\varepsilon \kappa} \frac{\sinh[\kappa(z - L_z)] - \sinh(\kappa z) + \sinh(\kappa L_z)}{1 - \cosh(\kappa L_z)} \right) dz$$

Integrando, resulta:

$$\xi_i = \frac{1}{L_z} \left(z - \beta z_i q \frac{\sigma_1 \cosh[\kappa(z - L_z)] - \cosh(\kappa z) + z\kappa \sinh(\kappa L_z)}{\varepsilon \kappa^2 (1 - \cosh(\kappa L_z))} \right) \Big|_0^{L_z}$$

Aplicando os limites de integração, resulta:

$$\xi_i = \frac{1}{L_z} \left(L_z - \beta z_i q \frac{\sigma_1 (1 - \cosh(\kappa L_z) + L_z \kappa \sinh(\kappa L_z) - (\cosh[\kappa(-L_z)] - 1))}{\varepsilon \kappa^2 (1 - \cosh(\kappa L_z))} \right)$$

Portanto, os coeficientes de adsorção têm a forma:

$$\xi_i = \left(1 - \beta z_i q \frac{\sigma_1}{L_z \varepsilon \kappa^2} \frac{L_z \kappa \sinh(\kappa L_z) - 2 \cosh(\kappa L_z)}{1 - \cosh(\kappa L_z)} \right) \quad (3.54)$$

No limite para grandes distâncias entre as placas, temos:

$$\lim_{L_z \rightarrow \infty} \xi_i = \lim_{L_z \rightarrow \infty} \left(1 - \beta z_i q \frac{\sigma_1}{L_z \varepsilon \kappa^2} \frac{L_z \kappa \sinh(\kappa L_z) - 2 \cosh(\kappa L_z)}{1 - \cosh(\kappa L_z)} \right)$$

Separando no limite da soma, temos:

$$\lim_{L_z \rightarrow \infty} \xi_i = 1 - \lim_{L_z \rightarrow \infty} \left(\beta z_i q \frac{\sigma_1}{L_z \varepsilon \kappa^2} \frac{L_z \kappa \sinh(\kappa L_z)}{1 - \cosh(\kappa L_z)} \right) - \lim_{L_z \rightarrow \infty} \left(\beta z_i q \frac{\sigma_1}{L_z \varepsilon \kappa^2} \frac{2 \cosh(\kappa L_z)}{1 - \cosh(\kappa L_z)} \right)$$

O segundo limite vai a zero, logo:

$$\lim_{L_z \rightarrow \infty} \xi_i = 1 - \lim_{L_z \rightarrow \infty} \left(\beta z_i q \frac{\sigma_1}{\varepsilon \kappa^2} \frac{\kappa \sinh(\kappa L_z)}{1 - \cosh(\kappa L_z)} \right)$$

Colocando $e^{\kappa L_z}$ em evidência, resulta:

$$\lim_{L_z \rightarrow \infty} \xi_i = 1 - \lim_{L_z \rightarrow \infty} \left(\beta z_i q \frac{\sigma_1}{2\varepsilon \kappa^2} \frac{\kappa e^{\kappa L_z} (1 - e^{-2\kappa L_z})}{1 - \frac{e^{\kappa L_z} (1 + e^{-2\kappa L_z})}{2}} \right)$$

Simplificando, temos:

$$\lim_{L_z \rightarrow \infty} \xi_i = 1 - \lim_{L_z \rightarrow \infty} \left(\beta z_i q \frac{\sigma_1}{2\varepsilon \kappa} \frac{1 - e^{-2\kappa L_z}}{e^{-\kappa L_z} - \frac{(1 + e^{-2\kappa L_z})}{2}} \right)$$

Aplicando o limite, obtemos:

$$\lim_{L_z \rightarrow \infty} \xi_i = 1 - \left(\beta z_i q \frac{\sigma_1}{2\varepsilon\kappa} \frac{1}{\frac{-1}{2}} \right)$$

Ou seja,

$$\lim_{L_z \rightarrow \infty} \xi_i = 1 + \left(\beta z_i q \frac{\sigma_1}{\varepsilon\kappa} \right)$$

Substituindo $\varepsilon = \frac{2q^2 c_s \beta}{\kappa^2}$ resulta:

$$\lim_{L_z \rightarrow \infty} \xi_i = 1 + \frac{z_i \sigma_1 \kappa}{2q c_s}$$

Com isso, é possível notar que com o aumento da concentração de íons do reservatório, a adsorção do sistema diminui para altas distâncias entre as placas. Além disso, é possível notar que o sistema adsorve mais íons positivos do que negativos, devido a presença da valência z_i do íon na equação acima.

4 Solução numérica da Equação de Poisson-Boltzmann

4.1 Introdução

A equação de Poisson-Boltzmann pode não possuir uma solução analítica, restando realizar uma busca pela solução por meio de métodos numéricos, com a ajuda de programas computacionais. Para a busca por essas soluções foi utilizada a linguagem “Fortran” para fazer um programa capaz de calcular o campo em determinadas regiões do espaço. Mas para elaborar o código computacional é necessário algum embasamento teórico, com equações simples que precisam ser repetidas um número finito de vezes, porém muito grande, impossibilitando o cálculo manual. Para isso é necessário fazer algumas aproximações e considerações que serão delineados mais para frente.

Será tratado apenas um método para a busca destas soluções, que é o método das equações integrais, que consiste em transformar todas as equações diferenciais em equações integrais (que são mais fáceis de se implementar numericamente).

4.2 Implementação numérica – método das equações integrais

Para a utilização deste método, será considerado apenas o caso de placas homogêneas, ou seja, cuja densidade superficial de carga seja constante em toda a placa. É possível transformar a equação de Poisson (uma equação diferencial) em equações integrais acopladas. Sabe-se a solução do problema para as direções paralelas às placas, logo calculemos apenas a direção perpendicular à elas. Logo basta integrar ambos lados da equação (3.7) (unidimensional) da seguinte forma:

$$\int \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) dz = \int (f(\psi(z))) dz$$

Usando o fato de que $E(\vec{r}) = -\vec{\nabla}\psi$ na equação anterior e integrando esta equação, temos duas equações acopladas que devem ser alto-consistentes:

$$\begin{cases} E(z) = -\int (f(\psi(z))) dz + E_0 \\ \psi(z) = -\int E(z) dz + \psi_0 \end{cases} \quad (4.1)$$

Porém, para utilizar este método, deve-se conhecer E_0 (que é a descontinuidade do campo ao passar por uma superfície eletricamente carregada) e a constante ψ_0 . Para obtermos E_0 basta utilizar a continuidade do deslocamento elétrico ($D(z)$) sobre a interface, ou seja:

$$D_+(z) - D_-(z) = \sigma_f,$$

sendo σ_f a densidade superficial de cargas livres (não ligadas). Resulta daí que:

$$\varepsilon_1 E_+ - E_- \varepsilon_2 = \sigma_f$$

$$E_+ = \frac{\sigma_f}{\varepsilon_1} + E_- \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \quad (4.2)$$

onde E_+ é o campo logo após a superfície, em um meio cuja permitividade elétrica é ε_1 , E_- é o campo antes da superfície, em um meio cuja permitividade elétrica é ε_2 .

Também, precisa-se saber o valor de ψ_0 que pode ser obtido a partir da condição de eletro-neutralidade global, ou seja, a soma das cargas nas placas tem que igual às cargas induzidas no eletrólito:

$$\int_0^{Lz} \rho(z) dz = -\sigma \quad (4.3)$$

Sabendo a forma de $f(\psi(z))$, conhecemos também a forma de ρ , logo pode-se descobrir a forma de ψ_0 substituindo-se (4.3) em (4.1).

4.3 Variáveis adimensionais – casos linear e não-linear

Para a aplicação do cálculo numérico, é conveniente a utilização de variáveis adimensionais, logo utilizaremos alguns parâmetros para fazer este processo. Seguem os parâmetros que serão utilizados:

Parâmetro	Valor Numérico
q (carga elementar)	1.602×10^{-19} C
k_B (constante de Boltzmann)	1.38×10^{-23} J/K
λ_B (Comprimento de Bjerrum)	0.72 nm (meio aquoso, temperatura ambiente)
1 Mol (1 molar)	6.022×10^{-4} nm ⁻³

Seguem as leis de conversão:

Variável dimensional	Variável adimensional
Posição r	$\tilde{r} = \frac{r}{\lambda_B}$
Potencial ψ	$\phi = \beta q \psi$
Densidade ρ	$\tilde{\rho} = \lambda_B^3 \rho$
Concentração assintótica do íon i c_i	$\tilde{c}_i = \lambda_B^3 c_i$
Campo elétrico \vec{E}	$\vec{\tilde{E}} = \lambda_B \beta q \vec{E}$
Densidade superficial de carga σ	$\tilde{\sigma} = \frac{\lambda_B^2 \sigma}{q}$
Comprimento de Debye κ	$\tilde{\kappa} = \lambda_B \kappa$

onde, $\kappa = [\lambda_B \sum_i (c_i z_i^2)]^{\frac{1}{2}}$ e $\lambda_B = \frac{q^2 \beta}{\epsilon}$ Para o caso linear, na direção perpendicular às placas (z), temos:

$$\frac{\partial E(z)}{\partial z} = \frac{\rho_i}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon} \sum_i (z_i q c_i e^{-\beta q z_i \psi(z)}) \approx \frac{1}{\epsilon} \sum_i (z_i q \tilde{c}_i (1 - \beta q z_i \psi(z)))$$

$$\frac{\partial E(z)}{\partial z} = \frac{\rho_i}{\epsilon} = -\frac{q^2 \beta \psi(z)}{\epsilon} \sum_i (c_i z_i^2)$$

Substituindo $\lambda_B = \frac{q^2 \beta}{\epsilon}$, temos:

$$\frac{\partial E(z)}{\partial z} = \frac{\rho_i}{\epsilon} = -\lambda_B \psi(z) \sum_i (c_i z_i^2) = -\kappa^2 \psi(z) \quad (4.4)$$

Logo, temos que:

$$E(z) = -\kappa^2 \int_0^{L_z} \psi(z) dz$$

Ao adimensionar e adicionar o campo da placa (equação (4.2) com $E_- = 0$), resulta em:

$$\tilde{E}(z) = \tilde{\sigma}_f - \tilde{\kappa}^2 \int_0^{\tilde{L}_z} \phi(\tilde{z}) d\tilde{z} \quad (4.5)$$

Usando a condição de eletroneutralidade do sistema (4.3), obtemos:

$$\frac{\lambda_B^2}{q} \int_0^{Lz} \rho(z) dz = -\frac{\lambda_B^2}{q} \sigma \Rightarrow \int_0^{\tilde{L}_z} \tilde{\rho}(\tilde{z}) d\tilde{z} = -\tilde{\sigma}$$

Adimensionando (4.4), resulta em:

$$\frac{\lambda_B^3 \rho_i}{q} = -\frac{\varepsilon \lambda_B^3 \kappa^2 \psi(z)}{q} \Rightarrow \tilde{\rho}_i = -\tilde{\kappa}^2 q \beta \psi(z) \Rightarrow \tilde{\rho}_i = -\tilde{\kappa}^2 \phi(\tilde{z})$$

Fazendo agora a associação $\phi \leftrightarrow \phi - \phi_0$ e integrando ambos lados da equação acima, resulta:

$$\int_0^{\tilde{L}_z} \tilde{\rho}_i(\tilde{z}) d\tilde{z} = -\tilde{\kappa}^2 \left[\int_0^{\tilde{L}_z} \phi(\tilde{z}) d\tilde{z} - \tilde{L}_z \phi_0 \right] \Rightarrow \tilde{\sigma} = \tilde{\kappa}^2 \left[\int_0^{\tilde{L}_z} \phi(\tilde{z}) d\tilde{z} - \tilde{L}_z \phi_0 \right]$$

Portanto, podemos escrever a constante ϕ_0 na forma:

$$\phi_0 = \frac{1}{\tilde{L}_z \tilde{\kappa}^2} \left(\tilde{\kappa}^2 \int_0^{\tilde{L}_z} \phi(\tilde{z}) d\tilde{z} - \tilde{\sigma} \right) \quad (4.6)$$

Adimensionando a segunda equação de (4.1), temos:

$$q\beta\psi(z) = -q\beta \int_0^{Lz} E(z) dz + q\beta\psi_0,$$

$$\phi(\tilde{z}) = -\int_0^{\tilde{L}_z} \tilde{E}(\tilde{z}) d\tilde{z} + \tilde{\psi}_0.$$

Note que $\tilde{\psi}_0$ não é necessariamente igual à ϕ_0 , pois eles foram construídos de maneiras distintas (ψ_0 foi construído como a constante de integração da integral de ψ e ϕ_0 não foi apenas uma constante de integração, pois ele fez parte da integral, o que pode ser notado pela aparição de L_z multiplicando-o). Logo, para considerarmos a constante ϕ_0 (a constante

interessada), basta considerar o cálculo de $\phi(\tilde{z})$ sem a constante ψ_0 e fazer a associação de que $\phi(\tilde{z}) \leftrightarrow \phi(\tilde{z}) - \phi_0$. Logo, temos:

$$\phi(\tilde{z}) = - \int_0^{\tilde{L}_z} \tilde{E}(\tilde{z}) d\tilde{z}, \quad (4.7)$$

$$\phi(\tilde{z}) = \phi(\tilde{z}) - \phi_0,$$

$$\phi(\tilde{z}) = - \int_0^{\tilde{L}_z} \tilde{E}(\tilde{z}) d\tilde{z} - \frac{1}{\tilde{L}_z \tilde{\kappa}^2} \left(\tilde{\kappa}^2 \int_0^{\tilde{L}_z} \phi(\tilde{z}) - \tilde{\sigma} \right). \quad (4.8)$$

Observe que no caso de duas placas, na equação (4.5), $\tilde{\sigma}_f$ é apenas a densidade superficial de carga da placa localizada em $z = 0$, pois como a integral é definida de 0 à L_z , apenas a placa localizada em $z = 0$ possui uma contribuição para o campo elétrico pelo fato da soma partir de 0 até L_z (pode-se pensar que enquanto a soma está na metade, por exemplo, a superfície Gaussiana associada à esta nova integral não englobaria ainda a descontinuidade da placa em L_z). Se a soma fosse de L_z à 0, $\tilde{\sigma}_f$ seria a densidade superficial da placa localizada em L_z . Por outro lado, na equação (4.8), $\tilde{\sigma}$ é a soma da densidade superficial de carga de ambas placas, pois foi utilizado a condição de eletroneutralidade do sistema, logo a soma de todas as cargas contidas no sistema deve ser nula.

Com as equações (4.8), (4.5) e (4.7) foi possível fazer um programa em Fortran para calcular o campo elétrico entre duas placas planas, uma localizada em $z = 0$ e a outra em $z = L_z$. Nas figuras (4.1) e (4.2), são mostradas curvas de posição *versus* campo elétrico feito com os dados obtidos pelo programa¹:

¹ O programa pode ser visto no apêndice 2

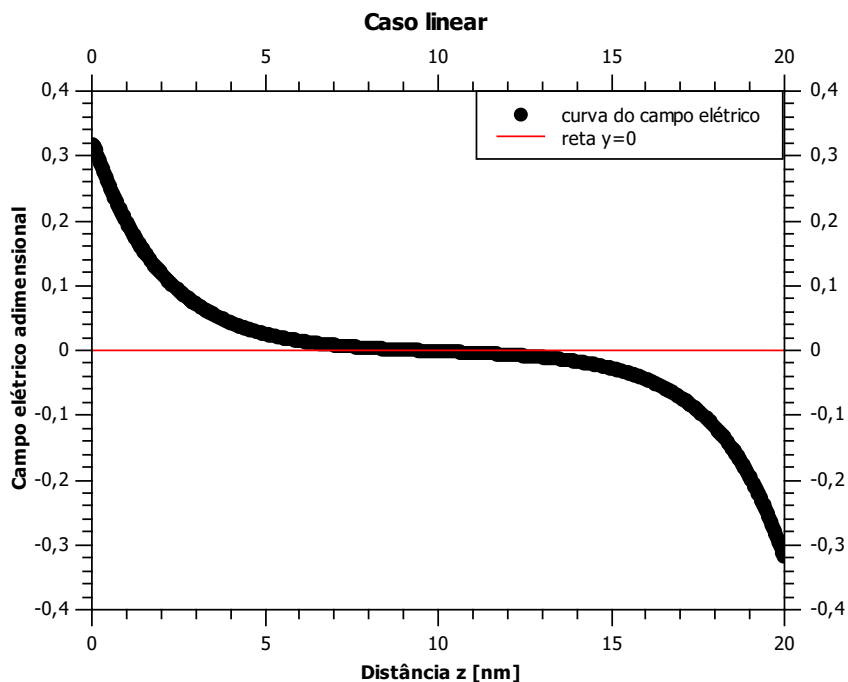


Figura 4.1 – Distribuição do campo elétrico entre duas placas, uma localizada em $z = 0$ e outra em $L_z = 20$. Ambas possuem densidade superficial de $\sigma = 0.1 \text{ C/m}^2$ e comprimento de Debye $\kappa = 0.5 \text{ m}^{-1}$

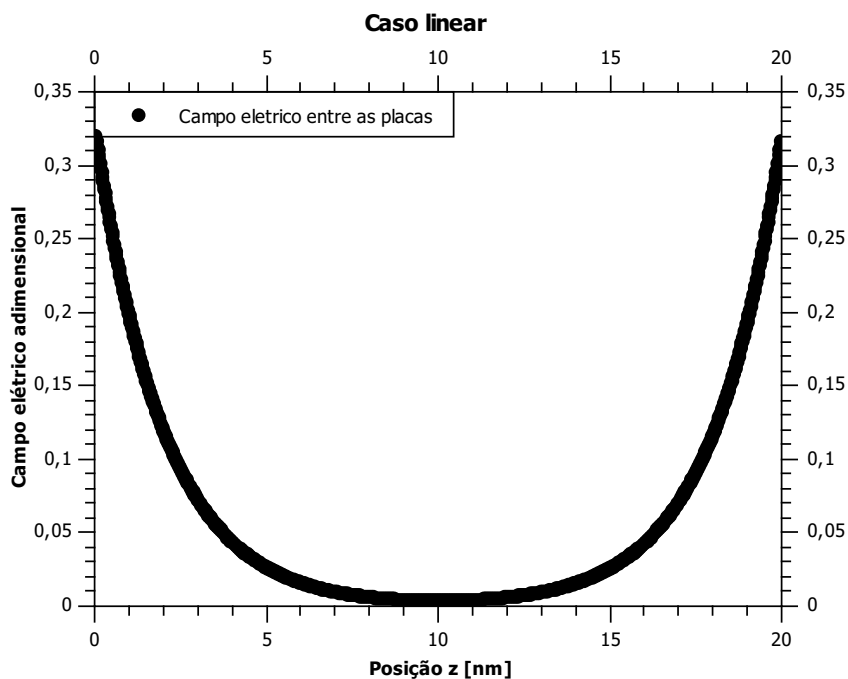


Figura 4.2 – Distribuição do campo elétrico entre duas placas, uma localizada em $z = 0$ com densidade superficial de carga $\sigma = 0.1 \text{ C/m}^2$ e outra em $L_z = 20$ com densidade superficial de carga $\sigma = -0.1 \text{ C/m}^2$ e comprimento de Debye $\kappa = 0.5 \text{ m}^{-1}$

Para o caso não linear, na direção perpendicular às placas (z), temos:

$$\frac{\partial E(z)}{\partial z} = \frac{\rho_i}{\varepsilon} = 2\frac{q}{\varepsilon}c_s \sinh(\beta q\psi(z))$$

onde c_s é a concentração assintótica de íons.

