

Elektrostatska prosta energija sistema raztopine večvalentnih ionov med enako naelektrenima površinama.

Janez Pavlič^{a,b}, Aleš Iglič^a, Klemen Bohinc^{a,b}

^a Laboratory of Physics, Faculty of Electrical Engineering,
Tržaška 25, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

^b College for Health Studies, University of Ljubljana,
Poljanska cesta 26a, 1000 Ljubljana, Slovenija

e-mail: klemen.bohinc@vsz.uni-lj.si

Povzetek. Obravnavali smo sistem dveh negativno naelektrenih površin, potopljenih v elektrolitsko raztopino. Le-ta je bila v prvem primeru sestavljena iz vode in točkastih pozitivno naelektrenih ionov. V drugem primeru pa je bila raztopina sestavljena iz vode in paličastih pozitivno naelektrenih ionov. Obravnavani sistem smo opisali z linearizirano Poisson-Boltzmannovo teorijo. Izračunali smo elektrostatski potencial, prosto energijo sistema in porazdelitev ionov v obeh obravnavanih sistemih.

Ključne besede: linearizirana Poisson-Boltzmannova teorija, točkasti protiioni, paličasti protiioni, mostičenje

Electrostatic free energy of the like-charged surfaces immersed in electrolyte solution containing multi valent ions.

Extended abstract. The linearized Poisson-Boltzmann theory is applied to a system of two negatively charged plates in contact with an electrolyte solution composed of three- and four-valent ions. An analytical solution is obtained for the spatial dependence of the electric potential and the concentration of counter- and co-ions between the charged plates. Firstly, the electrolyte solution composed of point-charged counter-ions is discussed. Secondly, the model of point-charged counter-ions is upgraded to rod-like point-charged counter-ions, thus making two ions rest at fixed final distance l . Being point-like means that the charges are packed into a point and that no volume of the ion (either point-like or rod-like) itself is taken into account.

Keywords: linearized Poisson-Boltzmann theory, point-like counter-ions, rod-like counter-ions, bridging

1 Uvod

Obravnavamo sistem dveh naelektrenih površin, ki sta v stiku z elektrolitsko raztopino. Primeri naelek-

trenih površin v kemiji in biologiji so naelektrene površine sljude (ang. mica), naelektrene lipidne membrane, koloidi, DNK ter celice in virusi [1].

Elektrolitska raztopina je sestavljena iz molekul vode ter pozitivnih in negativnih ionov. Primeri ionov v raztopini so soli (npr. NaCl). Naelektrena površina privlači ione z elektrino nasprotnega predznaka. Ione te vrste imenujemo protiioni. Ione z elektrino enakega predznaka pa površina odbija, zato jih imenujemo koioni. Na porazdelitev ionov v raztopini vplivajo konfiguracyjska (orientacijska) in rotacijska entropija ionov in elektrostatske interakcije. Slednje med naelektreno ploskvijo in ioni raztopine povzročijo, da se protiioni naberejo tik ob naelektreni ploskvi, medtem ko se koioni oddaljijo od naelektrene ploskve. Pravimo, da nastane tako imenovana difuzna električna dvojna plast. Električna dvojna plast je pomembna pri opisu bioloških in umetnih membran, amfifilnih plasti, polielektrolitov, tekočih kristalov, keramike, mineralnih suspenzij, kovin v stiku z elektrolitskimi raztopinami itd.

Opis električne dvojne plasti v Poisson-Boltzmannovi (PB) teoriji [2, 3], ki je teorija povprečnega polja, predvideva, da so ioni brezdimenzijski, površinska gostota elektrine na plošči je enakomerno porazdel-