Adimensionando, temos:

$$q\beta\lambda_B^3 \frac{\partial E(z)}{\partial z} = 2q\beta\lambda_B^3 \frac{q}{\varepsilon}c_s \sinh(\phi(z))$$

$$q\beta\lambda_B^3 \frac{\partial E(z)}{\partial z} = -2\lambda_B\tilde{c}_s \sinh(\phi(z))$$

$$\frac{\partial \tilde{E}(\tilde{z})}{\partial \tilde{z}} = -2\tilde{c}_s \sinh(\phi(\tilde{z}))$$

Integrando ambos lados resulta (a constante de integração será aquela relacionado à descontinuidade do campo na placa localizada em $z = 0$):

$$\tilde{E} = -2\tilde{c}_s \int_0^{\tilde{L}z} \sinh(\phi(\tilde{z})) d\tilde{z} + \sigma_f \quad (4.9)$$

Usando a condição de eletroneutralidade do sistema, resulta:

$$\int_0^{\tilde{L}z} \tilde{\rho}(\tilde{z}) d\tilde{z} = -\tilde{\sigma}$$

$$\sum_{i=\pm} \int_0^{\tilde{L}z} \tilde{\rho}_i(\tilde{z}) d\tilde{z} = -\tilde{\sigma}$$

onde $\rho_{\pm} = \pm\tilde{c}_s e^{\mp\phi(\tilde{z})}$

Fazendo a associação $\phi \leftrightarrow \phi - \phi_0$ e definindo $I_{\pm} = \pm \int_0^{\tilde{L}z} \tilde{c}_s e^{\mp\phi(\tilde{z})} d\tilde{z}$, temos:

$$I_+ e^{\phi_0} - I_- e^{-\phi_0} = -\frac{\tilde{\sigma}}{\tilde{c}_s}$$

Multiplicando ambos lados por e^{ϕ_0} e completando quadrado, temos:

$$I_+ \left(e^{\phi_0} + \frac{\tilde{\sigma}}{2I_+\tilde{c}_s} \right)^2 - I_+ \left(\frac{\tilde{\sigma}}{2I_+\tilde{c}_s} \right)^2 = I_-$$

Dividindo ambos lados por I_- , resulta:

$$\left(e^{\phi_0} + \frac{\tilde{\sigma}}{2I_+\tilde{c}_s} \right)^2 = \left(\frac{\tilde{\sigma}}{2I_+\tilde{c}_s} \right)^2 + \frac{I_-}{I_+}$$

Tirando a raiz quadrada de ambos lados, temos:

$$\left(e^{\phi_0} + \frac{\tilde{\sigma}}{2I_+\tilde{c}_s} \right) = \pm \sqrt{\left(\frac{\tilde{\sigma}}{2I_+\tilde{c}_s} \right)^2 + \frac{I_-}{I_+}}$$

$$e^{\phi_0} = -\frac{\tilde{\sigma}}{2I_+\tilde{c}_s} \pm \sqrt{\left(\frac{\tilde{\sigma}}{2I_+\tilde{c}_s} \right)^2 + \frac{I_-}{I_+}}$$

Tirando o logaritmo de ambos lados, resulta:

$$\phi_0 = \ln \left[-\frac{\tilde{\sigma}}{2I_+\tilde{c}_s} \pm \sqrt{\left(\frac{\tilde{\sigma}}{2I_+\tilde{c}_s} \right)^2 + \frac{I_-}{I_+}} \right]$$

Como a função logarítmica não é definida para números negativos, desconsideramos a solução negativa. Colocando $\frac{\tilde{\sigma}}{2I_+\tilde{c}_s}$ em evidência, resulta:

$$\phi_0 = \ln \left[\frac{\tilde{\sigma}}{2I_+\tilde{c}_s} \left(\sqrt{1 + \frac{4I_+I_-\tilde{c}_s^2}{\tilde{\sigma}^2}} - 1 \right) \right] \quad (4.10)$$

Com as equações (4.7), (4.9) e (4.10) foi possível criar um programa em linguagem Fortran para calcular o campo elétrico. Seguem algumas imagens de posição *versus* campo elétrico feito com os dados obtidos pelo programa²:

² O programa pode ser visto no Apêndice 2

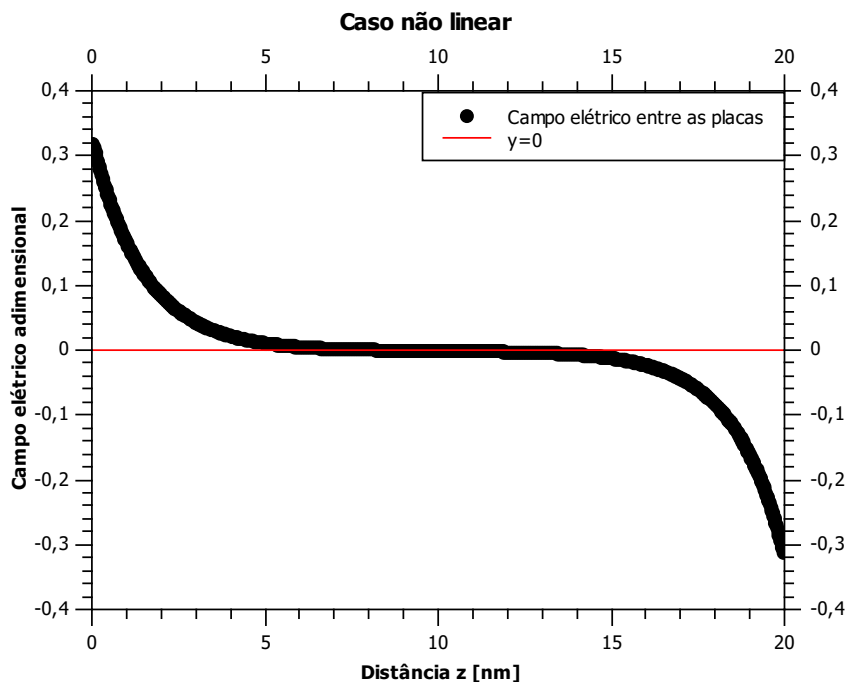


Figura 4.3 – Distribuição do campo elétrico entre duas placas, uma localizada em $z = 0$ e outra em $L_z = 20$. Ambas possuem densidade superficial de $\sigma = 0.1 \text{ C/m}^2$ e concentração assintótica de íons $c_s = 0.5 \text{ M}$

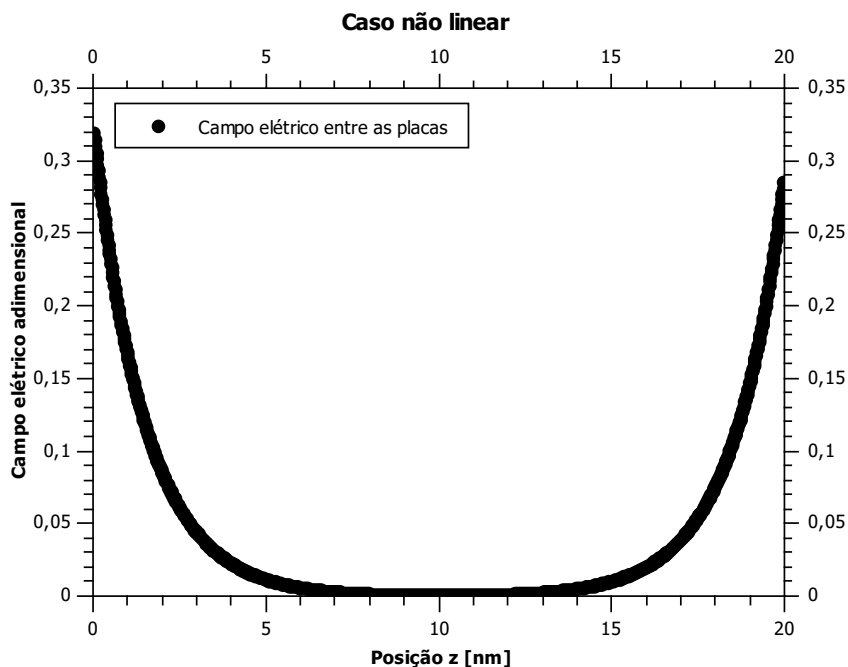


Figura 4.4 – Distribuição do campo elétrico entre duas placas, uma localizada em $z = 0$ com densidade superficial de carga $\sigma = 0.1 \text{ C/m}^2$ e outra em $L_z = 20$ com densidade superficial de carga $\sigma = -0.09 \text{ C/m}^2$ e concentração assintótica de íons $c_s = 0.5 \text{ M}$

Nas figuras (4.5), (4.6) e (4.7), pode-se ver a diferença entre os campos no caso linear e não linear para densidades superficiais de cargas diferentes (ambas placas possuem a mesma densidade superficial de carga). Em todas as figuras foram utilizados os seguintes parâmetros: Uma placa localizada em $z = 0$ e outra em $L_z = 20$ e concentração assintótica de íons $c_s = 0.5$ M.

Já nas figuras (4.8), (4.9) e (4.10), nota-se a diferença entre o caso linear e não linear de acordo com o aumento das cargas superficiais, onde observa-se que no caso não linear o campo decai mais rapidamente decorrente da blindagem dos íons. Nota-se que a aproximação linear não descreve o sistema para altas densidades de cargas superficiais.

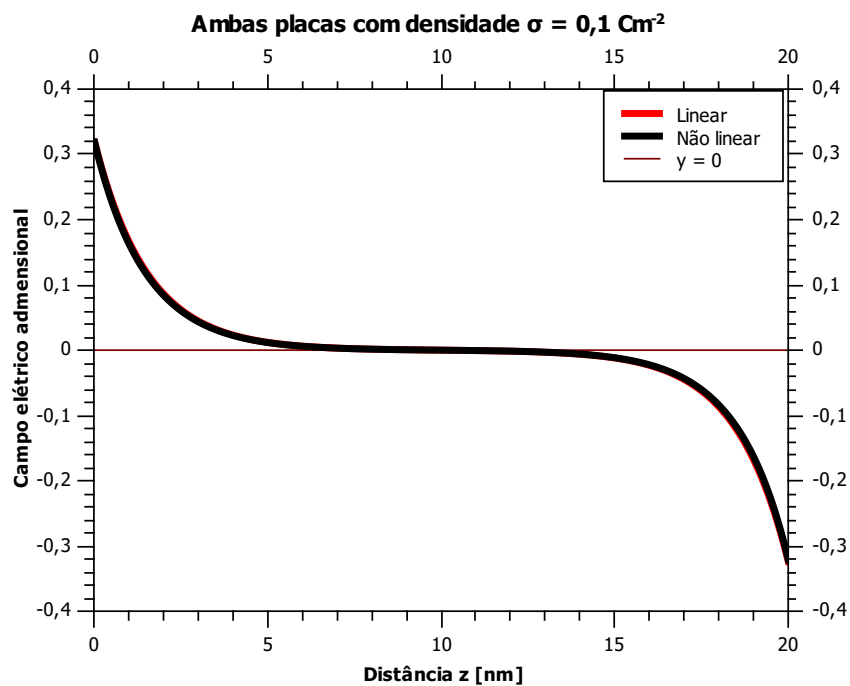
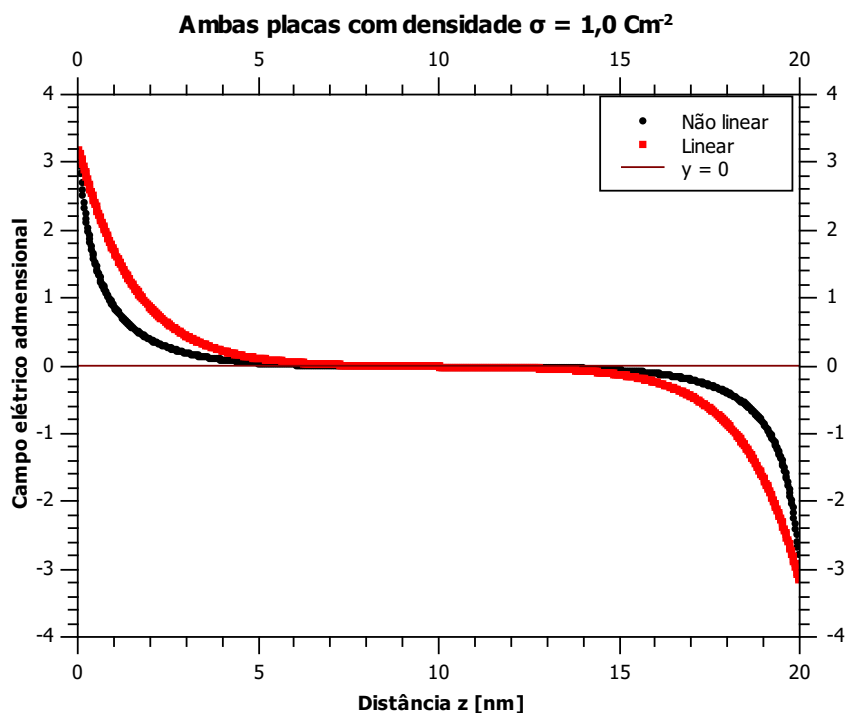
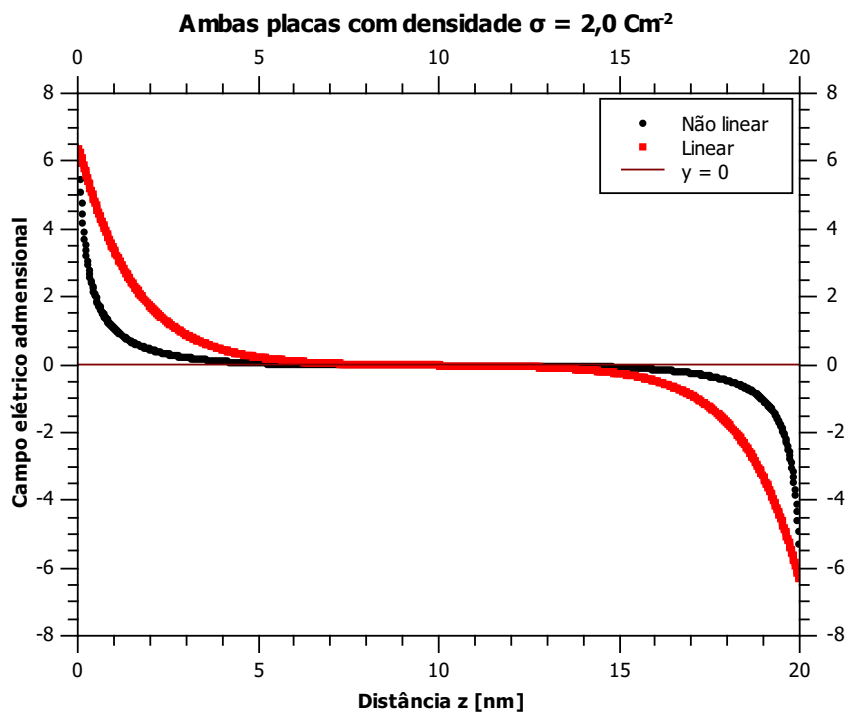


Figura 4.5 – Comparação entre o caso linear e não linear para $\sigma = 0,1 \text{ Cm}^{-2}$

Figura 4.6 – Comparação entre o caso linear e não linear para $\sigma = 1,0 \text{ Cm}^{-2}$ Figura 4.7 – Comparação entre o caso linear e não linear para $\sigma = 2,0 \text{ Cm}^{-2}$

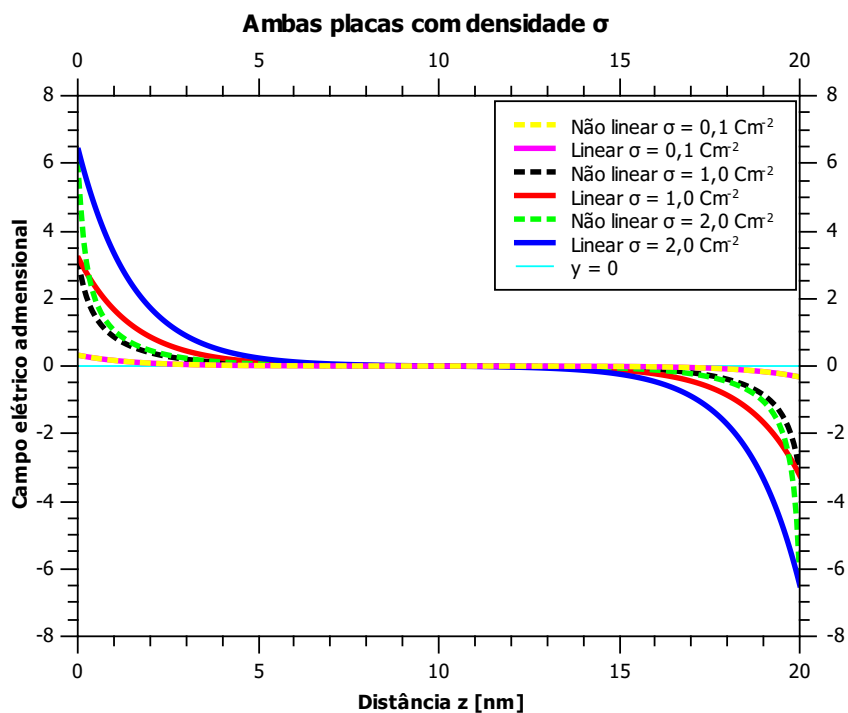


Figura 4.8 – Comparação entre o caso linear e não linear para diferentes densidades de cargas

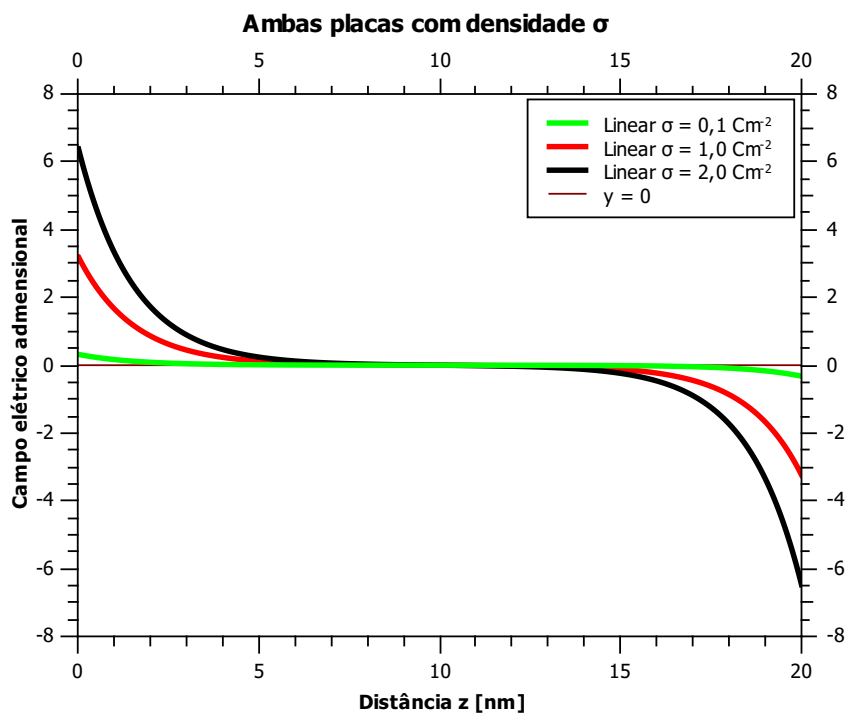


Figura 4.9 – Comparação entre o caso linear para diferentes densidades de cargas

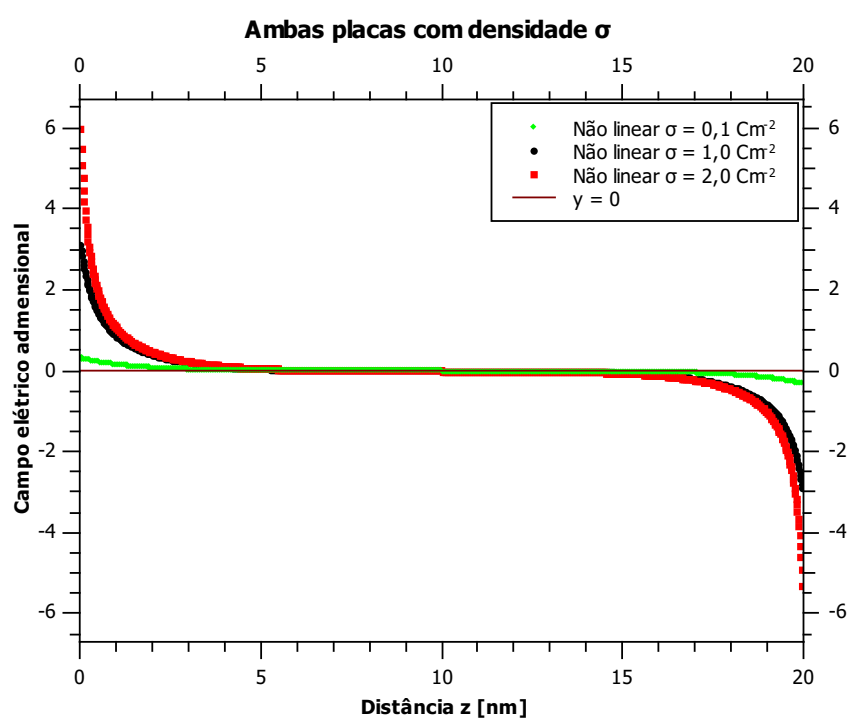


Figura 4.10 – Comparação entre o caso não linear para diferentes densidades de cargas

5 Resultados Parciais

5.1 Introdução

Utilizando as equações descritas nos capítulos anteriores, foram feitos vários programas em linguagem fortran para efetuar cálculos numéricos da densidade de cargas, grande potencial termodinâmico e a força sobre a segunda placa. Nesse capítulo, vamos apresentar esses resultados, ressaltando e discutindo as diferenças entre as abordagens consideradas.

5.1.1 Estrutura do eletrólito

Por meio da solução numérica da equação de PB, foi possível calcular o perfil das densidades de carga para os modelos de Donnan (método das equações integrais) e o modelo de Green (método das funções de Green), obtendo os gráficos das figuras (5.1) e (5.2).

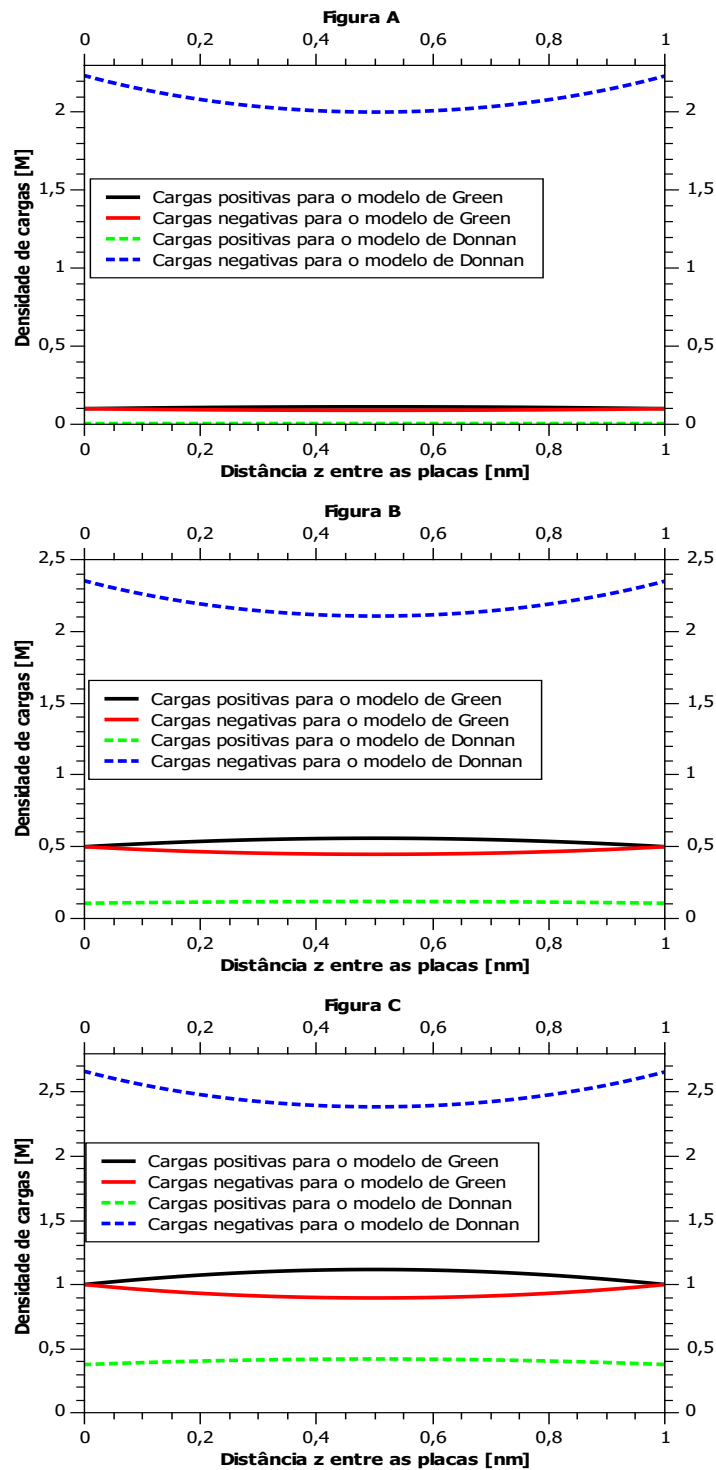


Figura 5.1 – Comparação entre as densidades de carga para ambos modelos com a distância entre as placas igual a 1 nm. A carga superficial das placas é $\sigma = 0,1$ C/m², e a concentração de íons no reservatório é $c_s = 0,1$ M (figura A), $c_s = 0,5$ M (figura B) e $c_s = 1,0$ M (figura C)

As figuras (5.1) mostram a distribuição de íons como função da distância z da primeira placa obtidas através do método das funções de Green e do método Donnan. Observa-se que, para pequenas distâncias entre as placas, os perfis de densidade para o modelo de Green ficam muito próximos da concentração do reservatório em qualquer ponto entre as placas. Isso ocorre, pois não há nenhuma restrição de eletroneutralidade no sistema utilizando este método.

Já para o modelo de Donnan, as densidades de cargas negativas do sistema são bem maiores do que a do reservatório. Isso se deve, pois o reservatório fornece íons para o eletrólito para garantir a eletroneutralidade do sistema, como as densidades de carga de ambas placas eram positivas, o reservatório teve que fornecer muitas cargas negativas para o eletrólito.

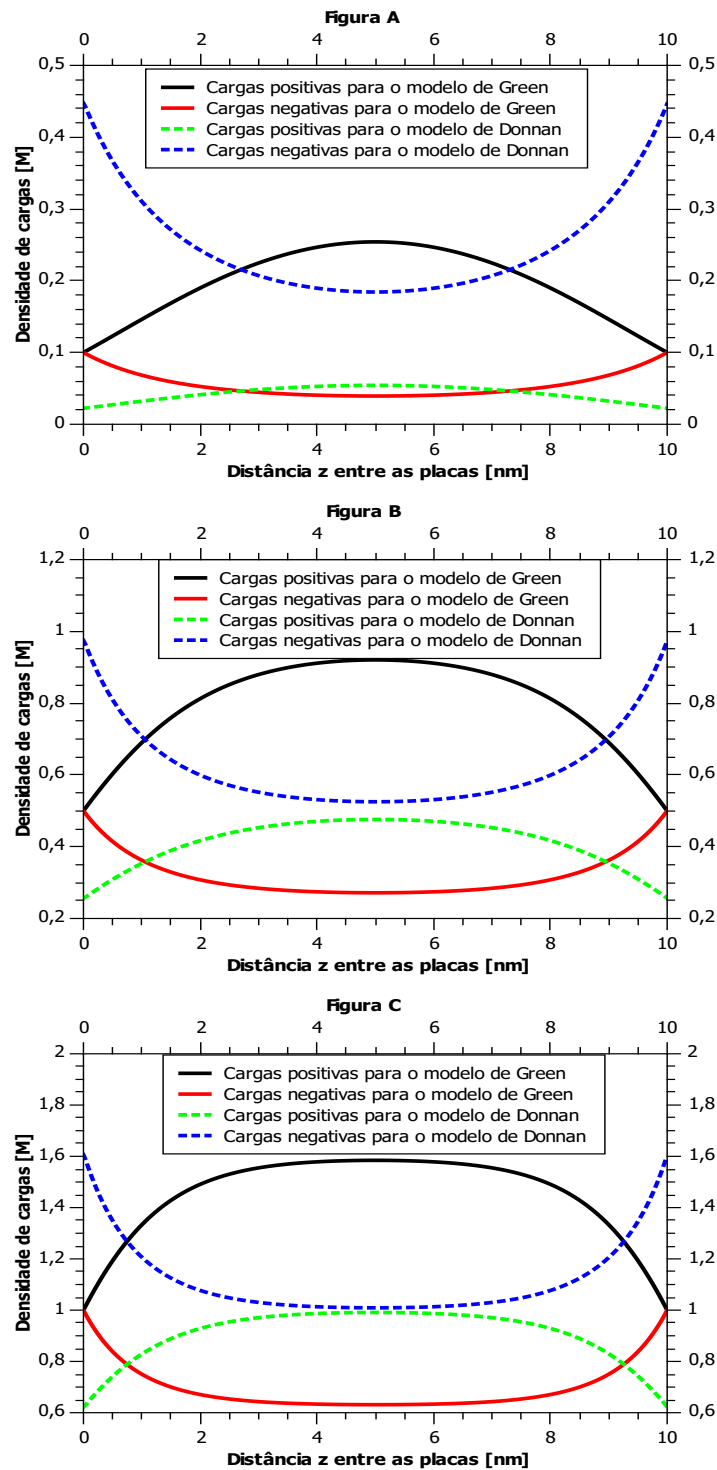


Figura 5.2 – Comparação entre as densidades de carga para ambos modelos com a distância entre as placas igual a 10 nm. A carga superficial das placas é $\sigma = 0,1 \text{ C/m}^2$, e a concentração de íons no reservatório é $c_s = 0,1 \text{ M}$ (figura A), $c_s = 0,5 \text{ M}$ (figura B) e $c_s = 1,0 \text{ M}$ (figura C).

Para grandes separações entre as placas, o modelo de Green possui curvas caracterizadas por possuírem a mesma densidade de cargas do reservatório nas placas. Já o modelo de Donnan tende a possuir a mesma densidade de cargas do reservatório próximo ao centro do sistema, pois as altas densidades de contra-íons próximo as placas tende a blindar o campo elétrico do sistema, fazendo com que o campo se anule próximo ao centro do sistema.

Pode-se observar também que não há descontinuidade nos perfis de densidade no modelo de Green, com relação ao reservatório situado além das placas. O mesmo não é observado no modelo de Donnan, onde as concentrações iônicas diferem daquelas do reservatório na interface entre esses sistemas.

Outra observação importante é que para pequenas separações entre as placas, os perfis de densidade tornam-se mais homogêneos em todas as situações observadas. Isso se deve a uma competição entre as interações atrativas/repulsivas das placas com os íons confinados entre elas. Nessa situação, a força exercida sobre um contra-íon pelas placas próximas é aproximadamente igual em magnitude, fazendo com que o contra-íon não tenha uma forte absorção preferencial à nenhuma das placas. Situação semelhante ocorre com a repulsão dos co-íons, levando a distribuições mais uniformes nesses casos de forte confinamento.

Em ambas as situações, contra-íons têm maior concentrações próximos às placas, e são repelidos da região central e o comportamento oposto é observado para os co-íons. Isso se deve naturalmente à interação com as placas carregadas, e de fato o efeito é mais pronunciado quanto maior a concentração de íons no reservatório. Essa tendência é mais forte no modelo de Donnan em comparação ao método de Green, essencialmente devido a dois fatores. Primeiramente, a condição de eletroneutralidade imposta no modelo de Donnan leva a um número muito maior de contra-íons sendo absorvidos do reservatório para a região entre as placas. O segundo ponto se deve à interação repulsiva entre cargas no sistema e suas carga imagens correspondentes no modelo de Green (placas metálicas), que tende a reduzir a atração dos contra-íons próximos às placas, onde sua interação repulsiva com as cargas-imagem são mais intensas.

Também foi possível calcular os coeficientes de adsorção para ambos modelos, definidos da mesma forma que definimos no capítulo 3 para o caso linear ou, de forma mais explícita:

$$\xi_i = \frac{\int_0^{L_z} e^{-\beta z_i q \psi(z)} dz}{L_z}$$

onde ξ_i é o coeficiente de adsorção para o íon i .

Estes coeficientes podem ser utilizados como uma medida de “atração” ou “repulsão” dos íons na região entre as placas (dependendo se seu valor é maior ou menor que a unidade), sendo eles absorvidos do reservatório pelo sistema, nos fornecendo assim uma comparação mais direta do fluxo de íons na interface sistema/reservatório nos dois modelos considerados, que pode ser visto nos gráficos da figura (5.3) a seguir:

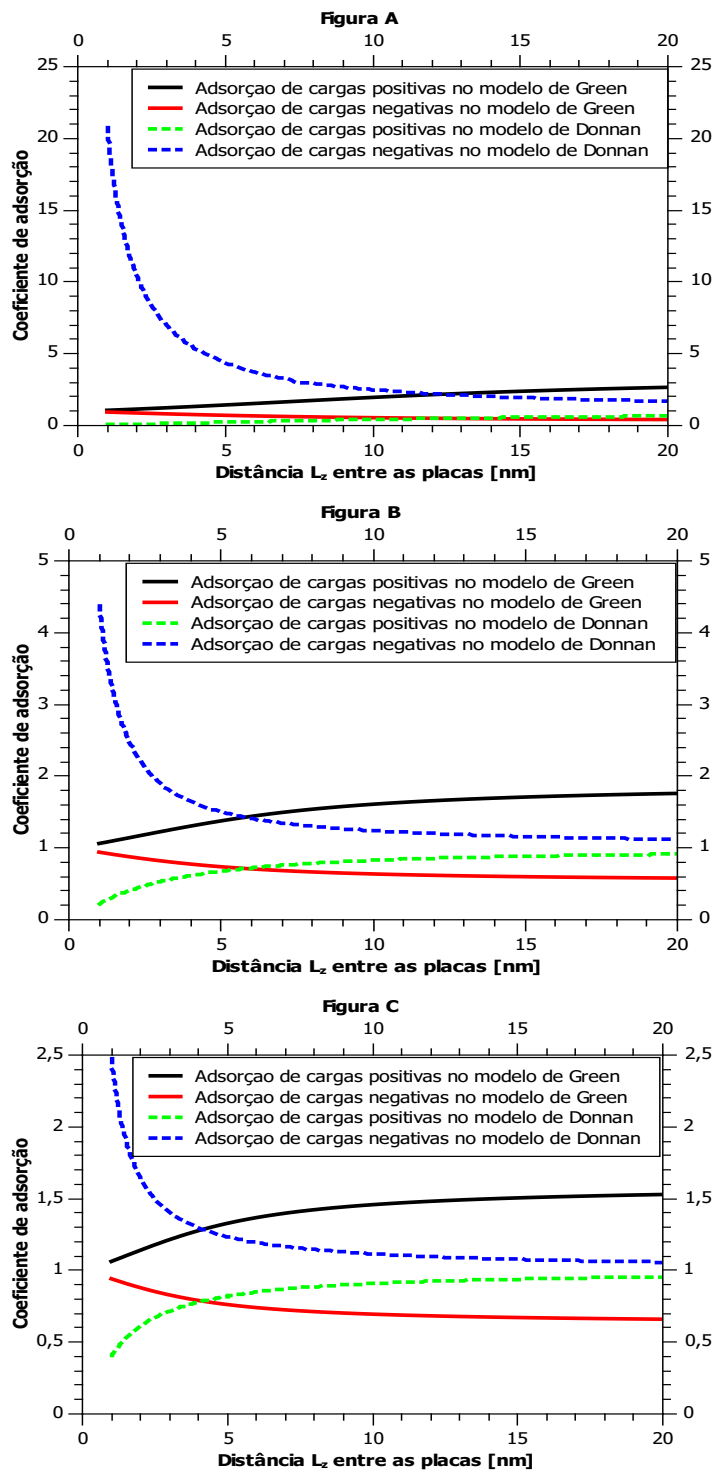


Figura 5.3 – Comparação entre os coeficientes de adsorção para ambos modelos. A carga superficial das placas é $\sigma = 0,1 \text{ C/m}^2$, e a concentração de íons no reservatório é $c_s = 0,1 \text{ M}$ (figura A), $c_s = 0,5 \text{ M}$ (figura B) e $c_s = 1,0 \text{ M}$ (figura C)

Pode-se observar que a adsorção de cargas negativas é maior para o modelo de Donnan enquanto a adsorção de cargas positivas é maior para o modelo de Green, além de que estas curvas possuem um comportamento distinto, sendo que no modelo de Donnan a adsorção dos íons positivos é sempre menor do que a dos íons negativos, sendo que a diferença destes tende a diminuir com o aumento da distância entre as placas. Já para o modelo de Green a adsorção dos íons positivos é sempre maior do que a dos íons negativos, sendo que a diferença destes tende a aumentar com o aumento da distância entre as placas.

Também pode-se perceber que, no modelo de Donnan, para pequenas distâncias entre as placas, a adsorção de cargas positivas é pequena enquanto a de cargas negativas é grande, mas para altas distâncias ambas tendem a 1. Isso pode ser interpretado fisicamente considerando-se o mecanismo de neutralidade de carga na região entre as placas. Uma vez que a carga das placas se mantém fixa, o número de contra-íons fornecidos pelo reservatório ao sistema para mantê-lo neutro deve ser sempre o mesmo. Em situações de altos confinamentos, isso implica em uma alta concentração de contra-íons (número de contra-íons por unidade de volume) sendo adsorvidos pelo sistema. Pela mesma razão, quanto menor a concentração de contra-íons “disponíveis” no reservatório, maior o contraste entre a concentração desses contra-íons no sistema e no reservatório. Isso explica o aumento da adsorção de contra-íons com a redução da concentração de íons do reservatório. Em todos os casos, os efeitos da neutralidade de carga são reduzidos a medida em que se aumenta a distância entre as placas, pois os contra-íons necessários para neutralizar o sistema se encontram em uma região de volume cada vez maior, estando gradualmente mais “diluídos”. Nesse caso, o mecanismo dominante é o entrópico, o qual tende a estabelecer concentrações iônicas uniformes dentro e fora do sistema, explicando o comportamento assintótico dos coeficientes de adsorção. Já no modelo de Green, para pequenas distâncias entre as placas a adsorção de cargas positivas e negativas tendem a 1 e, quando a distância aumenta, a adsorção das cargas positivas cresce enquanto a adsorção de cargas negativas decresce. Curiosamente, o método de Green resulta em concentrações iônicas com comportamento oposto àquele observado no modelo de Donnan em que no regime de altos confinamentos, contribuições entrópicas são dominantes (mesmas concentrações médias no sistema e no reservatório), ao passo que no método de Green, a largas separações o contraste nas concentrações sistema/reservatório torna-se maior, eventualmente atingindo um regime estacionário. Isso ocorre porque, a medida em que a separação entre as placas aumenta, a penalidade energética

resultante de posicionar íons na região vizinha às placas (camada de Stern) torna-se maior devido o efeito das carga-imagem posicionada imediatamente atrás da placa correspondente. Como resultado, a repulsão dos co-íons nessa região torna-se maior, de modo que há uma maior concentração desses co-íons na região central entre as placas. Pelo mesmo motivo, contra-íons são mais fracamente atraídos para a vizinhança das placas, sendo ainda repelidos da região central. O resultado desse balanço energético é uma maior concentração de co-íons no sistema, os quais tornam-se fortemente concentrados na região entre as placas, reduzindo o número de contra-íons nessa região, e resultando em uma maior adsorção de íons de carga igual a das placas.

Também foi possível fazer uma análise da descontinuidade das densidades de carga do modelo de Donnan nas placas e da densidade de cargas de fundo do modelo de Green, que foi definida no capítulo 3 ou, explicitamente:

$$\tilde{\rho} = \frac{-2c_s \int_0^{L_z} \sinh(\beta q \psi(z)) dz + \frac{\sigma_1}{q} + \frac{\sigma_2}{q}}{L_z}$$

É interessante então comparar o comportamento dessas grandezas para diferentes separações entre as placas, pois no modelo de Donnan, o confinamento do campo elétrico na região entre as placas é garantido pela condição de eletroneutralidade nessa região, a qual resulta em uma abrupta descontinuidade nos perfis de densidade na interface, enquanto que no formalismo do modelo de Green, essa condição pode ser formalmente garantida, como visto no capítulo 3, pela presença de uma carga de fundo fictícia que neutraliza a carga líquida na região entre as placas, e reflete de forma simples a interação repulsiva dos íons nessa região com suas cargas-imagem. Esta comparação pode ser vista nos gráficos da figura (5.4).

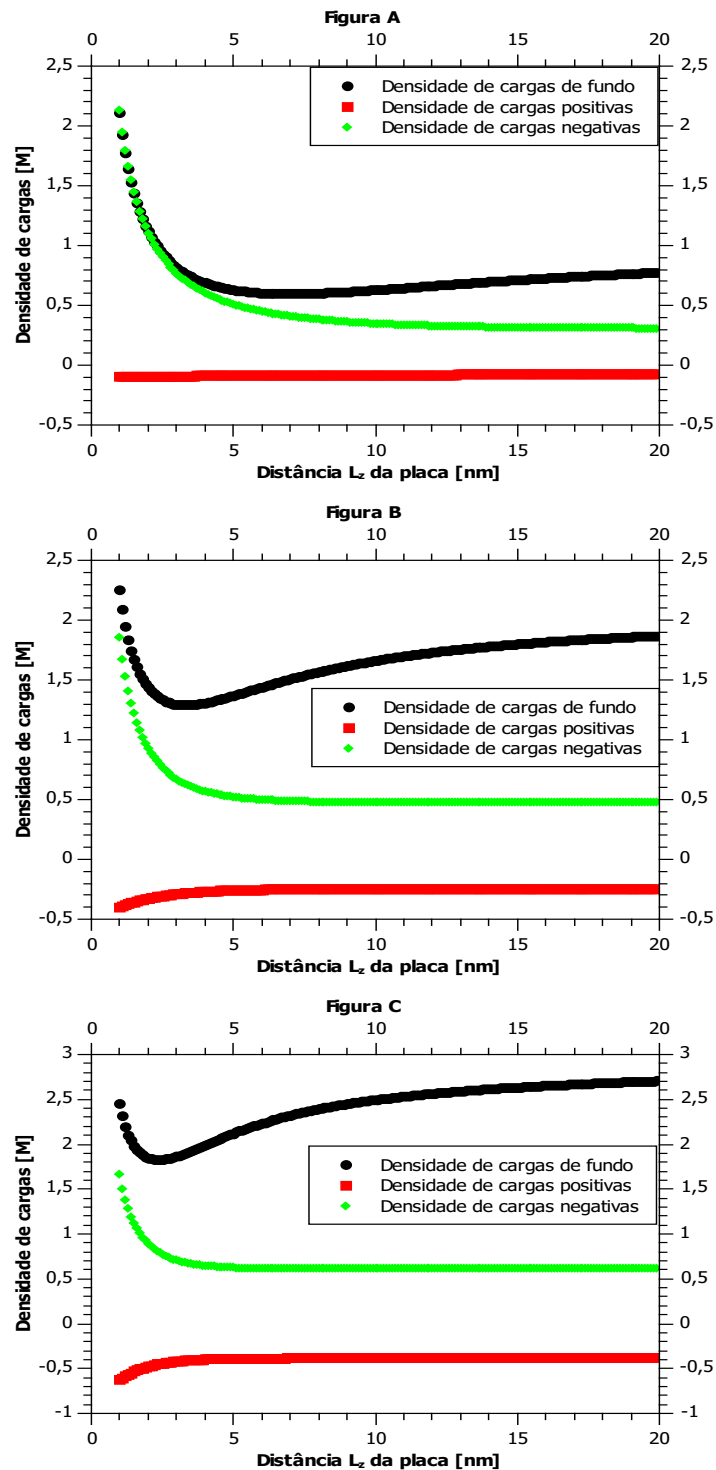


Figura 5.4 – Comparação entre a descontinuidade da concentração de íons em uma das placas no modelo de Donnan com a carga de fundo do modelo das funções de Green em função da posição da segunda placa. A carga superficial das placas é $\sigma = 0,1 \text{ C/m}^2$, e a concentração de íons no reservatório é $c_s = 0,1 \text{ M}$ (figura A), $c_s = 0,5 \text{ M}$ (figura B) e $c_s = 1,0 \text{ M}$ (figura C)

Observa-se que a densidade de cargas de fundo é alta, pois estas cargas de fundo do sistema são induzidas para garantir uma eletroneutralidade fictícia. Já para o modelo de Donnan, observa-se que a descontinuidade da densidade de cargas negativas é mais alta do que as positivas devido ao fornecimento destas cargas ao sistema pelo reservatório, para compensar a contribuição de cargas positivas das placas, garantindo assim a eletroneutralidade do sistema. Vale notar que a descontinuidade é maior para menores distâncias entre as placas. Isso ocorre pois, devido ao tamanho do sistema, as cargas são distribuídas sobre uma menor região do espaço.

Também é possível notar que tanto a carga de fundo (método de Green) quanto as descontinuidades na interface (modelo de Donnan) tem comportamento não uniforme apenas a pequenas separações, atingindo rapidamente um comportamento estacionário. No modelo de Donnan, as descontinuidades nos perfis iônicos são sempre positivas para contra-íons e negativas para co-íons, refletindo a atração/repulsão dessas partículas às superfícies carregadas. Apesar dos coeficientes de adsorção se aproximarem da unidade a grandes separações, as descontinuidades na interface atingem um regime estacionário não nulo, refletindo uma adsorção *global* nula, mas *local* não nula, devida à forte interação com a superfície carregada, enquanto no método de Green, a carga de fundo tende a uma constante (positiva) assintoticamente, refletindo em adsorções constantes nesse limite, conforme reportado acima.

Também foi possível analisar o comportamento do potencial de Donnan (4.10) para diferentes concentrações de íons no reservatório, como pode ser observado na figura (5.5).

A partir da figura 5.5 é possível notar que os potenciais de Donnan são maiores (em módulo) a pequenas distâncias entre as placas, atingindo rapidamente um valor assintótico constante a altas separações. Isso se deve à grande adsorção de contra-íons em altos confinamentos, a qual exige uma maior diferença de potencial na interface para sustentar essa descontinuidade abrupta ao cruzar a interface. O valor constante do potencial assintótico reflete o fato de que as quedas descontínuas nos perfis da interface tornam-se independentes da distância a altas separações, conforme discutido acima.

Ao comparar os três gráficos, nota-se que os efeitos do potencial de Donnan claramente aumentam com a redução da concentração de sal no reservatório. Isso ocorre porque o reservatório precisa suprir o sistema com uma fração mais considerável de seus contra-

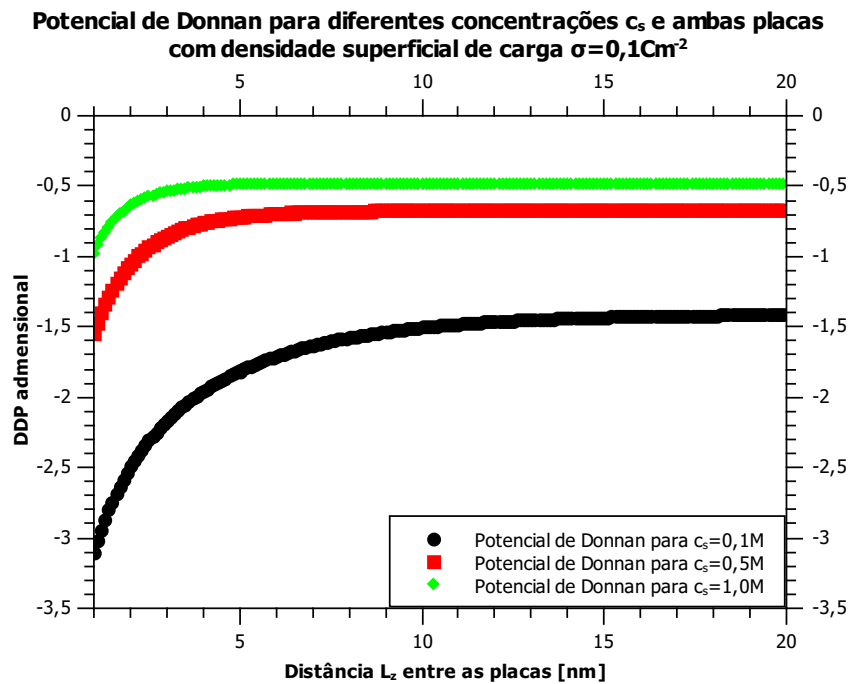


Figura 5.5 – Comparação do potencial de Donnan para diferentes concentrações de íons em função da posição da segunda placa.