jena. Elektrolitsko raztopino opišemo kot kontinuum z določeno dielektrično konstanto. Ioni v raztopini in naelektrene površine določajo efektivno električno polje. V PB teoriji niso upoštevane lastnosti posamezne vrste ionov, dipolna struktura vode in direktne interakcije med ioni. V določenih primerih PB teorija dobro opiše sistem naelektrenih površin v stiku z elektrolitsko raztopino. Kljub temu je bila PB teorija električne dvojne plasti večkrat dopolnjena [4]. Raziskan je bil učinek končne velikosti delcev v raztopini. Že v pedesetih letih 20. stoletja so Freise [5], Wicke in Eigen [6, 7] vpeljali modifikacije PB teorije prek končne velikosti ionov. Eigen in Wicke [7, 6] sta uporabila termodinamski pristop tako, da sta pomnožila gostoto delcev v Poisson-Boltzmannovi enačbi s faktorjem, ki vsebuje prosta mesta v mreži. Freise [5] je uvedel končno velikost prek kemijskega potenciala, odvisnega od tlaka. Kralj-Iglič in Iglič sta uporabila mrežni model in statistični mehanski opis s kanoničnim ansamblom [8]. Opis električne dvojne plasti so prav tako izboljšali z upoštevanjem molekularnih modelov, ki obravnavajo interakcije med elektrinami v sistemu in interakcije v raztopini z uporabo teorije integralnih enačb [9, 10, 11, 12], z modifikacijo PB teorije [13, 14], perturbativni razvoji okoli PB teorije [15, 16] in z upoštevanjem funkcionala lokalne gostote [17]. Rezultate so primerjali s simulacijami [4, 18, 19, 20, 21].

Teorija povprečnega polja napove samo odbojne sile med enako naelektrenimi objekti ne glede na valenco ionov in gostoto elektrine (σ) na površini ploskve [22]. Eksperimentalno je bilo ugotovljeno, da v pri (dvo) večvalentnih ionih v raztopini, velikih σ in ionskih jakostih pride do privlačne sile med enako naelektrenimi površinami. Razlika med PB teorijo in eksperimentalnimi rezultati za večvalentne ione je spodbudila raziskovanje, kako razumeti privlačno interakcijo med enako naelektrenimi površinami. Privlak enako naelektrenih površin omogočijo korelacije med elektrinami ionov, ki so prisotni v elektrolitski raztopini.

V prvem delu članka študiramo interakcijo med naelektrenima površinama (npr. dvema membranama naelektrenih liposomov) v stiku z elektrolitsko raztopino, ki je sestavljena iz večvalentnih ionov (skoncentriranih v točki) in molekul topila, ki jih obravnavamo kot brezdimenzijske gradnike. Najprej zapišemo elektrostatsko prosto energijo, ki je sestavljena iz elektrostatske energije in entropi-

jskega prispevka k energiji. S pomočjo variacijskega računa izpeljemo krajevne porazdelitvene funkcije za ione in diferencialno enačbo za krajevno odvisnost elektrostatskega potenciala v elektrolitski raztopini. Izračunamo elektrostatsko prosto energijo sistema. Pokažemo, da v približku povprečnega polja pride vedno do odbojne sile med enako naelektrenima površinama, med katerima se nahajajo večvalentni točkasti ioni. V drugem delu članka pokažemo možnost privlaka med enako naelektrenimi površinami v stiku z elektrolitsko raztopino, ki vsebuje večvalentne paličaste ione in molekule topila. Upoštevamo končne razdalje med točkastimi elektrinami znotraj posameznega paličastega iona, prostorske razsežnosti ionov niso vključene v izračune.

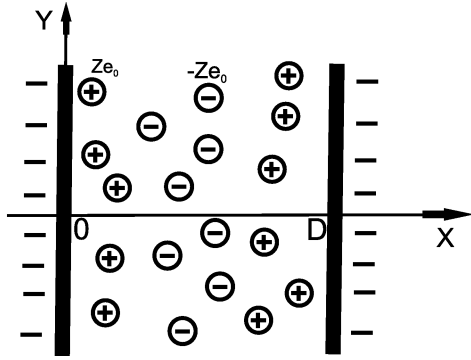
2 Teorija

Paličasti ioni so obravnavani kot brezdimenzijski gradniki. Ioni imajo točkaste elektrine. Obravnavamo sistem dveh negativno naelektrenih ($\sigma < 0$) ravnih površin (plošč), ki sta naelektreni s površinsko gostoto elektrine σ , pri $x = 0$ in $x = D$. Plošči zavzemata v ravnini yz površino S , ki je dovolj velika, da lahko vplive robov zanemarimo. Med ploščama je elektrolitska raztopina, v kateri so molekule topila, večvalentni protiioni in koioni. Elektrostatska interakcija med naelektreno ploskvijo in ioni raztopine povzroči, da se protiioni (ioni nasprotne elektrine kot naelektrena ploskev) naberejo tik ob naelektreni ploskvi, medtem ko se koioni (ioni enake elektrine kot naelektrena ploskev) oddaljijo od naelektrene ploskve. V našem primeru sta plošči negativno naelektreni, protiioni so pozitivno naelektreni, medtem ko so koioni negativno naelektreni; slika 1. Naelektreni ploskvi in ioni ustvarijo električno polje, ki se spreminja le v smeri osi x .