íons disponíveis, o que demanda a presença de uma diferença de potencial mais acentuada na interface. Além disso, a região onde o potencial de Donnan é inhomogêneo (baixas separações) aumenta com a redução da concentração de sal, devido à baixa blindagem das interações eletrostáticas.

Além disso, o equilíbrio de Donnan deve ter influência não trivial na força entre as placas apenas a baixas separações entre elas, tornando-se irrelevante ao cálculo da força entre as placas quando sua separação aumenta devido ao comportamento assintótico do potencial de Donnan.

Outra informação importante que podemos tirar do sistema é a interação efetiva entre as placas, que pode ser representada pelo grande potencial termodinâmico, representado como uma função da separação entre elas. O grande potencial termodinâmico formalmente equivale à integração dos graus de liberdade iônicos na grande função partição (como pode ser visto no apêndice I), que passa a depender *explicitamente* apenas da distância entre as placas e de suas cargas, dependendo *implicitamente* das contribuições iônicas. As interações efetivas contém três contribuições básicas: interações diretas (coulombianas, entre as placas), interações induzidas (movimento térmico e contribuições eletrostáticas dos íons ao redor das placas) e os chamados “termos de volume” (em geral constantes,

tal como auto-energias das placas). O comportamento do grande potencial termodinâmico pode ser observado na figura (5.6).

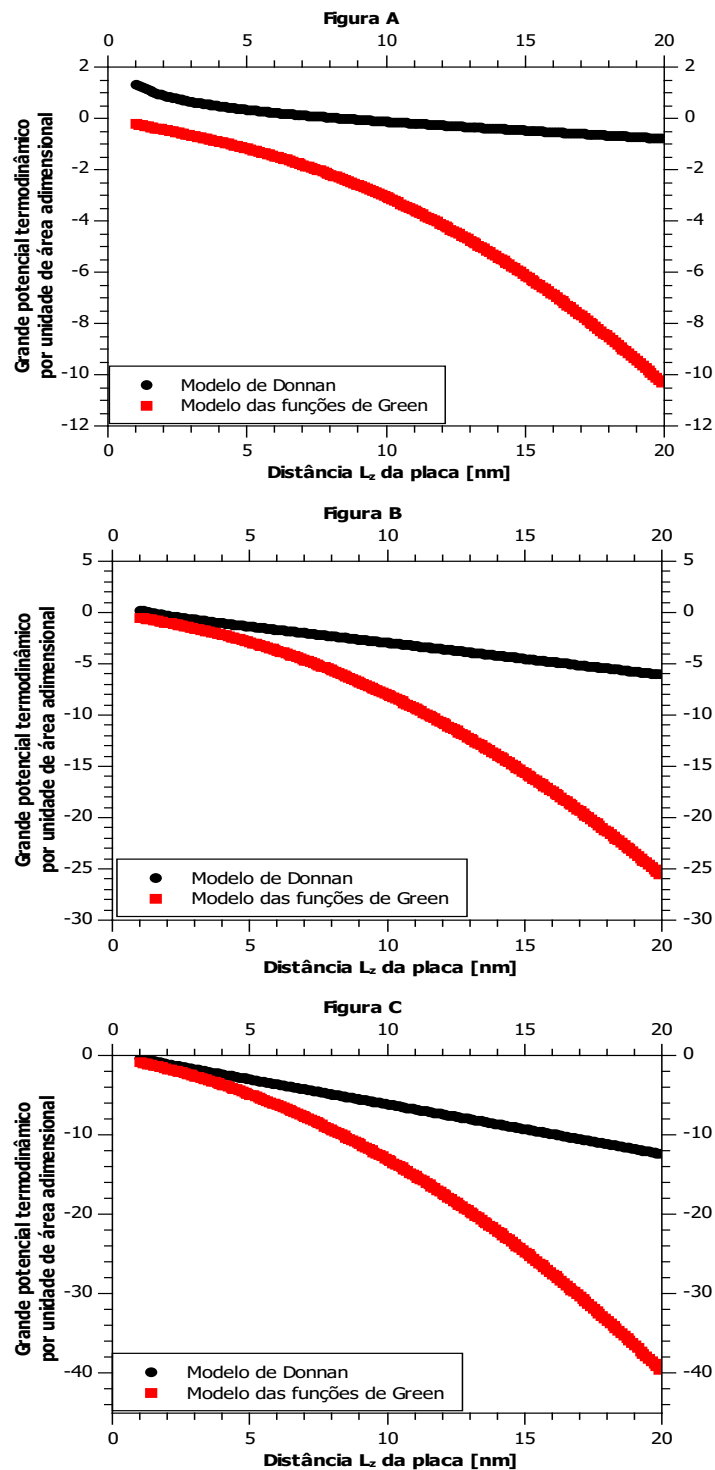


Figura 5.6 – Comparação do grande potencial termodinâmico para ambos modelos em função da posição da segunda placa. A carga superficial das placas é $\sigma = 0,1 \text{ C/m}^2$, e a concentração de íons no reservatório é $c_s = 0,1 \text{ M}$ (figura A), $c_s = 0,5 \text{ M}$ (figura B) e $c_s = 1,0 \text{ M}$ (figura C)

Tanto para o modelo de Donnan quanto para o método de Green os potenciais decrescem com a separação entre as placas indicando, como esperado, que as interações efetivas são sempre repulsivas. Pode-se notar que a discrepância entre os dois modelos é pequena a baixas separações, mas torna-se gradualmente maior a medida em que as placas tornam-se mais distantes uma da outra. Claramente, isso ocorre devido à sobrecarga observada no método de solução de Green, onde a carga na região entre as placas é finita a altas separações, em contraste com a neutralidade de carga observada no modelo de Donnan, que tende a reduzir a interação entre as placas, tornando-as de curto alcance.

Outro ponto que vale ressaltar é que as interações tornam-se maiores, em módulo, com o aumento da concentração de sal no reservatório. Isso indica que em regiões de alto confinamento, para o modelo de Donnan, deve se estabelecer um campo elétrico de maior magnitude para contrabalancear as contribuições entrópicas do sistema, garantindo assim a eletroneutralidade. Com isso, a variação da força em relação a separação entre as placas nesta região de alto confinamento deve ser maior com o aumento da concentração de íons do reservatório.

Por fim, a partir do grande potencial termodinâmico, podemos chegar à última comparação sistemática entre os dois modelos, a força efetiva entre as placas, induzida pela presença do eletrólito entre elas. Essa força (por unidade de área) é definida como $\vec{F} = -\nabla \frac{\Phi}{A}$, sendo a coordenada espacial definida pela distância entre as placas, e contém duas contribuições básicas: a interação direta entre as placas e a interação induzida pelo eletrólito¹. Enquanto a interação direta independe do particular modo utilizado para representar o eletrólito confinado, as interações induzidas dependem da maneira como esse eletrólito é levado em conta. Fisicamente, a força entre as placas é aquela que deve ser exercida por um agente externo para mantê-la fixa a uma certa separação entre elas. Talvez seja necessário uma interpolação/ajuste para suavizar as curvas em pontos onde a derivada numérica gerou flutuações devido ao erro numérico, como pode ser observado na figura (5.7).

¹ Para mais detalhes, checar o apêndice I

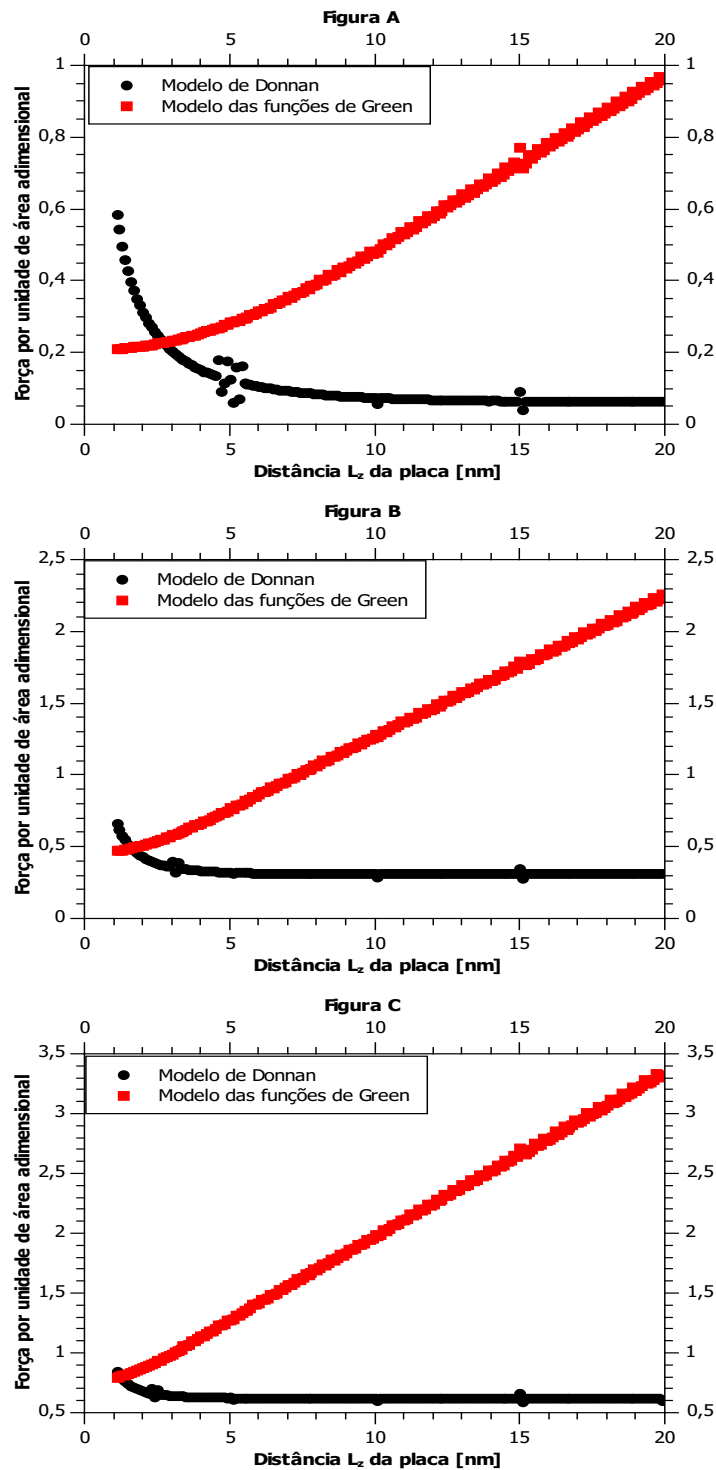


Figura 5.7 – Comparação da força por unidade de área transversal sobre a segunda placa para ambos modelos em função de sua posição. A carga superficial das placas é $\sigma = 0,1 \text{ C/m}^2$, e a concentração de íons no reservatório é $c_s = 0,1 \text{ M}$ (figura A), $c_s = 0,5 \text{ M}$ (figura B) e $c_s = 1,0 \text{ M}$ (figura C)

A partir dos gráficos, é possível notar que ambos modelos apresentam predições marcadamente distintas para a força entre as placas. Enquanto que a força efetiva no modelo de Donnan decai rapidamente a altas separações, a interação obtida pelo método Green aumenta indefinidamente a medida em que a distância entre as placas torna-se maior. Novamente, esse efeito pode ser interpretado em termos da blindagem eletrostática. No modelo de Donnan, a condição de eletroneutralidade implica que, no regime de largas separações, as placas tornam-se localmente neutras devido à forte condensação de contra-íons ao seu redor. Assim, a interação entre as placas torna-se progressivamente blindada pelo efeito neutralizante dos contra-íons, a medida em que a distância entre elas aumenta. No modelo de Green, por outro lado, não ocorre o efeito de blindagem, pois a concentração de íons na região de confinamento sempre tem carga líquida de mesmo sinal que a carga entre as placas. Isso faz com que a interação induzida torne ainda maior a repulsão entre as superfícies carregadas, ao invés de atenuar essa interação, como ocorre no modelo de Donnan.

Comparando os três gráficos, nota-se que o aumento da concentração de sal leva à uma maior repulsão em todas as situações. No modelo de Donnan, esse crescimento da repulsão com o aumento de sal tem caráter puramente entrópico, e resulta da maior concentração de íons em contato com as paredes, os quais estão constantemente transferindo momento (na forma de colisões por movimento térmico) às paredes, aumentando a repulsão entre elas. Esse resultado é uma consequência direta do chamado “Teorema do Contato”, o qual estabelece que a contribuição térmica do tensor de stress em uma superfície é proporcional à concentração de partículas nessa superfície[10]. No caso do método de Green, esse efeito é amplificado pela maior carga líquida na região entre as placas resultante do aumento da concentração de sal, a qual resulta em uma maior repulsão eletrostática entre as placas.

Enquanto que no método de Green as repulsões são claramente de longo alcance, no modelo de Donnan o alcance das interações claramente depende da concentração de íons, de forma que seu alcance diminui a medida em que aumentamos a concentração de sal. Novamente, esse efeito tem origem na blindagem eletrostática, que aumenta com o aumento da concentração de íons no reservatório.

Com os cálculos lineares, foi possível construir gráficos comparando a densidade de carga de ambos modelos, figuras (5.8), (5.9) (equações (3.53) e (3.50)), dos coeficientes de adsorção para o modelo das funções de Green, figura (5.10) (equação (3.54)), do grande

potencial termodinâmico por unidade de área, figura (5.11) e da força efetiva por unidade de área entre as placas, figura (5.12)². É possível observar que o comportamento das curvas são semelhantes ao caso não linear, fazendo com que as mesmas análises feitas para o caso não linear sejam também válidas para o caso linear.

² Os cálculos tanto para o grande potencial como a força por unidade de área estão disponíveis no apêndice II

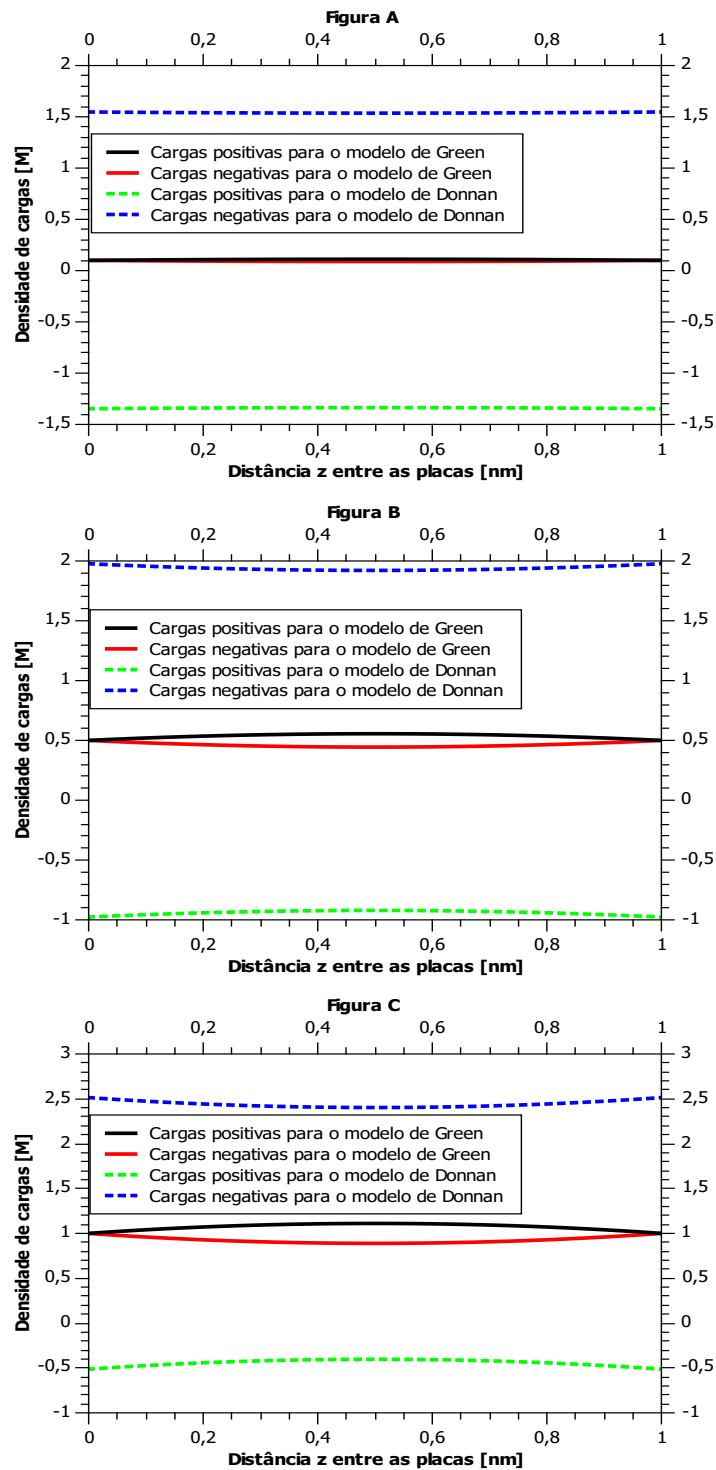


Figura 5.8 – Comparação do perfil de densidade para ambos modelos no caso linear com $\sigma_1 = \sigma_2 = 1,0 C m^{-2}$ e $L_z = 1$ nm. Na figura A $c_s = 0,1$ M, na figura B $c_s = 0,5$ M e na figura C $c_s = 1,0$ M.

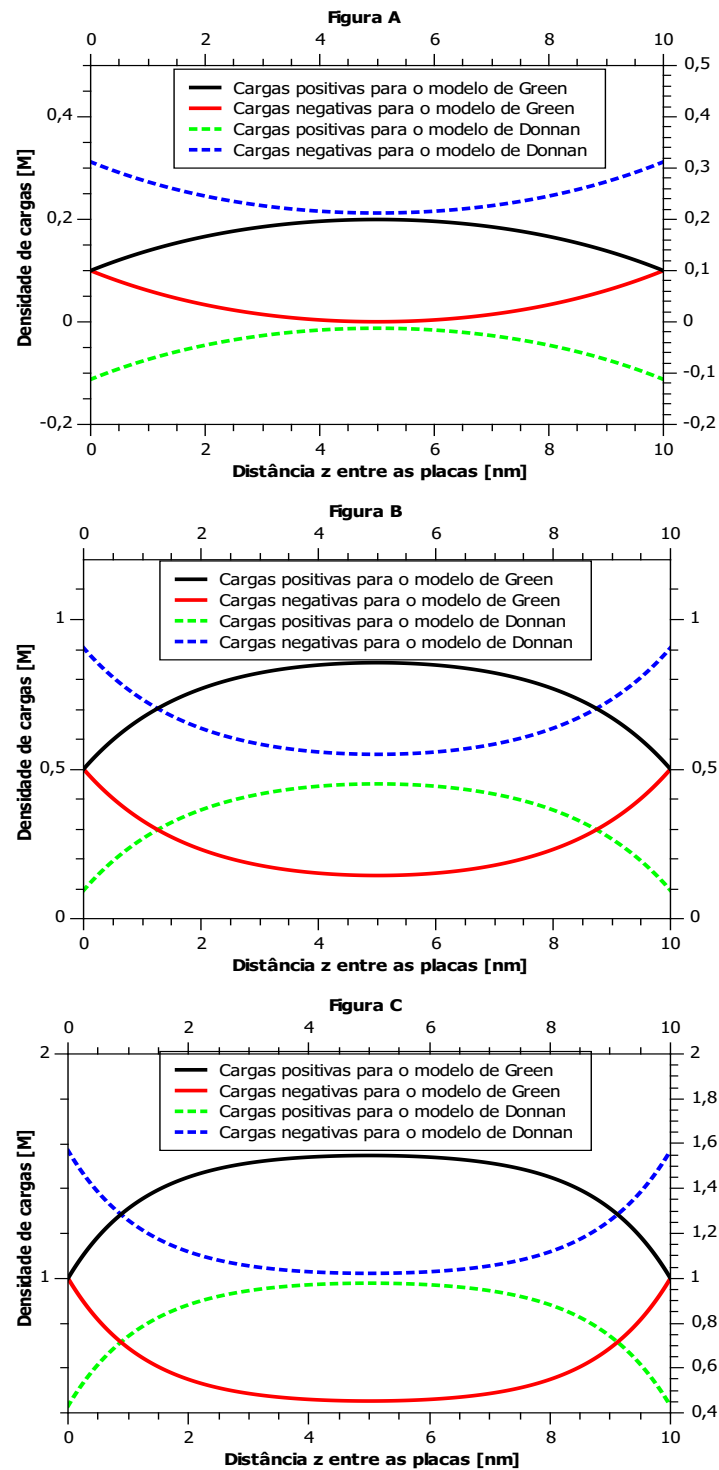


Figura 5.9 – Comparação do perfil de densidade para ambos modelos no caso linear com $\sigma_1 = \sigma_2 = 1,0 \text{ C m}^{-2}$ e $L_z = 10 \text{ nm}$. Na figura A $c_s = 0,1 \text{ M}$, na figura B $c_s = 0,5 \text{ M}$ e na figura C $c_s = 1,0 \text{ M}$.

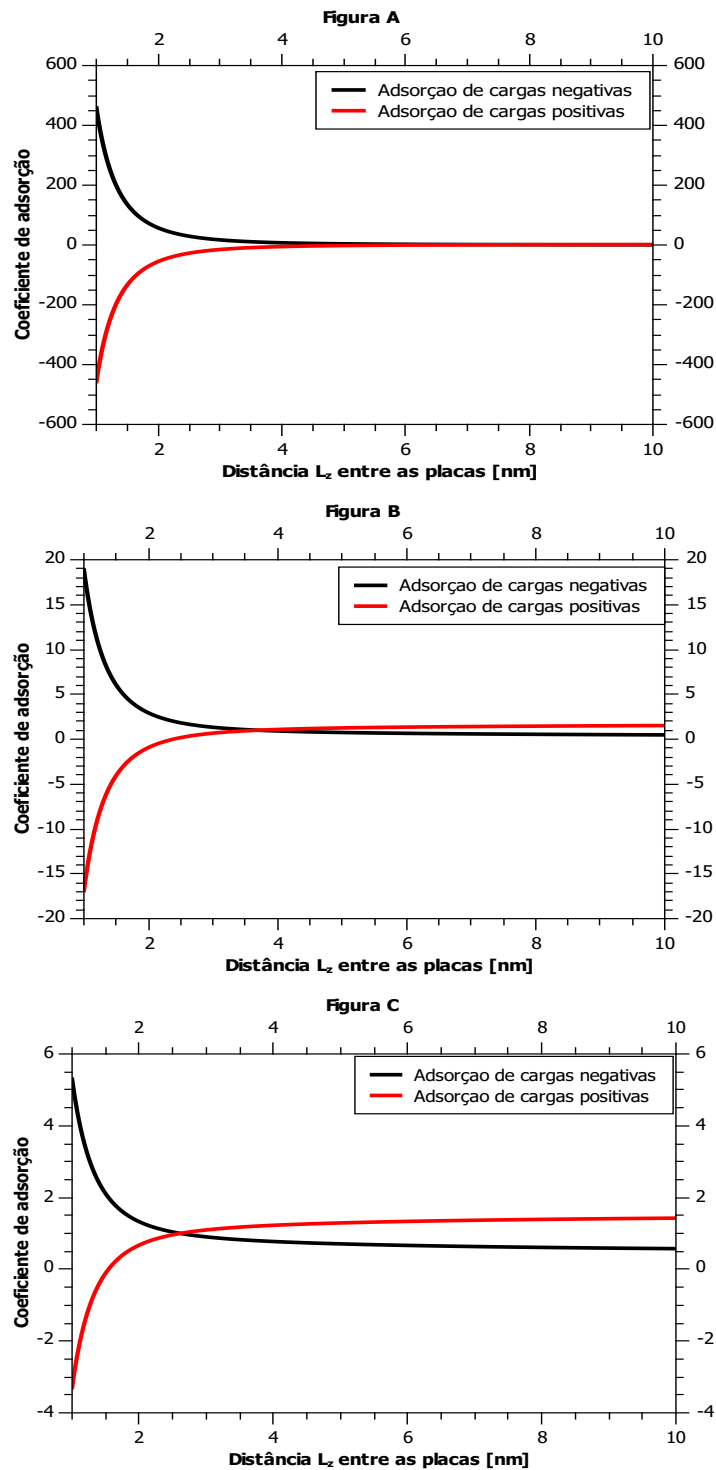


Figura 5.10 – Coeficientes de adsorção para o modelo das funções de Green no caso linear com $\sigma_1 = \sigma_2 = 1,0 C m^{-2}$. Na figura A $c_s = 0,1 M$, na figura B $c_s = 0,5 M$ e na figura C $c_s = 1,0 M$.

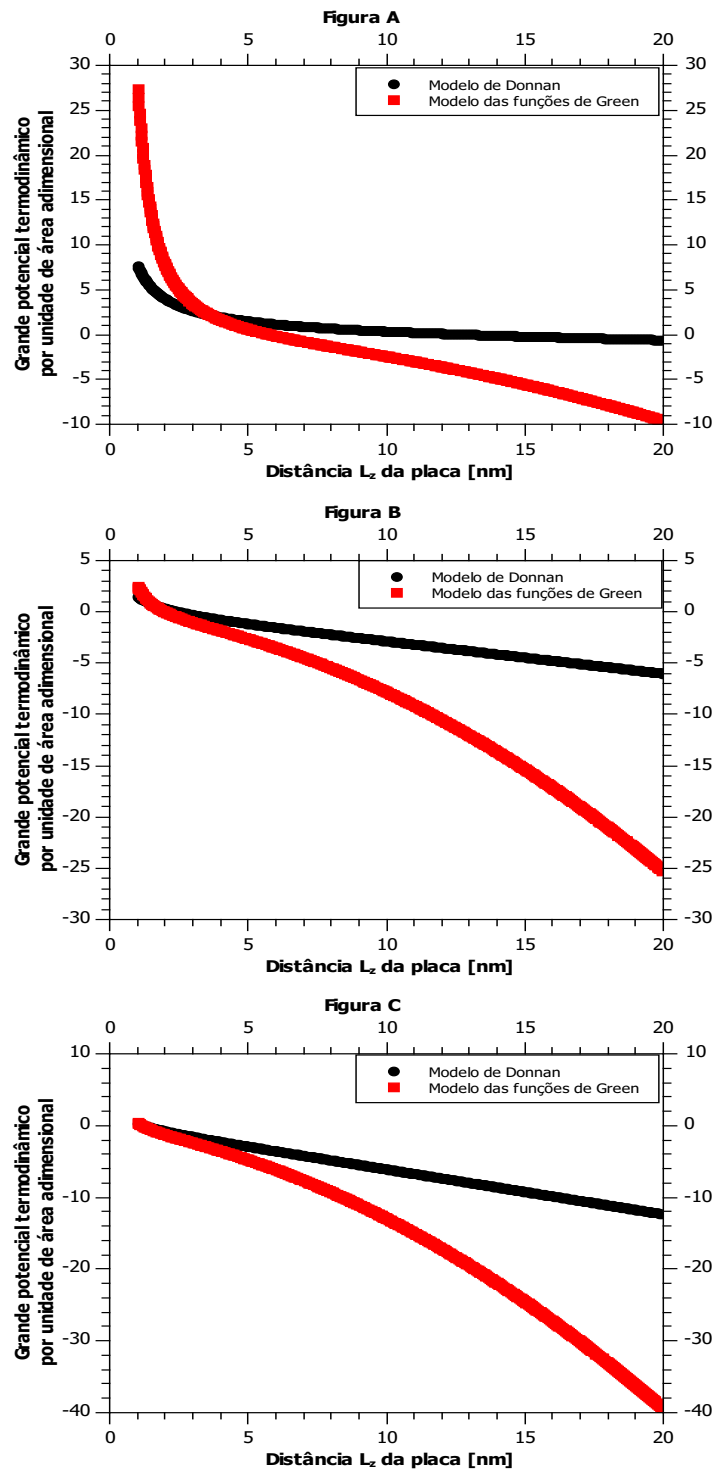


Figura 5.11 – Comparação do grande potencial termodinâmico para ambos modelos no caso linear em função da posição da segunda placa. A carga superficial das placas é $\sigma = 0,1 \text{ C/m}^2$, e a concentração de íons no reservatório é $c_s = 0,1 \text{ M}$ (figura A), $c_s = 0,5 \text{ M}$ (figura B) e $c_s = 1,0 \text{ M}$ (figura C)

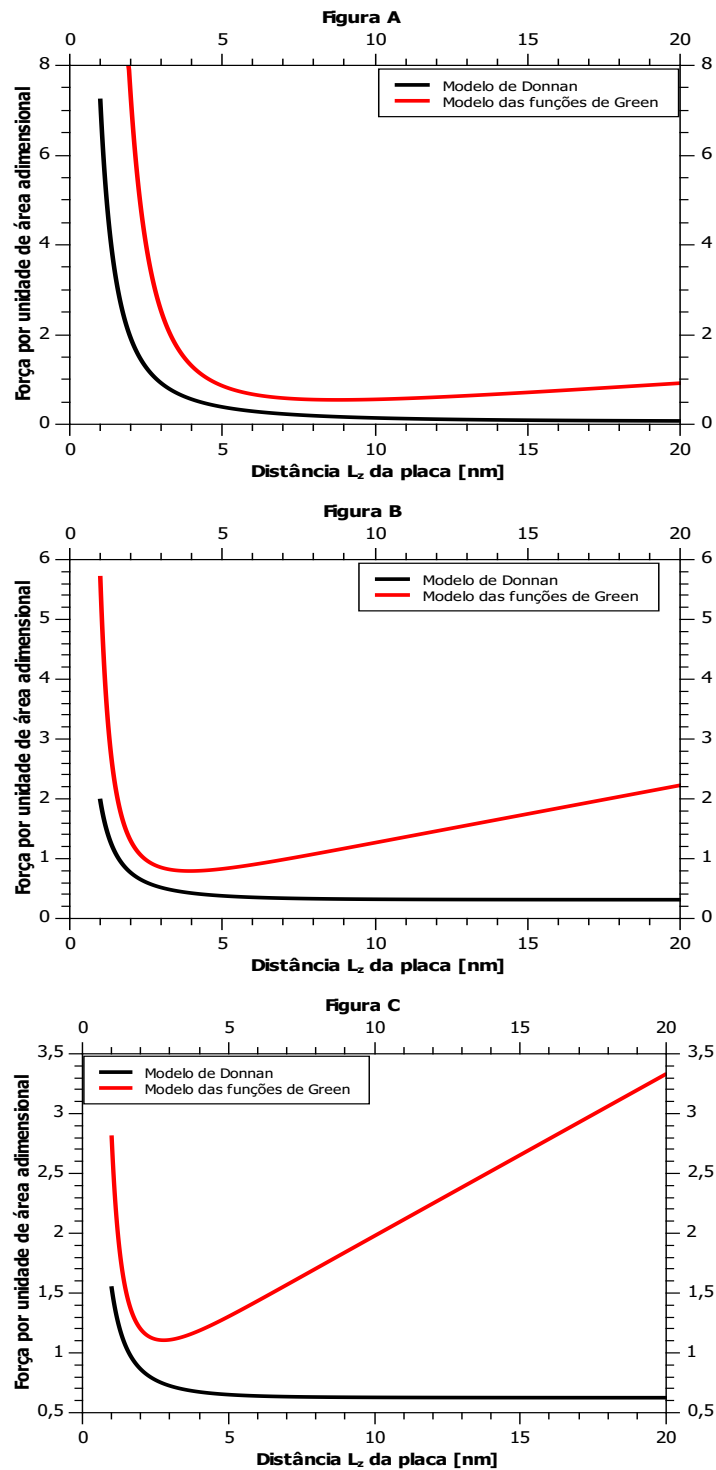


Figura 5.12 – Comparação da força por unidade de área transversal sobre a segunda placa para ambos modelos no caso linear em função de sua posição. A carga superficial das placas é $\sigma = 0,1 \text{ C/m}^2$, e a concentração de íons no reservatório é $c_s = 0,1 \text{ M}$ (figura A), $c_s = 0,5 \text{ M}$ (figura B) e $c_s = 1,0 \text{ M}$ (figura C)

5.1.2 Conclusões e Perspectivas

Nosso objetivo nesse trabalho foi o de analisar os resultados de dois modelos que descrevem a mesma situação física: um eletrólito confinado entre placas paralelas carregadas, em equilíbrio osmótico com um reservatório de íons à concentração constante. No modelo tradicional (modelo de Donnan), a neutralidade é imposta por uma diferença de potencial na interface, resultante de uma mudança abrupta (artificial) nos perfis iônicos nessa interface, necessária para satisfazer a eletroneutralidade local.

Estudos recentes têm demonstrado que a neutralidade de carga em sistemas em forte nano-confinamento desempenha um papel fundamental na interação entre interfaces confinantes. Essa neutralidade de carga a nível local não passa, contudo, de uma conveniência teórica para simplificar a abordagem do sistema, visto que a neutralidade de carga deve ser imposta à nível global (não local)[6]. Embora artificial, a condição de eletroneutralidade local pode facilitar bastante a abordagem teórica. Contudo, a maneira como essa condição é imposta não é única, e maneiras alternativas de se explorar a neutralidade de carga devem ser exploradas, comparando suas diferentes predições.

Propomos também um modelo alternativo, onde as interações iônicas são modificadas de modo a confinar o campo elétrico à região entre as placas. A modificação é feita a um nível de interação (eletrostático), através do método das funções de Green para sistemas confinados, que permite modificar as interações coulombianas de modo a incorporar as condições de contorno na interface. Mostramos que esse modelo é equivalente ao de placas condutoras, e que ele pode ser interpretado pela indução de cargas-imagens na região do reservatório. De forma alternativa, mostramos que o modelo pode ser descrito através da presença de uma carga de fundo uniforme, cuja carga líquida tem papel de neutralizar a carga total do sistema.

Mostramos que os modelos levam a resultados completamente distintos para distribuições iônicas, adsorção de íons e interação entre as superfícies. Isso ressalta o fato de que um modelo físico preciso deve ser elaborado de modo a contemplar de forma adequada os mecanismos que levam à condição de campos elétricos nulos na interface do sistema.

Esses resultados preliminares sugerem que estudos mais detalhados devem ser realizados para descrever de diferentes formas sistemas eletrólitos sobre fortes confinamentos. Extensões diretas desse modelo podem incluir: efeitos de correlação de tamanho entre os

íons, efeitos de correlações eletrostáticas (em geral, usando-se o formalismo da teoria de funcionais de densidade)[6], efeitos de curvatura finita (método de Derjaguin)[15]. Comparações mais detalhadas entre modelos lineares e não-lineares podem ser futuramente realizadas para o cálculo de parâmetros efetivos que incorporem de forma adequada efeitos não lineares em ambos os modelos, associando-se a eles interpretações físicas bem definidas.

6 Apêndice I

De forma mais geral, podemos obter a densidade de íons para chegar à equação de Poisson-Boltzmann por meio do princípio variacional. Consideramos o sistema em equilíbrio térmico com o reservatório, então partimos da minimização do grande potencial termodinâmico em relação à uma variação da densidade de íons do sistema.

Sabemos que o grande potencial termodinâmico é dado por:

$$\Phi = F(T, V, N_i) - \sum_i \mu_i N_i, \quad (6.1)$$

onde F é a energia livre de Helmholtz para o sistema com números de partículas fixos, e μ_i é o potencial químico da componente $i = \pm$ no reservatório conectado ao sistema. Minimizando o funcional grande potencial termodinâmico em relação a variações das densidades locais de partícula única, temos:

$$\frac{\delta\Phi}{\delta\rho_i} = 0,$$

onde $\rho_i = \frac{N_i}{V}$ e $\frac{\delta}{\delta\rho_i}$ denota a derivada funcional em relação à densidade de íons do tipo i .

$$\frac{\delta\Phi}{\delta\rho_i} = \frac{\delta F}{\delta\rho_i} - \frac{\delta}{\delta\rho_i} \int \sum_j \mu_j \rho_j d^3r = 0$$

Como $\frac{\delta\rho_i}{\delta\rho_i} = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$, temos:

$$\frac{\delta F}{\delta\rho_i} = \mu_i. \quad (6.2)$$

Além disso, temos que a energia livre de Helmholtz pode ser expressa da seguinte forma:

$$F = \langle U \rangle - TS. \quad (6.3)$$

Para um gás ideal clássico, temos que a função partição canônica do sistema é dada por[16]:

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int_V d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_N \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\vec{p}_1 d^3\vec{p}_2 \dots d^3\vec{p}_N e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} e^{-\beta \frac{p_2^2}{2m}} \dots e^{-\beta \frac{p_N^2}{2m}}$$

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N$$

onde Λ é comprimento de onda de Debye (ou térmico), $\Lambda \equiv \sqrt{\frac{\beta h^2}{2m\pi}}$, o fator h (constante de Plank) é colocado para adimensionar a função de partição canônica, discretizando o espaço de fase em pequenas células, o fator $\frac{1}{N!}$ é o fator de correção de Gibbs, necessário para garantir a extensividade da energia livre no limite termodinâmico, colocado pelo fato das partículas serem indistinguíveis.

Sabemos que pela função de partição para o gás ideal é possível obter a energia livre de Helmholtz e a entropia da seguinte forma:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln(Z)$$

Utilizando a aproximação de Stirling ($\ln(N!) \approx N \ln(N) - N$) (válida para $N \gg 1$), podemos escrever a energia livre de Helmholtz como:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N \right)$$

Separando os logaritmos:

$$F = -\frac{1}{\beta} \left[N \ln \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) - \ln(N!) \right]$$

Usando a aproximação de Stirling:

$$F = -\frac{1}{\beta} \left[N \ln \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) - N \ln(N) + N \right]$$

E sabemos que a entropia de um gás ideal é dada por:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial F}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T}$$

Porém,

$$\frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{k_B T} = -k_B \beta^2.$$

Daí, temos:

$$S = k_B \beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta} = -k_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{\beta} \left[N \ln \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) - N \ln(N) + N \right]$$

Aplicando a regra do produto e da cadeia, obtemos:

$$S = k_B \left[N \ln \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) - N \ln(N) + N \right] - k_B \beta \frac{3N}{2} \left(-\frac{2\pi m}{\beta^2} \right) \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right).$$

Ou seja:

$$S = k_B N \left[\frac{5}{2} - \ln(\Lambda^3 \rho) \right], \quad (6.4)$$

onde $\rho = \frac{N}{V}$ é a densidade média. A entropia acima é a entropia de um gás ideal de N partículas em um sistema macroscópico e uniforme (sem campo externo) com concentração homogênea $\rho = N/V$. Na situação que estamos tratando de um sistema não-homogêneo, separamos o sistema em “células” de volume δV , microscópicas do ponto de vista das dimensões no sistema $\delta V \ll V$, mas macroscópicas do ponto de vista termodinâmico (contém um grande número de partículas em equilíbrio). Essa abordagem é típica de modelos de rede, onde as partículas estão alocadas em sítios discretos, onde assumimos o equilíbrio termodinâmico em cada sítio. A densidade de entropia em uma célula centrada na posição \vec{r} é $s(\vec{r}) = \frac{\delta S}{\delta V} = k_B \rho \left[\frac{5}{2} - \ln(\Lambda^3 \rho) \right]$, sendo agora $\rho = \rho(\vec{r})$. A entropia total no sistema não-uniforme será então dada pelo seguinte funcional:

$$s = k_B \int \rho(\vec{r}) \left[\frac{5}{2} - \ln(\Lambda^3 \rho(\vec{r})) \right] d^3 r. \quad (6.5)$$

Sabemos também que a energia interna do sistema pode ser expressa por:

$$U = \sum_i \varphi_i(\vec{r}_i) z_i q_i + \frac{1}{8\pi\epsilon} \sum_{i,j} z_i z_j \frac{q_i q_j}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} + \sum_i K_i$$

onde o primeiro termo é a parte da energia devido a interação da carga i com um potencial externo (o potencial das placas), o segundo termo é devido a interação mútua entre os íons do eletrólito e K é a energia cinética das partículas.

Introduzimos, a partir daqui, a função densidade:

$$\tilde{\rho}(\{\vec{r}\}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

Vale notar que:

$$\langle \tilde{\rho}(\{\vec{r}\}) \rangle = \frac{1}{V} \int \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) d^3r = \frac{N}{V}$$

é a média espacial da função densidade. Tratando de íons cujas cargas são de mesmo módulo, podemos reescrever a energia interna do sistema da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \langle U \rangle = \sum_i qz_i \int \varphi(\vec{r}) \langle \tilde{\rho}_i(\{\vec{r}\}) \rangle d^3r + \frac{q^2}{8\pi\epsilon} \sum_{i,j} z_i z_j \int \frac{\langle \tilde{\rho}_i(\{\vec{r}\}) \tilde{\rho}_j(\{\vec{r}'\}) \rangle}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3r d^3r' \\ + \sum_i \langle K_i \rangle \end{aligned} \quad (6.6)$$

onde agora $\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}[Ae^{-\beta H}]$, sendo $\text{Tr} \equiv \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^3r_1 \cdots d^3r_N d^3p_1 \cdots d^3p_N$ o traço clássico, denota uma média de ensemble. Note que a média de ensemble não atua sobre o potencial externo nem sobre a distância entre os íons, pois a média de ensemble destas grandezas são elas próprias (pois não possuem caráter probabilístico para \vec{r} fixo). A média do último termo foi separada em um produto de médias pelo fato da energia cinética não ter dependência espacial.

Podemos então definir:

$$\rho_i(\vec{r}) = \langle \tilde{\rho}_i(\{\vec{r}\}) \rangle \quad (6.7)$$

como sendo a densidade média de partículas do tipo $i = \pm$ no ponto \vec{r} . Na ausência de campos externos, segue da uniformidade e isotropia do espaço que $\rho_i(\vec{r}) = \frac{N}{V}$. Além disso, definimos as grandezas:

$$\rho_{ij}(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \tilde{\rho}_i(\{\vec{r}\}) \tilde{\rho}_j(\{\vec{r}'\}) \rangle = \rho_i(\vec{r}) \rho_j(\vec{r}') (1 + h_{i,j}(\vec{r}, \vec{r}')) = \rho_i(\vec{r}) \rho_j(\vec{r}') g_{i,j}(\vec{r}, \vec{r}')$$

onde $\rho_i(\vec{r})$ é proporcional à probabilidade de encontrar o íon do tipo i na posição \vec{r} , $\rho_{ij}(\vec{r}, \vec{r}')$ é proporcional à uma probabilidade conjunta de encontrar o íon do tipo i na posição \vec{r} e um íon do tipo j na posição \vec{r}' , $h_{i,j}(\vec{r}, \vec{r}')$ é proporcional à uma probabilidade condicional de encontrar o íon do tipo j na posição \vec{r}' dado que o íon do tipo i está na posição \vec{r} e $g_{i,j}(\vec{r}, \vec{r}')$ é definida como função de correlação de pares. Além disso, $g_{ij}(r) = 1$ na ausência de correlação, e $g_{ij}(|\vec{r}, \vec{r}'| \rightarrow \infty) \rightarrow 1$ sempre. Vale ressaltar que a média espacial não afeta o último termo, pois as energias cinéticas são funções apenas dos momentos, mas não das posições, das diversas partículas.