Elektrostatsko prosto energijo sistema F električne dvojne plasti zapišemo kot vsoto elektrostatske energije in entropijskega prispevka k energiji [22]:

$$\begin{aligned} \frac{F}{S} = & \int_0^D \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r \phi'^2 dx + \\ & + kT \int_0^D \left[n_+ \ln \frac{n_+}{n_0} + n_- \ln \frac{n_-}{n_0} - \right. \\ & \left. - (n_+ + n_- - 2n_0) \right] dx, \end{aligned} \quad (1)$$

kjer je ϕ elektrostatski potencial, D razdalja med ploščama, ϵ_0 je dielektrična konstanta vakuumu; ϵ_r je



Slika 1. Shematski prikaz dveh negativno naelektrjenih plošč, med katerima je elektrolitska raztopina večvalentnih koionov in protiionov ($Z = 1, 2, 3, \dots$).

relativna dielektričnost raztopine, n_+ koncentracija protiionov, n_- koncentracija koionov, n_0 je koncentracija protiionov in koionov pri $\phi = 0$ (to je intrinzična vrednost ionov oz bulk value), k je Boltzmannova konstanta in T je temperatura (v Kelvinih). Prosta elektrostatska energija sistema (1) je izražena z elektrostatskim potencialom in porazdelitvijo ionov v sistemu. Potencial ϕ in koncentraciji n_+ in n_- niso znane veličine. Odvisnosti $\phi(x)$, $n_+(x)$, $n_-(x)$ dobimo iz zahteve, da v termodinamskem ravnovesju zavzame prosta energija celotnega sistema minimum. Zato najprej naredimo variacijo elektrostatske proste energije:

$$\frac{\delta F}{S} = \int_0^D \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r 2 \phi' \delta \phi' dx + \quad (2)$$

$$+ kT \int_0^D \left[\delta n_+ \ln \frac{n_+}{n_0} + \delta n_- \ln \frac{n_-}{n_0} \right] dx.$$

V prvem členu enačbe (2) upoštevamo:

$$\int_0^D \phi' \delta \phi' dx = \int_0^D (\phi \delta \phi')' dx - \int_0^D \phi \delta \phi'' dx. \quad (3)$$

Prvi integral na desni strani enačbe (3) preoblikujemo v $\int_0^D d(\phi \delta \phi') = \phi \delta \phi'|_0^D$. Ker je površina enakomerno naelektrjena, velja $\delta \phi'|_{x=0} = 0$ in $\delta \phi'|_{x=D} = 0$, in je prvi integral v enačbi (3) enak 0. Enačbo (3) vs-

tavimo v enačbo (2) in dobimo:

$$\frac{\delta F}{S} = -\epsilon_0 \epsilon_r \int_0^D \phi \delta \phi'' dx + \quad (4)$$

$$+ kT \int_0^D \left[\delta n_+ \ln \frac{n_+}{n_0} + \delta n_- \ln \frac{n_-}{n_0} \right] dx.$$

Uporabimo Poissonovo enačbo:

$$\phi'' = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r}, \quad (5)$$

v katero vstavimo prostorninsko gostoto elektrine ρ :

$$\rho = Ze_0 (n_+ - n_-). \quad (6)$$

Po variaciji Poissonove enačbe (5) dobimo:

$$\delta \phi'' = -\frac{Ze_0}{\epsilon_0 \epsilon_r} (\delta n_+ - \delta n_-). \quad (7)$$

Enačbo (7) vstavimo v enačbo (5), vpeljemo reduciran elektrostatski potencial $\psi = \frac{e_0 \phi}{kT}$, preuredimo člene in dobimo:

$$\frac{\delta F}{SkT} = \int_0^D \left\{ \delta n_+ \left[Z\psi + \ln \frac{n_+}{n_0} \right] + \quad (8)$$

$$+ \delta n_- \left[-Z\psi + \ln \frac{n_-}{n_0} \right] \right\} dx,$$

kjer zdaj nastopa variacija samo po δn_+ in δn_- .