Adotando estas definições, temos:

$$\langle U \rangle = \sum_i qz_i \int \varphi(\vec{r}) \rho_i(\vec{r}) d^3r + \frac{q^2}{8\pi\epsilon} \sum_{i,j} z_i z_j \int \frac{\rho_i(\vec{r}) \rho_j(\vec{r}') g_{i,j}(\vec{r}, \vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3r d^3r' + \sum_i \langle K_i \rangle$$

Utilizando a aproximação de campo médio $g_{i,j}(\vec{r}, \vec{r}') = 1$ (não há correlações), a expressão se reduz a:

$$\langle U \rangle = \sum_i qz_i \int \varphi(\vec{r}) \rho_i(\vec{r}) d^3r + \frac{q^2}{8\pi\epsilon} \sum_{i,j} z_i z_j \int \frac{\rho_i(\vec{r}) \rho_j(\vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3r d^3r' + \sum_i \langle K_i \rangle \quad (6.8)$$

Para obtermos a expressão para K , voltaremos a análise estatística do gás ideal no ensemble canônico. A probabilidade da partícula ter um momento entre \vec{p} e $\vec{p} + d\vec{p}$ é independente de sua posição \vec{r} . Daí, temos:

$$P(\vec{p}) = \int C e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d^3p$$

onde P denota a probabilidade da partícula ter momento entre \vec{p} e $\vec{p} + d\vec{p}$, C é a constante de normalização e $\int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d^3p$ é o número total de microestados acessíveis ao sistema.

Primeiro, obteremos C pela normalização:

$$\int C e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d^3p = 1$$

$$C \left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \right)^3 = 1$$

$$C = \left(\sqrt{\frac{\beta}{2m\pi}} \right)^3$$

Agora, como o sistema é isotrópico, escrevemos P em coordenadas esféricas

$$P(\vec{p}) = \int \left(\sqrt{\frac{\beta}{2m\pi}} \right)^3 e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d^3p = \int_0^\infty \left(\sqrt{\frac{\beta}{2m\pi}} \right)^3 e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} 4\pi p^2 dp$$

Daí, para encontrarmos o momento quadrático médio da partícula, basta calcular $p^2 P(\vec{p})$:

$$\langle p^2 \rangle = \int_0^\infty \left(\sqrt{\frac{\beta}{2m\pi}} \right)^3 e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} 4\pi p^4 dp = 4\pi \left(\sqrt{\frac{\beta}{2m\pi}} \right)^3 \int_0^\infty e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} p^2 dp$$

Realizando algumas integrações por partes:

$$\langle p^2 \rangle = 4\pi \left(\sqrt{\frac{\beta}{2m\pi}} \right)^3 \int_0^\infty \left[\frac{d}{dp} \left(-\frac{m}{\beta} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} p^3 \right) + 3\frac{m}{\beta} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} p^2 \right] dp$$

$$\langle p^2 \rangle = 4\pi \left(\sqrt{\frac{\beta}{2m\pi}} \right)^3 \int_0^\infty \left[\frac{d}{dp} \left(-3\frac{m^2}{\beta^2} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} p \right) + 3\frac{m^2}{\beta^2} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right] dp$$

$$\langle p^2 \rangle = 12\pi \frac{m^2}{\beta^2} \left(\sqrt{\frac{\beta}{2m\pi}} \right)^3 \int_0^\infty e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp$$

Como o integrando é par, podemos reescrever a integral da seguinte forma:

$$\langle p^2 \rangle = 6\pi \frac{m^2}{\beta^2} \left(\sqrt{\frac{\beta}{2m\pi}} \right)^3 \int_{-\infty}^\infty e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp = 6\pi \frac{m^2}{\beta^2} \left(\sqrt{\frac{\beta}{2m\pi}} \right)^3 \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}$$

Logo, a média do momento quadrático é dada por:

$$\langle p^2 \rangle = 6\pi \frac{m^2}{\beta^2} \frac{\beta}{2m\pi} = 3\frac{m}{\beta}$$

Daí, é possível calcular $\langle K \rangle$ da seguinte forma:

$$\langle K \rangle = \frac{\langle p \rangle^2}{2m} = \frac{3}{2\beta}.$$

Note que esse resultado é coerente com o princípio da equipartição de energia, onde cada grau de liberdade (nesse caso 1 grau para cada direção do momento) contribui à energia média com peso $k_B T/2$. Quando substituído em (6.8), cada partícula i contribui com o termo acima, resultando em N vezes esse fator, conforme abaixo.

$$\langle U \rangle = \sum_i qz_i \int \varphi(\vec{r}) \rho_i(\vec{r}) d^3r + \frac{q^2}{8\pi\epsilon} \sum_{i,j} z_i z_j \int \frac{\rho_i(\vec{r}) \rho_j(\vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3r d^3r' + \frac{3N}{2\beta} \quad (6.9)$$

Substituindo (6.9) e (6.4) em (6.3), resulta:

$$F = \sum_i qz_i \int \varphi(\vec{r}) \rho_i(\vec{r}) d^3r + \frac{q^2}{8\pi\epsilon} \sum_{i,j} z_i z_j \int \frac{\rho_i(\vec{r}) \rho_j(\vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3r d^3r' + \frac{3N}{2\beta} - T k_B \sum_i \int \rho_i(\vec{r}) \left[\frac{5}{2} - \ln(\Lambda^3 \rho_i(\vec{r})) \right] d^3r \quad (6.10)$$

Cancelando o termo cinético $\frac{3N}{2\beta}$ com o primeiro termo da última integral:

$$F = \sum_i qz_i \int \varphi(\vec{r}) \rho_i(\vec{r}) d^3r + \frac{q^2}{8\pi\epsilon} \sum_{i,j} z_i z_j \int \frac{\rho_i(\vec{r}) \rho_j(\vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3r d^3r' + k_B T \sum_i \int \rho_i(\vec{r}) [\ln(\Lambda^3 \rho_i(\vec{r})) - 1] d^3r. \quad (6.11)$$

Os dois primeiros termos acima são os termos de interação entre as partículas, e o último termo é chama “energia livre de gás ideal”, ou ainda “termo cinético”. Ao tomar a derivada funcional da expressão acima, obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{\delta F}{\delta \rho_k(\vec{r}'')} &= \sum_i qz_i \int \varphi(\vec{r}) \frac{\delta \rho_i(\vec{r})}{\delta \rho_k(\vec{r}'')} d^3r + \frac{q^2}{8\pi\epsilon} \sum_{i,j} z_i z_j \int \frac{\frac{\delta \rho_i(\vec{r})}{\delta \rho_k(\vec{r}')} \rho_j(\vec{r}'') + \rho_i(\vec{r}) \frac{\delta \rho_j(\vec{r}')}{\delta \rho_k(\vec{r}'')}}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3r d^3r' + \\ &+ \int \sum_i \frac{3}{2\beta} \frac{\delta}{\delta \rho_k(\vec{r}'')} \rho_i(\vec{r}) d^3r - \frac{1}{\beta} \sum_i \int \frac{\delta}{\delta \rho_k(\vec{r}'')} \rho_i(\vec{r}) \left[\frac{5}{2} - \ln(\Lambda^3 \rho_i(\vec{r})) \right] d^3r \end{aligned}$$

Realizando as derivações, resulta:

$$\frac{\delta F}{\delta \rho_k(\vec{r}'')} = \sum_i qz_i \int \varphi(\vec{r}) \delta_{ik} \delta(\vec{r} - \vec{r}'') d^3r +$$

$$\frac{q^2}{8\pi\epsilon} \sum_{i,j} z_i z_j \int \frac{\delta_{ik} \delta(\vec{r} - \vec{r}'') \rho_j(\vec{r}') + \rho_i(\vec{r}) \delta_{jk} \delta(\vec{r}' - \vec{r}'')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3 r d^3 r' + \int \sum_i \frac{3}{2\beta} \delta_{ik} \delta(\vec{r} - \vec{r}'') d^3 r +$$

$$-\frac{1}{\beta} \sum_i \int \delta_{ik} \delta(\vec{r} - \vec{r}'') \left[\frac{5}{2} - \ln(\Lambda^3 \rho_i(\vec{r})) \right] d^3 r + \frac{1}{\beta} \sum_i \int \rho_i(\vec{r}) \frac{\Lambda^3 \delta_{ik} \delta(\vec{r} - \vec{r}'')}{\Lambda^3 \rho_i(\vec{r})} d^3 r$$

Realizando as somas e trocando os índices $k \leftrightarrow i$, temos:

$$\frac{\delta F}{\delta \rho_i} = q z_i \varphi(\vec{r}'') + \frac{q^2}{8\pi\epsilon} z_i \left[\int \frac{\sum_j z_j \rho_j(\vec{r}')}{\|\vec{r}'' - \vec{r}'\|} d^3 r' + \int \frac{\sum_k z_k \rho_k(\vec{r})}{\|\vec{r} - \vec{r}''\|} d^3 r \right] +$$

$$+\frac{3}{2\beta} - \frac{1}{\beta} \left[\frac{5}{2} - \ln(\Lambda^3 \rho_i(\vec{r}'')) \right] + \frac{1}{\beta}$$

Simplificando alguns termos:

$$\frac{\delta F}{\delta \rho_i} = q z_i \varphi(\vec{r}'') + \frac{q^2}{8\pi\epsilon} z_i \left[\int \frac{\sum_j z_j \rho_j(\vec{r}')}{\|\vec{r}'' - \vec{r}'\|} d^3 r' + \int \frac{\sum_k z_k \rho_k(\vec{r})}{\|\vec{r} - \vec{r}''\|} d^3 r \right] + \frac{1}{\beta} \ln(\Lambda^3 \rho_i(\vec{r}''))$$

Usando o fato de que $\phi = \sum_i \frac{q z_i}{4\pi\epsilon} \int \frac{\rho_i(\vec{r})}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3 r$ (potencial de uma carga puntual), resulta:

$$\frac{\delta F}{\delta \rho_i} = q z_i \varphi(\vec{r}'') + \frac{q}{2} z_i \phi(\vec{r}'') + \frac{q}{2} z_i \phi(\vec{r}'') + \frac{1}{\beta} \ln(\Lambda^3 \rho_i(\vec{r}'')) .$$

Fazendo a troca de $\vec{r} \leftrightarrow \vec{r}''$ a equação fica na seguinte forma:

$$\frac{\delta F}{\delta \rho_i} = q z_i \varphi(\vec{r}) + q z_i \phi(\vec{r}) + \frac{1}{\beta} \ln(\Lambda^3 \rho_i(\vec{r})) . \quad (6.12)$$

Somando o potencial externo com o potencial dos íons ($\psi = \phi + \varphi$), temos o potencial total. Usando (6.2), obtemos a equação de Euler-Lagrange:

$$\frac{\delta F}{\delta \rho_i} = q z_i \psi(\vec{r}) + \frac{1}{\beta} \ln(\Lambda^3 \rho_i(\vec{r})) = \mu_i,$$

Resolvendo para $\rho_i(\vec{r})$:

$$\frac{1}{\beta} \ln(\Lambda^3 \rho_i(\vec{r})) = \mu_i - q z_i \psi(\vec{r}) .$$

Multiplicando por β em ambos lados:

$$\ln(\Lambda^3 \rho_i(\vec{r})) = \beta(\mu_i - qz_i \psi(\vec{r})).$$

Exponenciando ambos lados da equação, resulta:

$$\Lambda^3 \rho_i(\vec{r}) = e^{\beta(\mu_i - qz_i \psi(\vec{r}))}$$

Dividindo ambos lados por Λ^3 e usando o fato de que o potencial químico é fixado pelo reservatório, temos:

$$\rho_i(\vec{r}) = \frac{1}{\Lambda^3} e^{\beta(\mu_i^r - qz_i \psi(\vec{r}))},$$

onde $\mu_r = \mu_{\pm}^r$ são os potenciais químicos do reservatório, usando $\mu_i^r = \frac{\partial F_r}{\partial N_i} = qz_i \psi_r + k_B T \ln(\Lambda^3 c_s)$, obtemos:

$$\rho_i(\vec{r}) = \frac{1}{\Lambda^3} e^{\beta(qz_i \psi_r + k_B T \ln(\Lambda^3 c_s) - qz_i \psi(\vec{r}))} = c_s e^{\beta qz_i (\psi_r - \psi(\vec{r}))}$$

$$\rho_i(\vec{r}) = c_s e^{-\beta qz_i \psi(\vec{r})}$$

onde c_s é a concentração de íons assintótica e $\psi(\vec{r})$ agora denota a diferença de potencial do sistema e o do reservatório ($\psi_r = \text{constante}$). Com isso, podemos obter a densidade de cargas dos íons do tipo i multiplicando $\rho_i(\vec{r})$ pela carga do respectivo íon:

$$\varrho_i(\vec{r}) = qz_i c_s e^{-\beta qz_i \psi(\vec{r})},$$

onde $\varrho_i(\vec{r})$ denota a densidade de cargas dos íons do tipo i .

Podemos também adicionar a condição de eletroneutralidade do sistema nas equações (6.12) e (6.3):

$$\sum_i \int \rho_i(\vec{r}) qz_i d^3 r + Q_T = 0 \quad (6.13)$$

onde Q_T é a carga total das placas.

Como a expressão acima é identicamente nula, podemos adicioná-la na equação (6.3) acompanhada de um fator multiplicativo da seguinte forma:

$$F = \langle U \rangle - TS - \phi_D \left(\sum_i \int \rho_i(\vec{r}) qz_i d^3r + Q_T \right)$$

ϕ_D é chamado de “multiplicador de Lagrange”, que impõe o vínculo de eletroneutralidade do sistema na equação de Euler-Lagrange. Usando (6.11), a equação acima pode ser escrita na forma:

$$\begin{aligned} F = \sum_i qz_i \int \varphi(\vec{r}) \rho_i(\vec{r}) d^3r + \frac{q^2}{8\pi\epsilon} \sum_{i,j} z_i z_j \int \frac{\rho_i(\vec{r}) \rho_j(\vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3r d^3r' \\ + \sum_i \int \rho_i(\vec{r}) [\ln(\Lambda^3 \rho_i(\vec{r})) - 1] d^3r - \phi_D \left(\sum_i \int \rho_i(\vec{r}) qz_i d^3r + Q_T \right). \end{aligned} \quad (6.14)$$

Agora, realizando a derivada funcional do grande potencial termodinâmico (6.1), obtemos:

$$\frac{\delta\Phi}{\delta\rho_i} = \frac{\delta F}{\delta\rho_i} - \mu_i - \frac{\delta}{\delta\rho_i} \phi_D \left(\sum_j \int \rho_j(\vec{r}) qz_j d^3r + Q_T \right) = \frac{\delta F}{\delta\rho_i} - \mu_i - \phi_D \int \sum_j \delta(\vec{r} - \vec{r}') qz_j \delta_{ij} d^3r$$

Agrupando os termos:

$$\frac{\delta\Phi}{\delta\rho_i} = \frac{\delta F}{\delta\rho_i} - \mu_i - \frac{\delta}{\delta\rho_i} \phi_D \left(\sum_j \int \rho_j(\vec{r}) qz_j d^3r + Q_T \right) = \frac{\delta F}{\delta\rho_i} - \mu_i - \phi_D qz_i.$$

Minimizando o grande potencial termodinâmico, resulta:

$$\frac{\delta\Phi}{\delta\rho_i} = \frac{\delta F}{\delta\rho_i} - \mu_i - \phi_D qz_i = 0 \quad (6.15)$$

Usando (6.12), temos:

$$qz_i \varphi(\vec{r}) + qz_i \phi(\vec{r}) + \frac{1}{\beta} \ln(\Lambda^3 \rho_i(\vec{r})) - \mu_i - \phi_D qz_i = 0.$$

Resolvendo para $\rho_i(\vec{r})$:

$$\frac{1}{\beta} \ln(\Lambda^3 \rho_i(\vec{r})) = \mu_i + qz_i \phi_D - qz_i \psi(\vec{r}).$$

Multiplicando ambos lados por beta e reagrupando os termos:

$$\ln (\Lambda^3 \rho_i(\vec{r})) = \beta [\mu_i + qz_i (\phi_D - \psi(\vec{r}))].$$

Exponenciando ambos lados e dividindo por Λ^3 em seguida e usando novamente o fato do potencial químico ser fixado pelo reservatório, resulta:

$$\begin{aligned} \rho_i(\vec{r}) &= \frac{e^{\beta\mu_i}}{\Lambda^3} e^{\beta qz_i(\phi_D - \psi(\vec{r}))} \\ \rho_i(\vec{r}) &= c_s e^{-\beta qz_i(\psi(\vec{r}) - \phi_D)} \end{aligned} \quad (6.16)$$

onde o multiplicador de Lagrange ϕ_D é denominado “potencial de Donnan” e $\psi(\vec{r})$ é a diferença de potencial entre o sistema e o reservatório. Assim, ao cruzar a interface sistema-reservatório (quando então $\psi(\vec{r})$ deve anular), ocorre uma descontinuidade no potencial e nos perfis de densidade. Essa descontinuidade pode ser interpretada como um campo elétrico infinito na interface, que impede que um fluxo de íons que poderia violar a condição de eletroneutralidade imposta via potencial de Donnan.

Analogamente, a densidade de cargas dos íons do tipo i é dada por:

$$\varrho_i(\vec{r}) = qz_i c_s e^{-\beta qz_i(\psi(\vec{r}) - \phi_D)}$$

Substituindo explicitamente $\rho_i(\vec{r})$ no logaritmo de (6.11), obtemos:

$$\begin{aligned} F &= \sum_i qz_i \int (\varphi(\vec{r}) - \psi(\vec{r})) \rho_i(\vec{r}) d^3r + \frac{q^2}{8\pi\epsilon} \sum_{i,j} z_i z_j \int \frac{\rho_i(\vec{r}) \rho_j(\vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3r d^3r' + \\ &\quad + k_B T \sum_i \int \rho_i(\vec{r}) \left[\ln(\Lambda^3 c_s) - 1 + \beta qz_i \tilde{\psi} \right] d^3r \end{aligned}$$

onde $\tilde{\psi} \equiv \psi_r + \phi_D$

Que também pode ser escrito como:

$$F = \sum_i qz_i \int (\varphi(\vec{r}) - \psi(\vec{r})) \rho_i(\vec{r}) d^3r + \frac{q}{2} \sum_i z_i \int \rho_i(\vec{r}) \phi(\vec{r}) d^3r +$$

$$+\frac{1}{\beta} \sum_i \int \rho_i(\vec{r}) \left[\ln(\Lambda^3 c_s) - 1 + \beta q z_i \tilde{\psi} \right] d^3 r$$

Porém, $\psi(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) + \varphi(\vec{r})$, logo:

$$F = \sum_i q z_i \int \left(\varphi(\vec{r}) - \psi(\vec{r}) + \frac{1}{2} (\psi(\vec{r}) - \varphi(\vec{r})) \right) \rho_i(\vec{r}) d^3 r + \\ + \frac{1}{\beta} \sum_i \int \rho_i(\vec{r}) \left[\ln(\Lambda^3 c_s) - 1 + \beta q z_i \tilde{\psi} \right] d^3 r$$

Ou seja,

$$F = \frac{1}{2} \sum_i q z_i \int (\varphi(\vec{r}) - \psi(\vec{r})) \rho_i(\vec{r}) d^3 r + \frac{1}{\beta} \sum_i \int \rho_i(\vec{r}) \left[\ln(\Lambda^3 c_s) - 1 + \beta q z_i \tilde{\psi} \right] d^3 r$$

O grande potencial termodinâmico pode ser obtido usando-se a equação (6.1) e $\mu_i = k_B T \ln(\Lambda^3 c_s) + z_i q \psi_r$ para os potenciais químicos do reservatório:

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_i q z_i \int (\varphi(\vec{r}) - \psi(\vec{r})) \rho_i(\vec{r}) d^3 r + \frac{1}{\beta} \sum_i \int \rho_i(\vec{r}) \left[\ln(\Lambda^3 c_s) - 1 + \beta q z_i \tilde{\psi} \right] d^3 r + \\ - \sum_i \int (k_B T \ln(\Lambda^3 c_s) + z_i q \psi_r) \rho_i(\vec{r}) d^3 r$$

Reagrupando os termos:

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_i q z_i \int (\varphi(\vec{r}) - \psi(\vec{r}) + 2\phi_D) \rho_i(\vec{r}) d^3 r - \frac{1}{\beta} \sum_i \int \rho_i(\vec{r}) d^3 r$$

onde $\varphi(z) = -\frac{z\sigma_1 - (z-L_z)\sigma_2}{\varepsilon}$ é a soma dos potenciais das placas.

Porém, para o cálculo do grande potencial efetivo do sistema, deve-se considerar também a interação direta entre as placas:

$$U_{el} = -W = - \int \vec{F} \cdot d\vec{r} = - \int_0^L \sigma_2 A \frac{\sigma_1}{\varepsilon} dz = - \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\varepsilon} AL$$

onde A é a área da placa.

Com isso, o grande potencial termodinâmico por unidade de área pode ser expresso como:

$$\frac{\Phi}{A} = \frac{1}{2} \sum_i qz_i \int_0^{L_z} (\varphi(z) - \psi(z) + 2\phi_D) \rho_i(z) dz - \frac{1}{\beta} \sum_i \int_0^{L_z} \rho_i(z) dz - \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\varepsilon} L_z \quad (6.17)$$

Para o método das funções de Green, segue válida a mesma expressão, bastando considerar $\psi_D = 0$.

Sabemos da termodinâmica que:

$$-P = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right|_{\mu_i, T}$$

Logo, podemos calcular a força por unidade de área transversal sobre uma das placas fazendo uma derivada numérica do grande potencial termodinâmico por unidade de área em relação à distância entre as placas:

$$P = - \left. \frac{1}{A} \frac{\partial \Phi}{\partial L_z} \right|_{\mu_i, T}$$

7 Apêndice II

No Apêndice precedente, mostramos o cálculo do grande potencial efetivo que define as interações induzidas pelo eletrólito entre as placas. Agora, vamos explorar o caso particular de potenciais lineares, válidos quando a carga superficial das placas não é muito grande, de modo que efeitos não lineares podem ser negligenciados. A vantagem do uso de potenciais lineares é que ele permite o cálculo analítico do potencial efetivo e força induzida entre as placas, como mostramos no que segue. Para o caso linear do modelo de Donnan, podemos obter o potencial de Donnan substituindo a densidade de íons (6.16), linearizar e substituir na condição de eletroneutralidade (6.13) da seguinte forma:

$$\rho_i(\vec{r}) = c_s e^{-\beta q z_i \psi(\vec{r})} e^{\beta q z_i \phi_D}.$$

Para distâncias pequenas entre as placas, a densidade de íons pode ser considerada constante. Daí,

$$\rho_i(\vec{r}) = c_s e^{\beta q z_i \phi_D}.$$

Portanto, a densidade de cargas líquida $\rho_l(z)$ no limite de baixas separações assume a forma:

$$\rho_l(z) \equiv \sum_i z_i q \rho_i(z) = \sum_i z_i q c_s e^{\beta q z_i \phi_D}. \quad (7.1)$$

Lembrando que as concentrações locais devem satisfazer na condição de eletroneutralidade:

$$\int_0^{L_z} (\rho_+(z) - \rho_-(z)) dz = -\sigma_T,$$

Obtemos, explicitamente:

$$\int_0^{L_z} (q c_s e^{\beta q \phi_D} - q c_s e^{-\beta q \phi_D}) dz = -\sigma_T.$$

Realizando a integração obtemos:

$$L_z (qc_s e^{\beta q \phi_D} - qc_s e^{-\beta q \phi_D}) = -\sigma_T.$$

Multiplicando agora ambos lados da equação acima por $e^{\beta q \phi_D}$, resulta a expressão:

$$L_z (qc_s e^{2\beta q \phi_D} - qc_s) = -\sigma_T e^{\beta q \phi_D},$$

a qual pode ser reescrita, após reagrupamento dos termos, na forma:

$$L_z qc_s e^{2\beta q \phi_D} + \sigma_T e^{\beta q \phi_D} = L_z qc_s.$$

Dividindo agora ambos lados por $L_z qc_s$, temos:

$$e^{2\beta q \phi_D} + \frac{\sigma_T}{L_z qc_s} e^{\beta q \phi_D} = 1,$$

ou ainda, após completar quadrados:

$$\left(e^{\beta q \phi_D} + \frac{\sigma_T}{2L_z qc_s} \right)^2 - \left(\frac{\sigma_T}{2L_z qc_s} \right)^2 = 1.$$

Resolvendo a relação acima para o potencial de Donnan, encontramos:

$$e^{\beta q \phi_D} = -\frac{\sigma_T}{2L_z qc_s} \pm \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma_T}{2L_z qc_s} \right)^2}$$

Finalmente, tomando o logaritmo de ambos lados, resulta:

$$\beta q \phi_D = \ln \left[-\frac{\sigma_T}{2L_z qc_s} \pm \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma_T}{2L_z qc_s} \right)^2} \right].$$

Como a função logaritmo existe apenas para números reais positivos, descartamos a solução cujo argumento do logaritmo é negativo. Daí, temos:

$$\beta q \phi_D = \ln \left[\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2L_z qc_s} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{2L_z qc_s}{\sigma_1 + \sigma_2} \right)^2} - 1 \right) \right], \quad (7.2)$$

Que corresponde à uma aproximação de ordem zero (isto é, potencial eletrostático uniforme), para o potencial de Donnan na região entre as placas. Uma vez obtida uma estimativa para o potencial de Donnan entre as placas, procedemos com a linearização da densidade de cargas ao redor do potencial de Donnan, válida para regimes de baixas densidades superficiais de carga. Assim, linearizando a (7.1) temos:

$$\rho_l(z) \approx \sum_i qz_i c_s [1 - \beta qz_i (\psi(z) - \phi_D)] = 2qc_s \beta q (\psi(z) - \phi_D).$$

Note que obtemos a mesma equação diferencial resolvida no Capítulo 2 (onde ϕ_D estava implicitamente contido na solução em $\psi(z)$).

Com isso, é possível calcular o grande potencial por unidade de área, substituindo a densidade de cargas (3.50), o potencial eletrostático (3.49) e o potencial de Donnan (7.2) em (6.17):

$$\begin{aligned} \frac{\Phi}{A} = & \frac{1}{2} \underbrace{\int_0^{L_z} \left(\frac{z\sigma_1 - (z - L_z)\sigma_2}{\varepsilon} \right) \left(\kappa \frac{\sigma_2 \cosh(\kappa z) + \sigma_1 \cosh[\kappa(z - L_z)]}{\sinh(\kappa L_z)} \right) dz}_{I_1} + \\ & + \frac{1}{2} \underbrace{\int_0^{L_z} \varepsilon \kappa^2 \frac{\sigma_2 \cosh(\kappa z) + \sigma_1 \cosh[\kappa(z - L_z)]}{\varepsilon \kappa \sinh(\kappa L_z)} \frac{\sigma_2 \cosh(\kappa z) + \sigma_1 \cosh[\kappa(z - L_z)]}{\varepsilon \kappa \sinh(\kappa L_z)} dz}_{I_2} + \\ & - \frac{1}{2} \underbrace{\int_0^{L_z} \phi_D \kappa \frac{\sigma_2 \cosh(\kappa z) + \sigma_1 \cosh[\kappa(z - L_z)]}{\sinh(\kappa L_z)} dz}_{I_3} + \\ & - \frac{1}{\beta} \underbrace{\int_0^{L_z} cs (1 - \beta q\psi + 1 + \beta q\psi) dz}_{I_4} - \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\varepsilon} L. \end{aligned}$$

Primeiramente, consideramos a integral I_1 :

$$I_1 = \int_0^{L_z} \left(\frac{z\sigma_1 - (z - L_z)\sigma_2}{\varepsilon} \right) \left(\kappa \frac{\sigma_2 \cosh(\kappa z) + \sigma_1 \cosh[\kappa(z - L_z)]}{\sinh(\kappa L_z)} \right) dz.$$

Realizando explicitamente o produto acima, obtemos:

$$I_1 = \frac{\kappa}{\varepsilon \sinh(\kappa L_z)} \left[\int_0^{L_z} [z\sigma_1\sigma_2 \cosh(\kappa z) - (z - L_z)\sigma_2^2 \cosh(\kappa z)] dz + \right.$$

$$+ \int_0^{L_z} \left[z \sigma_1^2 \cosh [\kappa (z - L_z)] - (z - L_z) \sigma_2 \sigma_1 \cosh [\kappa (z - L_z)] \right] dz \Bigg]. \quad (7.3)$$

Note que, definindo $I_{ij}(a)$ na forma $I_{ij}(a) \equiv \int_0^{L_z} z \sigma_i \sigma_j \cosh [\kappa (z - a)] dz$ podemos concluir, realizando integração por partes, que:

$$\begin{aligned} I_{ij}(a) &= \sigma_i \sigma_j \int_0^{L_z} \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{z \sinh [\kappa (z - a)]}{\kappa} \right) - \frac{\sinh [\kappa (z - a)]}{\kappa} \right] dz = \\ &= \sigma_i \sigma_j \frac{z \sinh [\kappa (z - a)]}{\kappa} \Bigg|_0^{L_z} - \sigma_i \sigma_j \frac{\cosh [\kappa (z - a)]}{\kappa^2} \Bigg|_0^{L_z}, \end{aligned}$$

ou ainda,

$$I_{ij}(a) = \sigma_i \sigma_j \frac{L_z \sinh [\kappa (L_z - a)]}{\kappa} - \sigma_i \sigma_j \frac{\cosh [\kappa (L_z - a)] - \cosh (\kappa a)}{\kappa^2}.$$

Substituindo o resultado de $I_{ij}(a)$ com os devidos valores de a , i e j na Eq. (7.3), obtemos a expressão:

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{\kappa}{\varepsilon \sinh (\kappa L_z)} \left[\sigma_1 \sigma_2 \frac{L_z \sinh (\kappa L_z)}{\kappa} - \sigma_1 \sigma_2 \frac{\cosh (\kappa L_z) - 1}{\kappa^2} - \sigma_2^2 \frac{L_z \sinh (\kappa L_z)}{\kappa} + \right. \\ &\left. \sigma_2^2 \frac{\cosh (\kappa L_z) - 1}{\kappa^2} + L_z \sigma_2^2 \frac{\sinh (\kappa L_z)}{\kappa} - \sigma_1^2 \frac{1 - \cosh (\kappa L_z)}{\kappa^2} + \sigma_2 \sigma_1 \frac{1 - \cosh (\kappa L_z)}{\kappa^2} + L_z \sigma_2 \sigma_1 \frac{\sinh (\kappa L_z)}{\kappa} \right], \end{aligned}$$

A qual pode ser simplificada na forma:

$$I_1 = \frac{\kappa}{\varepsilon \sinh (\kappa L_z)} \left[(\sigma_1^2 + \sigma_2^2) \frac{\cosh (\kappa L_z) - 1}{\kappa^2} - 2 \sigma_1 \sigma_2 \left(\frac{\cosh (\kappa L_z) - 1}{\kappa^2} \frac{\sinh (\kappa L_z)}{\kappa} \right) \right].$$

De forma similar, podemos reescrever a integral I_2 na forma:

$$\begin{aligned} I_2 &= \frac{1}{\varepsilon \sinh^2 (\kappa L_z)} \left[\int_0^{L_z} \left[\sigma_2^2 \cosh^2 (\kappa z) + 2 \sigma_1 \sigma_2 \cosh (\kappa z) \cosh [\kappa (z - L_z)] \right] dz \right. \\ &\quad \left. + \int_0^{L_z} \sigma_1^2 \cosh^2 [\kappa (z - L_z)] dz \right]. \end{aligned}$$

Usando agora a identidade $\cosh (x + y) + \cosh (x - y) = 2 \cosh (x) \cosh (y)$, podemos reescrever as integrais acima como:

$$I_2 = \frac{1}{2\varepsilon \sinh^2(\kappa L_z)} \left[\int_0^{L_z} \left[\sigma_2^2 (\cosh(2\kappa z) + 1) + 2\sigma_1\sigma_2 (\cosh[\kappa(2z - L_z)] + \cosh(\kappa L_z)) \right] dz + \int_0^{L_z} \sigma_1^2 (\cosh[2\kappa(z - L_z)] + 1) dz \right],$$

De forma que as integrais podem ser facilmente determinadas, resultando em:

$$I_2 = \frac{1}{2\varepsilon \sinh^2(\kappa L_z)} \left[\left[\sigma_2^2 \left(\frac{\sinh(2\kappa z)}{2\kappa} + z \right) + 2\sigma_1\sigma_2 \left(\frac{\sinh[\kappa(2z - L_z)]}{2\kappa} + z \cosh(\kappa L_z) \right) \right] \Big|_0^{L_z} + \sigma_1^2 \left(\frac{\sinh[2\kappa(z - L_z)]}{2\kappa} + z \right) \Big|_0^{L_z} \right].$$

Aplicando agora os limites de integração, obtemos:

$$I_2 = \frac{1}{2\varepsilon \sinh^2(\kappa L_z)} \left[(\sigma_1^2 + \sigma_2^2) \left(\frac{\sinh(2\kappa L_z)}{2\kappa} + L_z \right) + 2\sigma_1\sigma_2 \left(\frac{\sinh[\kappa(L_z)]}{\kappa} + L_z \cosh(\kappa L_z) \right) \right].$$

Note que I_3 e I_4 são integrais de fácil resolução e diferem apenas por uma constante. Realizando a integral de I_3 e I_4 , o grande potencial termodinâmico por unidade de área pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \frac{\Phi}{A} &= \frac{\kappa}{2\varepsilon \sinh(\kappa L_z)} \left[(\sigma_1^2 + \sigma_2^2) \frac{\cosh(\kappa L_z) - 1}{\kappa^2} - 2\sigma_1\sigma_2 \left(\frac{\cosh(\kappa L_z) - 1}{\kappa^2} + \frac{\sinh(\kappa L_z)}{\kappa} \right) \right] \\ &+ \frac{1}{4\varepsilon \sinh^2(\kappa L_z)} \left[(\sigma_1^2 + \sigma_2^2) \left(\frac{\sinh(2\kappa L_z)}{2\kappa} + L_z \right) + 2\sigma_1\sigma_2 \left(\frac{\sinh[\kappa(L_z)]}{\kappa} + L_z \cosh(\kappa L_z) \right) \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} \phi_D \frac{\sigma_2 \sinh(\kappa L_z) + \sigma_1 \sinh(\kappa L_z)}{\sinh(\kappa L_z)} - \frac{2c_s L_z}{\beta} - \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\varepsilon} L_z \end{aligned}$$

Para o caso de placas contendo mesmas densidades superficiais, $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$, a expressão acima se simplifica para:

$$\begin{aligned} \frac{\Phi}{A} &= \frac{\sigma^2}{2\varepsilon \sinh^2(\kappa L_z)} \left[\frac{\sinh[2\kappa(L_z)]}{2\kappa} + L_z + L_z \cosh(\kappa L_z) + \frac{\sinh(\kappa L_z)}{\kappa} \right] + \\ &\quad + \sigma^2 \frac{\kappa}{\varepsilon \sinh(\kappa L_z)} L_z \frac{\sinh(\kappa L_z)}{\kappa} - \phi_D \sigma - \frac{2c_s L_z}{\beta} - \frac{\sigma^2}{\varepsilon} L_z \end{aligned}$$

Adimensionando, temos:

$$\beta\lambda_B^2 \frac{\Phi}{A} = \sigma^2 \frac{\lambda_B^3}{2q^2 \sinh^2(\kappa L_z)} \left[\frac{\sinh[2\kappa(L_z)]}{2\kappa} + L_z + L_z \cosh(\kappa L_z) + \frac{\sinh(\kappa L_z)}{\kappa} \right] +$$

$$-\lambda_B^2 \beta \phi_D \sigma - 2c_s L_z \lambda_B^2 z.$$

Já com o método das funções de Green, podemos obter o grande potencial a partir das equações (3.52) e (3.53):

$$\frac{\Phi}{A} = \frac{1}{2} \sum_i qz_i \int_0^{L_z} \left(-\frac{z\sigma_1 - (z - L_z)\sigma_2}{\varepsilon} - \frac{\sigma_1 \sinh[\kappa(z - L_z)] - \sinh(\kappa z) + \sinh(\kappa L_z)}{\varepsilon\kappa} \right)$$

$$c_s \left(1 - \beta z_i q \frac{\sigma_1 \sinh[\kappa(z - L_z)] - \sinh(\kappa z) + \sinh(\kappa L_z)}{\varepsilon\kappa} \right) dz +$$

$$-\frac{1}{\beta} \sum_i \int_0^{L_z} c_s \left(1 - \beta z_i q \frac{\sigma_1 \sinh[\kappa(z - L_z)] - \sinh(\kappa z) + \sinh(\kappa L_z)}{\varepsilon\kappa} \right) dz - \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\varepsilon} L_z$$

Realizando a soma em i , temos:

$$\frac{\Phi}{A} = q^2 \frac{c_s \beta \sigma_1}{\varepsilon^2 \kappa (1 - \cosh(\kappa L_z))} \underbrace{\int_0^{L_z} (z\sigma_1 - (z - L_z)\sigma_2) (\sinh[\kappa(z - L_z)] - \sinh(\kappa z) + \sinh(\kappa L_z)) dz}_{\tilde{I}_1} +$$

$$+ \frac{c_s \beta q^2 \sigma_1^2}{\varepsilon^2 \kappa^2 (1 - \cosh(\kappa L_z))^2}$$

$$\underbrace{\int_0^{L_z} (\sinh[\kappa(z - L_z)] - \sinh(\kappa z) + \sinh(\kappa L_z)) (\sinh[\kappa(z - L_z)] - \sinh(\kappa z) + \sinh(\kappa L_z)) dz}_{\tilde{I}_2}$$

$$- \frac{2}{\beta} \int_0^L c_s dz - \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\varepsilon} L$$

Na expressão acima, definimos a integral \tilde{I}_1 na forma:

$$\tilde{I}_1 = \int_0^{L_z} (z\sigma_1 - (z - L_z)\sigma_2) (\sinh[\kappa(z - L_z)] - \sinh(\kappa z) + \sinh(\kappa L_z)) dz$$

Para encontrar \tilde{I}_1 , considere a seguinte integral:

$$\tilde{I}_i(a) = \int_0^{L_z} \sigma_i z \sinh [\kappa (z - a)] dz = \int_0^{L_z} \left[\sigma_i \frac{d}{dz} \left(z \frac{\cosh [\kappa (z - a)]}{\kappa} \right) - \frac{\cosh [\kappa (z - a)]}{\kappa} \right] dz$$

Aplicando os limites de integração, resulta:

$$\tilde{I}_i(a) = \sigma_i \left(z \frac{\cosh [\kappa (z - a)]}{\kappa} \right) \Big|_0^{L_z} - \sigma_i \frac{\sinh [\kappa (z - a)]}{\kappa^2} \Big|_0^{L_z}$$

$$\tilde{I}_i(a) = \sigma_i \left(L_z \frac{\cosh [\kappa (L_z - a)]}{\kappa} \right) - \sigma_i \frac{\sinh [\kappa (L_z - a)] + \sinh [\kappa (a)]}{\kappa^2}$$

Logo, com os devidos valores de a e i , temos que:

$$\begin{aligned} \tilde{I}_1 = (\sigma_1 - \sigma_2) & \left(L_z \frac{1}{\kappa} - \frac{\sinh (\kappa L_z)}{\kappa^2} - \left(L_z \frac{\cosh (\kappa L_z)}{\kappa} \right) + \frac{\sinh (\kappa L_z)}{\kappa^2} + \frac{L_z^2}{2} \sinh (\kappa L_z) \right) + \\ & + L_z \sigma_2 \left(\frac{1 - \cosh (\kappa L_z)}{\kappa} - \frac{\cosh (\kappa L_z) - 1}{\kappa} + L_z \sinh (\kappa L_z) \right), \end{aligned}$$

a qual pode ser simplificada na forma:

$$\tilde{I}_1 = (\sigma_1 - \sigma_2) \left(\frac{L_z}{\kappa} - L_z \frac{\cosh (\kappa L_z)}{\kappa} + \frac{L_z^2}{2} \sinh (\kappa L_z) \right) + L_z \sigma_2 \left(\frac{2(1 - \cosh (\kappa L_z))}{\kappa} + L_z \sinh (\kappa L_z) \right).$$

Para resolver a integral \tilde{I}_2 , usaremos a relação $\cosh (x + y) - \cosh (x - y) = 2 \sinh (x) \sinh (y)$.

Daí,

$$\tilde{I}_2 = \int_0^{L_z} (\sinh [\kappa (z - L_z)] - \sinh (\kappa z) + \sinh (\kappa L_z)) (\sinh [\kappa (z - L_z)] - \sinh (\kappa z) + \sinh (\kappa L_z)) dz$$

Reescrevendo usando a relação citada:

$$\begin{aligned} \tilde{I}_2 = \frac{1}{2} \int_0^{L_z} & (\cosh [2\kappa (z - L_z)] - 1 - 2 \cosh [\kappa (2z - L_z)] + 2 \cosh (\kappa L_z) + \cosh (2\kappa z) - 1) dz + \\ & + \int_0^{L_z} \sinh (\kappa L_z) (\sinh [\kappa (z - L_z)] - \sinh (\kappa z) + \sinh (\kappa L_z)) dz \end{aligned}$$

Resolvendo as integrais, resulta:

$$\begin{aligned} \tilde{I}_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\sinh [2\kappa (z - L_z)]}{2\kappa} - z - 2 \frac{\sinh [\kappa (2z - L_z)]}{2\kappa} + 2z \cosh (\kappa L_z) + \frac{\sinh (2\kappa z)}{2\kappa} - z \right) \Big|_0^{L_z} + \\ + \sinh (\kappa L_z) \left(\frac{\cosh [\kappa (z - L_z)] - \cosh (\kappa z)}{\kappa} + z \sinh (\kappa L_z) \right) \Big|_0^{L_z} \end{aligned}$$

Aplicando os limites de integração, obtemos:

$$\begin{aligned} \tilde{I}_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\sinh (\kappa L_z)}{\kappa} - L_z - 2 \frac{\sinh [\kappa (L_z)]}{\kappa} + 2L_z \cosh (\kappa L_z) + \frac{\sinh (2\kappa L_z)}{2\kappa} - L_z \right) + \\ + \sinh (\kappa L_z) \left(\frac{1 - \cosh [\kappa (L_z)] - \cosh (\kappa L_z) + 1}{\kappa} + L_z \sinh (\kappa L_z) \right) \end{aligned}$$

Simplificando, temos:

$$\begin{aligned} \tilde{I}_2 = \frac{1}{2} \left(-\frac{\sinh (\kappa L_z)}{\kappa} - 2L_z + 2L_z \cosh (\kappa L_z) + \frac{\sinh (2\kappa L_z)}{2\kappa} \right) + \\ + \sinh (\kappa L_z) \left(\frac{2(1 - \cosh (\kappa L_z))}{\kappa} + L_z \sinh (\kappa L_z) \right) \end{aligned}$$

Substituindo \tilde{I}_1 e \tilde{I}_2 na expressão para o grande potencial, temos:

$$\begin{aligned} \frac{\Phi}{A} = q^2 \frac{c_s \beta \sigma_1}{\varepsilon^2 \kappa (1 - \cosh (\kappa L_z))} (\sigma_1 - \sigma_2) \left(L_z \frac{1}{\kappa} - \frac{\sinh (\kappa L_z)}{\kappa^2} - \left(L_z \frac{\cosh (\kappa L_z)}{\kappa} \right) + \right) + \\ + q^2 \frac{c_s \beta \sigma_1}{\varepsilon^2 \kappa (1 - \cosh (\kappa L_z))} (\sigma_1 - \sigma_2) \left(\frac{\sinh (\kappa L_z)}{\kappa^2} + \frac{L_z^2}{2} \sinh (\kappa L_z) \right) + \\ + q^2 \frac{c_s \beta \sigma_1}{\varepsilon^2 \kappa (1 - \cosh (\kappa L_z))} L_z \sigma_2 \left(\frac{1 - \cosh (\kappa L_z)}{\kappa} - \frac{\cosh (\kappa L_z) - 1}{\kappa} + L_z \sinh (\kappa L_z) \right) + \\ + \frac{c_s \beta q^2 \sigma_1^2}{\varepsilon^2 \kappa^2 (1 - \cosh (\kappa L_z))^2} \frac{1}{2} \left(-\frac{\sinh (\kappa L_z)}{\kappa} - 2L_z + 2L_z \cosh (\kappa L_z) + \frac{\sinh (2\kappa L_z)}{2\kappa} \right) + \\ + \frac{c_s \beta q^2 \sigma_1^2}{\varepsilon^2 \kappa^2 (1 - \cosh (\kappa L_z))^2} \sinh (\kappa L_z) \left(2 \frac{1 - \cosh (\kappa L_z)}{\kappa} + L_z \sinh (\kappa L_z) \right) \\ - \frac{2}{\beta} c_s L_z - \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\varepsilon} L_z. \end{aligned}$$

Para $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$, a expressão acima se simplifica na forma:

$$\frac{\Phi}{A} = q^2 \frac{c_s \beta \sigma^2}{\varepsilon^2 \kappa (1 - \cosh (\kappa L_z))} L_z \left(2 \frac{1 - \cosh (\kappa L_z)}{\kappa} + L_z \sinh (\kappa L_z) \right) +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{c_s \beta q^2 \sigma^2}{\varepsilon^2 \kappa^2 (1 - \cosh(\kappa L_z))^2} \frac{1}{2} \left(-\frac{\sinh(\kappa L_z)}{\kappa} - 2L_z + 2L_z \cosh(\kappa L_z) + \frac{\sinh(2\kappa L_z)}{2\kappa} \right) + \\
& + \frac{c_s \beta q^2 \sigma^2}{\varepsilon^2 \kappa^2 (1 - \cosh(\kappa L_z))^2} \sinh(\kappa L_z) \left(2\frac{1 - \cosh(\kappa L_z)}{\kappa} + L_z \sinh(\kappa L_z) \right) - \frac{2}{\beta} c_s L_z - \frac{\sigma^q}{\varepsilon} L_z.
\end{aligned}$$

Adimensionando, resulta:

$$\begin{aligned}
\beta \lambda_B^2 \frac{\Phi}{A} &= \frac{\lambda_B^4 c_s \sigma^2}{q^2 \kappa (1 - \cosh(\kappa L_z))} L_z \left(2\frac{1 - \cosh(\kappa L_z)}{\kappa} + L_z \sinh(\kappa L_z) \right) + \\
& + \frac{c_s \lambda_B^4 \sigma^2}{q^2 \kappa^2 (1 - \cosh(\kappa L_z))^2} \frac{1}{2} \left(-\frac{\sinh(\kappa L_z)}{\kappa} - 2L_z + 2L_z \cosh(\kappa L_z) + \frac{\sinh(2\kappa L_z)}{2\kappa} \right) + \\
& + \frac{c_s \lambda_B^4 \sigma^2}{q^2 \kappa^2 (1 - \cosh(\kappa L_z))^2} \sinh(\kappa L_z) \left(2\frac{1 - \cosh(\kappa L_z)}{\kappa} + L_z \sinh(\kappa L_z) \right) - 2\lambda_B^2 c_s L_z - \frac{\sigma^2}{q^2} \lambda_B^3 L_z.
\end{aligned}$$

7.0.1 Uma abordagem alternativa: o método do parâmetro de acoplamento

Uma outra forma de obter o grande potencial consiste no emprego do método do parâmetro de acoplamento, o qual discutiremos no que segue.