V termodinamskem ravnovesju mora biti prosta energija minimalna glede na koncentraciji n_+ in n_- . Ravnovesne porazdelitve najdemo iz pogoja:

$$\delta F = 0. \quad (9)$$

Enačba (9) mora biti izpolnjena pri poljubnih variacijah δn_+ in δn_- , kar pomeni, da morata biti izraza v oglatih oklepajih enačbe (9) enaka nič. Tako velja:

$$Z\psi + \ln \frac{n_+}{n_0} = 0 \quad (10)$$

$$-Z\psi + \ln \frac{n_-}{n_0} = 0. \quad (11)$$

Iz enačb (10) in (11) izračunamo koncentracijo protiionov (n_+):

$$n_+ = n_0 e^{-Z\psi} \quad (12)$$

in koncentracijo koionov (n_-):

$$n_- = n_0 e^{Z\psi}. \quad (13)$$

Dobili smo Boltzmannovi porazdelitvi za koncentraciji n_+ in n_- . Prostorsko gostoto elektrine (6) vstavimo v Poissonovo enačbo (5) ter dobimo:

$$\frac{e_0 \phi''}{kT} = \frac{-Ze_0^2 (n_+ - n_-)}{\epsilon_0 \epsilon_r kT}. \quad (14)$$

Enačbo smo pomnožili s faktorjem $(\frac{e_0}{kT})$. Tako dobimo reduciran elektrostatski potencial $\psi = \frac{e_0 \phi}{kT}$. Boltzmannovi porazdelitvi (12) in (13) vstavimo v Poissonovo enačbo (14) in dobimo:

$$\psi'' = \frac{2Ze_0^2 n_0}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \sinh(Z\psi). \quad (15)$$

Uvedemo Debyevo dolžino $l_D = \frac{1}{\kappa}$, kjer je

$$\kappa^2 = \frac{2(2Ze_0)^2 n_0}{\epsilon_0 \epsilon_r kT}. \quad (16)$$

Debyeova dolžina l_D nam opiše senčenje protiionov, ki se naberejo ob naelektreni plošči. V enačbo (15) vpeljemo novo brezdimenzijsko spremenljivko $\bar{x} = \frac{x}{l_D}$ (tudi v odvodu $\frac{\partial}{\partial \bar{x}} = l_D \frac{\partial}{\partial x}$), enačbo (15) pomnožimo z Z in dobimo:

$$\psi'' = \frac{1}{Z} \sinh(Z\psi). \quad (17)$$

Če je elektrostatska energija majhna v primerjavi s termično energijo ($\psi \ll 1$), lahko desno stran enačbe (17) lineariziramo in dobimo linearizirano PB enačbo (LPB)

$$\psi'' = \psi. \quad (18)$$

Pri razvoju funkcije $\sinh(Z\psi)$ v Taylorjevo vrsto smo upoštevali le linearni člen. Upoštevamo robna pogoja na levi plošči

$$\frac{d\phi}{dx}(x=0) = -\frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (19)$$

in na desni plošči

$$\frac{d\phi}{dx}(x=D) = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r}. \quad (20)$$

Vpeljemo reduciran elektrostatski potencial ψ , novo spremenljivko $\bar{x}$ in parameter elektrine p , ki pove, koliko je osnovna naelektrina lipidne molekule (npr. kardiolipin ima $-2e_0$, fosfatidilserin $-e_0$, POPC pa ima dipolno naelektreno glavo $+e_0/-e_0$)

$$p = \frac{\varphi 2\pi l_B l_D}{a} \quad (21)$$

na ploščah, kjer je l_B Bjerrumova dolžina

$$l_B = \frac{e_0^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r kT}, \quad (22)$$

a površina ene lipidne molekule in φ delež naelektrenih lipidnih molekul:

$$\psi'(0) = -2p, \quad (23)$$

$$\psi'(\bar{D}) = 2p. \quad (24)$$

Bjerrumova dolžina l_B nam pove, kdaj je med dvema osnovnima elektrinama (e_0) termična energija enaka Coulombovi. Robna pogoja (23) in (24) sta ekvivalentna električni nevtralnosti sistema.

Diferencialno enačbo s konstantnimi koeficienti (18) reši nastavek:

$$\psi(\bar{x}) = Ae^{\bar{x}} + Be^{-\bar{x}}. \quad (25)$$

Koeficienta A in B v enačbi (25) izračunamo iz robnih pogojev (23) in (24):

$$A = 2p \frac{1 + e^{-\bar{D}}}{e^{\bar{D}} - e^{-\bar{D}}} \quad (26)$$

in

$$B = 2p \frac{e^{\bar{D}} + 1}{e^{\bar{D}} - e^{-\bar{D}}}. \quad (27)$$

Ravnovesno prosto energijo ionske raztopine med naelektrenima ploščama izračunamo tako, da vstavimo v enačbo za elektrostatsko prosto energijo (1) enačbi za koncentracijo protiionov (12) in koionov (13):

$$\begin{aligned} \frac{F}{SkT} &= \frac{1}{8\pi l_B} \int_0^D \psi'^2 dx + \\ &+ \int_0^D n_0 \left[Z\psi (e^{Z\psi} - e^{-Z\psi}) - \right. \\ &\left. - (e^{Z\psi} - e^{-Z\psi}) + 2 \right] dx. \end{aligned} \quad (28)$$

Uporabimo definicijo hiperboličnih funkcij, uvedemo novo spremenljivko $\bar{x}$ in dobimo:

$$\begin{aligned} \frac{F}{SkT} &= \frac{1}{8\pi l_B l_D} \int_0^{\bar{D}} \psi'^2 d\bar{x} + \\ &+ \frac{1}{8\pi l_B l_D} \int_0^{\bar{D}} \frac{1}{Z^2} \left\{ 2Z\psi \sinh(Z\psi) - \right. \\ &\left. - 2 \cosh(Z\psi) + 2 \right\} d\bar{x}. \end{aligned} \quad (29)$$

V enačbi (29) izpostavimo skupen faktor in člene združimo pod en integral

$$\begin{aligned} \frac{F}{SkT} &= \frac{1}{8\pi l_B l_D} \int_0^{\bar{D}} \left[\psi'^2 + \frac{2\psi}{Z} \sinh(Z\psi) - \right. \\ &\left. - \frac{2}{Z^2} \cosh(Z\psi) + \frac{2}{Z^2} \right] d\bar{x}. \end{aligned} \quad (30)$$

V enačbi (30) funkciji $\sinh(Z\psi)$ in $\cosh(Z\psi)$ razvijemo do drugega reda in dobimo:

$$\frac{F}{SkT} = \frac{1}{8\pi l_B l_D} \int_0^{\bar{D}} [\psi'^2 + \psi^2] d\bar{x}. \quad (31)$$

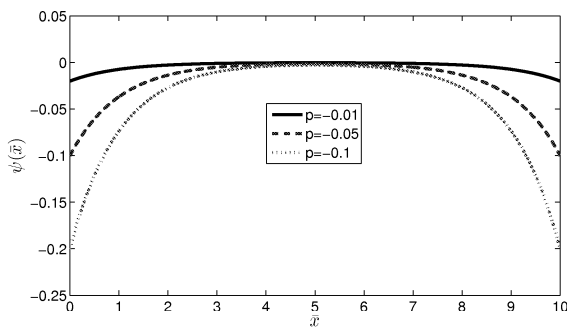
V prvem členu enačbe (31) upoštevamo enačbo $\psi'^2 = (\psi\psi')' - \psi\psi''$, enačbo (18), robna pogoja (23) in (24) ter simetričnost potenciala $\psi(D) = \psi(0)$ in dobimo:

$$\frac{F}{SkT} = \frac{1}{8\pi l_B l_D} 4p\psi(0). \quad (32)$$

Nazadnje v enačbo (32) vstavimo potencial (25) in njegov odvod ($\psi' = Ae^{\bar{x}} - Be^{-\bar{x}}$) ter dobimo:

$$\frac{F}{SkT} = \frac{p^2}{\pi l_B l_D} \coth\left(\frac{\bar{D}}{2}\right). \quad (33)$$