Sabemos que o grande potencial termodinâmico pode ser obtido a partir da grande função partição pela relação:

$$\Phi = -\frac{1}{\beta} \ln(\Xi),$$

onde

$$\Xi = \prod_j \sum_{\{N_i\}} e^{-\beta N_j \mu_j} e^{-\beta \mathcal{H}},$$

onde $\{N_i\}$ representa o conjunto de números de partículas de todas as componentes.

A Hamiltoniana do sistema pode ser expressa por:

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i z_i q \varphi(\vec{r})$$

onde \mathcal{H} é a Hamiltoniana do sistema.

Note que, para o caso de placas sem densidade de cargas (ou sem placas), a Hamiltoniana toma a forma:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

Portanto, torna-se conveniente acoplar uma constante ao último termo de \mathcal{H} para a aplicação do método, de tal forma que:

$$\varphi_\lambda(\vec{r}_i) = \begin{cases} 0 & \text{se } \lambda = 0 \\ \varphi(\vec{r}) & \text{se } \lambda = 1 \end{cases}$$

Logo, o potencial assume a forma $\varphi(z) = -\frac{z\lambda\sigma_1 - (z-L_z)\lambda\sigma_2}{\varepsilon}$ e a Hamiltoniana pode ser expressa por:

$$\mathcal{H}_\lambda = \mathcal{H}_0 + \lambda \sum_i z_i q \varphi(\vec{r})$$

Diferenciando o grande potencial termodinâmico em relação à λ , temos:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} = -\frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[\prod_j \sum_{\{N_i\}}^{+\infty} e^{-\beta N_j \mu_j} e^{-\beta \mathcal{H}_\lambda} \right] = \frac{1}{\beta \Xi} \left[\prod_j \sum_{\{N_i\}}^{+\infty} e^{-\beta N_j \mu_j} e^{-\beta \mathcal{H}_\lambda} \right] \frac{\partial \beta \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda}$$

Escrevendo $\sum_i z_i q \varphi(\vec{r}) = \sum_i z_i q \int \tilde{\rho}_i(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) d^3r$ e substituindo em \mathcal{H}_λ , temos:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} = \frac{1}{\Xi} \int \left[\prod_j \sum_{\{N_i\}}^{+\infty} e^{-\beta N_j \mu_j} e^{-\beta \mathcal{H}_\lambda} \right] \sum_i z_i q \tilde{\rho}_i(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) d^3r$$

Note que uma parte do termo da direita na equação acima é uma média de ensemble da densidade de partículas do sistema:

$$\langle \tilde{\rho}_{i\lambda}(\vec{r}) \rangle = \frac{1}{\Xi} \left[\prod_j \sum_{\{N_i\}}^{+\infty} e^{-\beta N_j \mu_j} e^{-\beta \mathcal{H}_\lambda} \right] \tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \rho_{i\lambda}(\vec{r})$$

Então, substituindo, resulta:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} = \int \sum_i z_i q \rho_{i\lambda}(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) d^3r$$

Substituindo $\varphi(\vec{r}) = \int \frac{\sigma_1 \delta(z') + \sigma_2 \delta(z' - L_z)}{4\pi \varepsilon} d^3r'$, temos:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} = \int \int \sum_i z_i q \rho_{i\lambda}(\vec{r}) \frac{\sigma_1 \delta(z') + \sigma_2 \delta(z' - L_z)}{4\pi\epsilon \|\vec{r}' - \vec{r}\|} d^3 r' d^3 r$$

Porém, $\sum_i z_i \frac{q \rho_{i\lambda}(\vec{r})}{4\pi\epsilon \|\vec{r}' - \vec{r}\|} d^3 r = \psi_\lambda(\vec{r}')$. Daí, temos:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} = \int \psi_\lambda(\vec{r}') (\sigma_1 \delta(z') + \sigma_2 \delta(z' - L_z)) d^3 r'$$

Realizando a integral, resulta:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} = A (\psi_\lambda(0) \sigma_1 + \psi_\lambda(L_z) \sigma_2)$$

Integrando ambos lados em relação a λ obtemos:

$$\frac{\Phi - \Phi_0}{A} = \int (\psi_\lambda(0) \sigma_1 + \psi_\lambda(L_z) \sigma_2) d\lambda$$

Substituindo o potencial eletrostático (3.49), temos:

$$\frac{\Phi - \Phi_0}{A} = \int_0^1 \lambda \left(\frac{\sigma_2 + \sigma_1 \cosh(\kappa L_z)}{\kappa \epsilon \sinh(\kappa L_z)} \sigma_1 + \frac{\sigma_2 \cosh(\kappa L_z) + \sigma_1}{\kappa \epsilon \sinh(\kappa L_z)} \sigma_2 \right) d\lambda$$

Realizando a integral e simplificando alguns termos:

$$\frac{\Phi - \Phi_0}{A} = (\sigma_1^2 + \sigma_2^2) \frac{1}{2\kappa \epsilon \sinh(\kappa L_z)} + \sigma_1 \sigma_2 \frac{\cosh(\kappa L_z)}{\kappa \epsilon \sinh(\kappa L_z)}$$

Para o caso de placas com a mesma densidade de cargas e adimensionando, temos:

$$\beta \lambda_B^2 \frac{\Phi - \Phi_0}{A} = q^2 \lambda_B \sigma^2 \frac{\cosh(\kappa L_z)}{\kappa \sinh(\kappa L_z)} + q^2 \lambda_B \sigma^2 \frac{1}{\kappa \sinh(\kappa L_z)}$$

8 Apêndice III

Segue o programa feito em linguagem Fortran utilizando as equações (4.8), (4.5) e (4.7) para o caso linear (a escrita foi levemente alterada, pois algumas partes do programa saiam da página):

```

program CampoEletrico
implicit none
integer:: pontos , i , j , cont
logical:: ok
real*8:: z0 , Lz , epslon , alpha , soma , h
real*8:: integral , k , sigma , Phi0
real*8:: liquida , erro , eps , carga , box , q ,
real*8:: lambdab , sigma_2 , cs
real*8 , allocatable , dimension ( : ) :: x , E0 , z , E , Phi , Ea
pontos = 1000; !Tamanho dos vetores
Lz = 20; !posicao da placa 2, E = 0 [nm]
z0 = 0; !posicao da placa 1, E = 0 [nm]
ok = .true. !Variavel logica para teste
alpha = 0.9; !Parametro para o novo campo eletrico
sigma = 0.1; !Densidade de carga da placa 1
sigma_2 = 0.1; !Densidade de carga da placa 2
cs = 0.5 !Concentracao assintotica de ions
q = 1.602*10.**(-19); !Carga elementar
lambdab = 0.72; !Comprimento de Bjerrum [nm]
cs = 6.022E026*cs ! Concentracao em 1/m^3
cs = cs*(lambdab*1E-09)**3 !cs adimensional
k = sqrt(2*cs);

allocate(x(pontos));
allocate(E0(pontos));
allocate(z(pontos));

```

```

allocate(E(pontos));
allocate(Phi(pontos));
allocate(Ea(pontos));

—————!Calculo da distancia z—————
Lz = Lz/lambdab; !Lz adimensional
z0 = z0/lambdab; !z0 adimensional
h = (Lz-z0)/(pontos-1)
do i=1,pontos
z(i) = z0+(i-1)*h; !z pertence ao intervalo de [a,Lz)
end do

—————!Calculo da coordenada x—————

do i = 1,pontos
x(i) = z0+(i-1)*h;
! x pertence ao intervalo de [a,Lz) com grid de h
end do

!Calculo do primeiro campo eletrico E
sigma = sigma*(lambdab*1E-09)**2/q;
!Densidade de carga adimensional
sigma_2 = sigma_2*(lambdab*1E-09)**2/q
do i = 1,pontos
E0(i) = sigma*dexp(-z(i)) - sigma_2*dexp(Lz-z(i))
!Campo eletrico inicial (ja adimensional)
end do

cont=0 ! Contador para o numero total de iteracoes

do while(ok) ! Inicia Loop Principal
cont=cont+1

!————Calculo do Phi pelo metodo do trapezio————

liquida=0. ! Carga liquida de ions

```

```

box = 0.          ! Armazena carga do passo anterior
do i = 1,pontos
j = 1;
integral = 0;
ok = .true.
do while (ok)
soma = -(E0(j)+E0(j+1))*h/2;
integral = soma+integral;
j = j+1;
if (x(j) >= z(i)) then
!limite de integracao, de -Lz a z
ok = .false.
exit;
end if
end do
Phi(i) = integral;
carga = -k**2.*Phi(i)
! Densidade liquida de carga ionica a uma distancia z da placa
liquida = liquida+(carga+box)*h/2.
box=carga
end do
Phi0 = -(sigma+sigma_2+liquida)/(k**2.*(Lz-z0))
! Constante de integracao que garante eletroneutralidade
!entre as placas
do i = 1,pontos
Phi(i) = Phi(i) - Phi0;
end do

!——— Calculo do campo eletrico de saida
!pelo metodo do trapezio ———

do i = 1,pontos

```

```

ok = .true.
j = 1;
integral = 0;
do while(ok)
soma = (Phi(j)+Phi(j+1))*h/2;
integral = integral+soma;
j = j+1
if (x(j) >= z(i)) then
!limite de integracao de 0 a z
ok = .false.
exit;
end if
end do
E(i) = -k*k*integral+sigma;
!Campo eletrico E + Campo da placa
end do

!——Calculo para o criterio de convergencia——

ok = .true.
integral = 0;
j = 1;
do i = 1,pontos
do while(ok)
soma=dabs(E(j)-E0(j))
soma=soma+dabs(E(j+1)-E0(j+1))
soma=soma*h/2;
integral = integral+soma;
j = j+1;
if (x(j) > z(i)) then
!limite de integracao de -Lz a z
ok = .false.

```

```

exit;
end if
end do
end do
epsilon = integral; !Critério de convergencia
ok = .true.
if (epsilon < 0.0001*h) then
ok = .false.
end if

!————Calculo do novo campo elétrico ————

do i = 1,pontos
E0(i) = alpha*E0(i)+(1-alpha)*E(i);
end do
print*, cont, epsilon
!Mostra a evolucao da Convergencia.
!Alterar alpha em caso de convergencia lenta
if (cont .ge. 1000) then
print*, 'Atencao: _ _ Falha _ de _ Convergencia '
!Estabelece valor maximo de iteracoes para convergencia numerica
ok = .false.
endif
end do          ! Fim do Loop Principal

!Salvar os dados de z Eout

open (unit = 1, file = "E.dat");
open (unit = 2, file = "Pos.dat");
open (unit = 3, file = "Campo.dat");
do i = 1,pontos
Ea(i)=-sigma*d*sinh(k*(z(i)-Lz))

```

```

Ea(i)=Ea(i)-sigma_2*dsinh(k*z(i))
Ea(i)=Ea(i)/dsinh(k*Lz)  ! Solucao analitica
z(i) = z(i)*lambdab; !Distancia da placa
write(1,*) z(i),E0(i),Ea(i)
!Saida contem solucao numerica (coluna 2) e exata (coluna 3)
write(2,*) z(i)
write(3,*) E0(i)
end do
close(unit = 1);
close(unit = 2);
close(unit = 3);

!————— Erro Numerico —————

erro=0.
do i = 1,pontos
eps=dabs(E0(i)-Ea(i))
erro=(eps+box)*h/2.
end do
print*, 'Erro_Numerico_=_',erro
end program

```

Segue o programa feito em Fortran usando (4.7), (4.9) e (4.10) para o caso não linear (a escrita foi levemente alterada, pois algumas partes do programa saíam da página):

```

program CampoEletrico
implicit none
integer:: pontos , i , j , cont
logical:: ok
real*8:: z0 , Lz , epslon , alpha , soma , h ,
real*8:: integral , k , sigma , Phi0 , cs , pi
real*8:: liquida , liquida_2 , eps , carga , carga_2 ,
real*8:: box , box_2 , q , lambdab , sigma_2
real*8 , allocatable , dimension (: ) :: x , E0 , z , E , Phi
pi=dacos(-1D0)
pontos = 1000; !Tamanho dos vetores
Lz = 20; !posicao da placa 2, E = 0 [nm]
z0 = 0; !posicao da placa 1, E = 0
ok = .true. !Variavel logica para teste
alpha = 0.9; !Parametro para o novo campo eletrico
sigma = 0.1; !Densidade de carga da placa 1
sigma_2 = 0.1; !Densidade de carga da placa 2
cs = 0.5 !Concetracao assintotica de ions
q = 1.602*10.**(-19); !Carga elementar
lambdab = 0.72; !Comprimento de Bjerrum [nm]
cs = 6.022E026*cs ! Concentracao em 1/m^3
cs = cs*(lambdab*1E-09)**3 !cs adimensional
k=dsqrt(8D0*pi*cs)
! Comprimento de Blindagem (adimensional)
allocate(x(pontos));
allocate(E0(pontos));
allocate(z(pontos));
allocate(E(pontos));
allocate(Phi(pontos));

```

```

—————!Calculo da distancia z—————
Lz = Lz/lambdab; !Lz adimensional
z0 = z0/lambdab; !z0 adimensional
h = (Lz-z0)/(pontos-1)
do i=1,pontos
z(i) = z0+(i-1)*h;
!z pertence ao intervalo de [a,Lz)
end do

—————!Calculo da coordenada x—————
do i = 1,pontos
x(i) = z0+(i-1)*h;
! x pertence ao intervalo de [a,Lz) com grid de h
end do

!Calculo do primeiro campo eletrico E
sigma = sigma*(lambdab*1E-09)**2/q;
!Densidade de carga adimensional
sigma_2 = sigma_2*(lambdab*1E-09)**2/q
write(*,*) 'Cargas_Adimensionais_=_',sigma ,sigma_2
do i = 1,pontos
E0(i) = 0D0
end do
cont=0 ! Contador para o numero total de iteracoes

do while(ok) ! Inicia Loop Principal
cont=cont+1

!————Calculo do Phi pelo metodo do trapezio————

liquida=0. ! Carga liquida de ions
liquida_2=0.
box = 0. ! Armazena carga do passo anterior
box_2=0.

```



```

do i = 1,pontos
j = 1;
integral = 0;
ok = .true.
do while (ok)
soma = -(E0(j)+E0(j+1))*h/2;
integral = soma+integral;
j = j+1;
if (x(j) >= z(i)) then
!limite de integracao, de -Lz a z
ok = .false.
exit;
end if
end do
Phi(i) = integral;
carga = dexp(-Phi(i))
!Densidade liquida de carga ionica
!a uma distancia z da parede [I+)
carga_2 = dexp(Phi(i)) ![I-)
liquida = liquida+(carga+box)*h/2.
liquida_2=liquida_2+(carga_2+box_2)*h/2.
box=carga
box_2 = carga_2;
end do
if (sigma == -sigma_2) then
Phi0 = dlog(dsqrt(liquida_2/liquida))
else
soma = (sigma+sigma_2)/(2.*cs*liquida)
soma=soma*(dsqrt(1.+4.*liquida*liquida_2*cs**2D0/(sigma+sigma_2)**2)-1.)
Phi0 = dlog(soma)
end if! Constante de integracao que garante eletroneutralidade
!entre as placas

```

```

do i = 1,pontos
Phi(i) = Phi(i) - Phi0;
end do

!----- Calculo do campo eletrico de saida
!pelo metodo do trapezio -----

```

```

do i = 1,pontos
ok = .true.
j = 1;
integral = 0;
do while(ok)
soma=dsinh(Phi(j))
soma=soma+dsinh(Phi(j+1))
soma=soma*h/2
integral = integral+soma;
j = j+1
if (x(j) >= z(i)) then
!limite de integracao de 0 a z
ok = .false.
exit;
end if
end do
E(i) = -2*cs*integral+sigma;
!Campo eletrico E + Campo da placa
end do

```

!-----Calculo para o criterio de convergencia-----

```

ok = .true.
integral = 0;
j = 1;

```

```

do i = 1,pontos
do while(ok)
soma=dabs(E(j)-E0(j))
soma=soma+dabs(E(j+1)-E0(j+1))
soma=soma*h/2;
integral = integral+soma;
j = j+1;
if (x(j) > z(i)) then
!limite de integracao de -Lz a z
ok = .false.
exit;
end if
end do
end do
epsilon = integral; !Critério de convergencia
ok = .true.
if (epsilon < 0.0001*h) then
ok = .false.
end if

!———Calculo do novo campo eletrico ——

do i = 1,pontos
E0(i) = alpha*E0(i)+(1-alpha)*E(i);
end do
if (cont .ge. 1000) then
print*, 'Atencao:_ _Falha_de_Convergencia'
!Estabelece valor maximo de iteracoes para convergencia numerica
ok = .false.
endif
end do          ! Fim do Loop Principal

```

!Salvar os dados de z Eout

```
open (unit = 1, file = "E.dat");
open (unit = 2, file = "Pos.dat");
open (unit = 3, file = "Campo.dat");
open (unit = 4, file = "densidades.dat");
do i = 1,pontos
z(i) = z(i)*lambdab; !Distancia da placa
write(1,*) z(i),E0(i)
!Saida contem solucao numerica (coluna 2)
write(2,*) z(i)
write(3,*) E0(i)
write(4,*) z(i),cs*dexp(-Phi(i)),cs*dexp(Phi(i))
end do
close(unit = 1);
close(unit = 2);
close(unit = 3);
close(unit = 4);
end program
```

Referências

- [1] M. A. G. Soares, F. A. O. Cruz, and C. Cortez, “Solution poisson-boltzmann equation: Application in the human neuron membrane,” *arXiv preprint arXiv:0809.3726*, 2008. Citado na página [1](#).
- [2] M. Lundstrom and X. Sun, “Notes on the solution of the poisson-boltzmann equation for mos capacitors and mosfets,” 2012. Citado na página [1](#).
- [3] M. Wang and S. Chen, “On applicability of poisson–boltzmann equation for micro-and nanoscale electroosmotic flows,” *Commun Comput Phys*, vol. 3, no. 5, pp. 1087–1099, 2008. Citado na página [1](#).
- [4] C. G. Gray and P. J. Stiles, “Nonlinear electrostatics: the poisson–boltzmann equation,” *European Journal of Physics*, vol. 39, no. 5, p. 053002, 2018. Citado na página [1](#).
- [5] P. H. R. Alijó, “Cálculo de propriedades físico-químicas de sistemas coloidais assimétricos via equação de poisson-boltzmann modificada,” *Universidade Federal do Rio de Janeiro*, 2011. Citado 2 vezes nas páginas [1](#) e [2](#).
- [6] A. Bakhshandeh, M. Segala, and T. Colla, “Electrolytes in regimes of strong confinement: surface charge modulations, osmotic equilibrium and electroneutrality,” *Soft Matter*, vol. 16, no. 46, pp. 10488–10505, 2020. Citado 6 vezes nas páginas [1](#), [5](#), [6](#), [7](#), [93](#) e [94](#).
- [7] R. B. da Costa, “Influência da estrutura dos íões de líquidos iônicos na dupla camada elétrica das interfaces eletrodo/líquido iônico,” 2012. Citado na página [2](#).
- [8] W. A. G. A. Nunes, “A troca catiônica sob abordagem termodinâmica: fatores intervenientes e as equações de ação de massas.,” *Embrapa Agropecuária Oeste-Documentos (INFOTECA-E)*, 2005. Citado na página [2](#).
- [9] R. H. Gonçalves, “Síntese coloidal de nanocristais magnéticos com superfície macromolecular,” 2009. Citado na página [3](#).

-
- [10] T. Colla, M. Girotto, A. P. Dos Santos, and Y. Levin, “Charge neutrality breakdown in confined aqueous electrolytes: Theory and simulation,” *The Journal of chemical physics*, vol. 145, no. 9, p. 094704, 2016. Citado 2 vezes nas páginas [7](#) e [86](#).
- [11] D. J. Griffiths, *Eletrodinâmica*. Pearson Prentice Hall, 3^a ed., 2010. Citado na página [10](#).
- [12] J. M. F. Bassalo and M. S. D. Cattani, *Elementos de física matemática*, vol. 2. Editora Livraria da Física-Casa Editorial Maluhy & Co., 2010. Citado na página [11](#).
- [13] E. Butkov, *Física Matemática*. LTC, 1^a ed., 1978. Citado na página [13](#).
- [14] B. J. Kirby, *Micro-and nanoscale fluid mechanics: transport in microfluidic devices*. Cambridge university press, 2010. Citado na página [24](#).
- [15] B. A. Todd and S. J. Eppell, “Probing the limits of the derjaguin approximation with scanning force microscopy,” *Langmuir*, vol. 20, no. 12, pp. 4892–4897, 2004. Citado na página [94](#).
- [16] S. R. A. Salinas, *Introdução a física estatística*, vol. 9. Edusp, 1997. Citado na página [95](#).