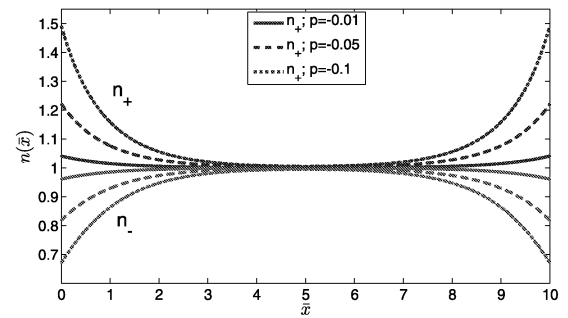
Iz enačbe (33) vidimo, da je elektrostatska prosta energija odvisna od razdalje med ploščama $\bar{D}$ in od parametra elektrine p na ploščah. Slika 2 prikazuje elektrostatski potencial v odvisnosti od razdalje od leve naelektrene ravne površine za tri različne parametre p . Prikazani so rezultati linearizirane PB teorije za dvovalentne ione ($Z = 2$); enačba (25) ob upoštevanju (26) in (27). Vidimo, da elektrostatski potencial narašča z razdaljo od leve plošče, doseže maksimum (kjer je sila enaka nič; $\Psi'(\bar{x} = \bar{D}/2) = 0$) in pada proti desni plošči. Za večje parametre p je elektrostatski potencial ob plošči bolj negativen oziroma večji po absolutni vrednosti.



Slika 2. Elektrostatski potencial $\psi(\bar{x})$ v odvisnosti od $\bar{x}$ za divalentne ione ($Z = 2$) za tri različne vrednosti parametra p . Pri tem sta negativno naelektreni plošči oddaljeni za $\bar{D} = 10$.

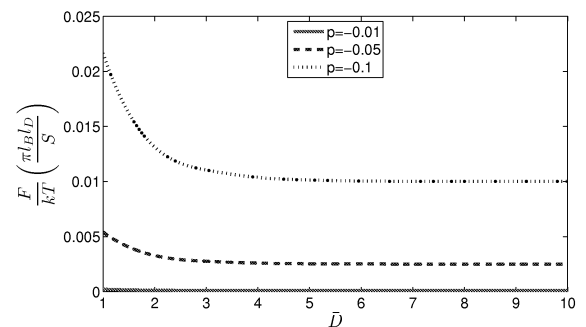
Slika 3 prikazuje koncentracije koionov n_- in protiionov n_+ v odvisnosti od razdalje med ravnima ploščama $\bar{x}$ za različne parametre p ; enačbi (12) in (13). Vidimo, da negativno naelektreni plošči privlačita protiione, zato imamo presežek oziroma

večjo koncentracijo protiionov ob ploščah. Nasprotno velja za koione. Le-te negativno naelektreni plošči odbijata. Zato imamo primanjkljaj, oziroma minimalno koncentracijo koionov ob ploščah. Maksimalna koncentracija koionov je na sredini med ploščama. Prav tam je minimum koncentracije protiionov. Za različne parametre p se koncentracija spreminja. Večji ko je p , večja je koncentracija protiionov ob plošči ter manjša je koncentracija koionov ob plošči.



Slika 3. Koncentracija protiionov n_+ in koionov n_- v odvisnosti od $\bar{x}$ za tri različne vrednosti parametra p ; ($\bar{D} = 10$, $Z = 2$, $\sigma < 0$).

Slika 4 prikazuje celotno elektrostatsko prosto energijo F v odvisnosti od oddaljenosti od plošče $\bar{D}$ za različne parametre p . Večji ko je parameter p , večja je elektrostatska prosta energija F . Elektrostatska prosta energija pada z razdaljo od naelektrene plošče.



Slika 4. Elektrostatska prosta energija F v odvisnosti od $\bar{D}$ za divalentne ione ($Z = 2$) za tri različne vrednosti parametra p .

2.1 Povzetek o sistemu večvalentnih točkastih ionov

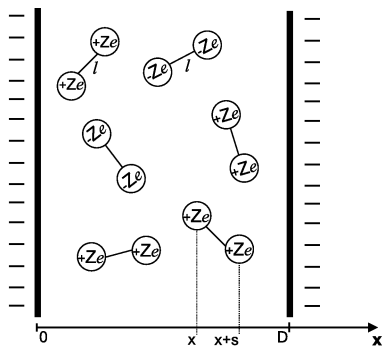
V prvem delu članka smo študirali interakcijo med enako naelektrenima površinama v stiku z elektrolit-

sko raztopino, ki vsebuje večvalentne brezdimenzijske ione s točkasto elektrino. S pomočjo variacijskega računa smo iz elektrostatske proste energije izpeljali krajevno odvisnost koncentracije ionov in diferencialno enačbo za krajevno odvisnost elektrostatskega potenciala.

Pokazali smo, da v PB teoriji za raztopino, sestavljeno iz večvalentnih točkastih ionov, pride vedno do odbojne sile med enako naelektrenima površinama. V nadaljevanju nadgradimo sistem brezdimenzijskih točkastih ionov v sistem brezdimenzijskih paličastih točkastih ionov. V paličastem ionu so točkaste elektrine ločene med seboj s končno, konstantno razdaljo l . Tukaj ne upoštevamo medsebojnih interakcij med samimi paličastimi ioni v elektrolitski raztopini.

3 Elektrostatska prosta energija sistema dveh enako naelektrenih površin, potopljenih v dielektrični raztopini paličastih ionov

Če v PB teorijo vpeljemo korelacije med ioni, potem v določenih razmerah lahko pride do privlačne sile med enako naelektrenimi površinami. Če imamo sistem dveh negativno naelektrenih površin, potopljenih v elektrolitsko raztopino, v kateri so dvovalentni paličasti ioni (slika 5), lahko v PB teoriji upoštevamo korelacije znotraj ene elektrine, korelacij med različnimi dvovalentnimi paličastimi ioni pa ne upoštevamo. Elektrostatsko prosto energijo dvova-



Slika 5. Slika prikazuje sistem dveh enako negativno naelektrenih ($\sigma < 0$) ravnih površin, med katerimi so paličasti ioni dolžine l . Z je valenca ene elektrine paličastega iona. x je koordinata referenčne elektrine, $x + s$ pa je koordinata druge elektrine paličastega iona, kjer je s dolžina projekcije paličastega iona na os x , D je razdalja med negativno naelektrenima ploščama, $e = e_0$ je osnovna elektrina.

lentnih paličastih ionov zapišemo kot [31]:

$$\begin{aligned} \frac{F}{SkT} = & \frac{1}{8\pi l_B l_D} \int_{-\infty}^{\infty} \psi'^2(x) dx + \\ & + \sum_{i=+, -} \int_{-\infty}^{\infty} \left[n_i \ln \frac{n_i}{n_0} + (n_i - n_0) \right] dx + \\ & + \sum_{i=+, -} \int_{-\infty}^{\infty} n_i(x) \left[\frac{1}{2l} \int_{-l}^{+l} p_i(s|x) [\ln p_i(s|x) + \right. \\ & + U(x, s)] ds \left. + \right. \\ & + \left. \sum_{i=+, -} \int_{-\infty}^{\infty} n_i(x) \lambda_i(x) \left[\frac{1}{2l} \int_{-l}^{+l} p_i(s|x) ds - 1 \right] dx, \end{aligned} \quad (34)$$

kjer je n_i koncentracija referenčnih protiionov ($i = +$) in koionov ($i = -$), n_0 koncentracija protiionov in koionov pri elektrostatskem potencialu $\psi(x) = 0$, $p_i(s|x)$ je pogojna verjetnostna gostota za projekcijo druge elektrine večvalentnega iona, ki se nahaja na mestu $x + s$, če je referenčna elektrina na mestu x (velja za protiione in koione), $U(s|x)$ je zunanji reducirani potencial naelektrenih površin, ki preprečuje prehod ionov skozi steno, $\lambda_i(x)$ je lokalni Lagrangeov parameter, ki zagotavlja $\langle p_i(s|x) \rangle = 1$, l je dolžina večvalentnih paličastih ionov, ki so samo enodimenzijski, saj volumna samih paličastih ionov ne upoštevamo. Povprečna vrednost je definirana

$$\text{kot } \langle g(t) \rangle = \frac{1}{2l} \int_{-l}^{+l} g(s) ds.$$

Prosta energija sistema v termodinamskem ravnovesju zavzame minimum, zato najprej prosto energijo obravnavanega sistema (34) variiramo po

$n_i(x)$ in $p_i(s|x)$:

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta F}{S k T} &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\Psi(x) \frac{\delta \rho(x)}{e_0} \right] dx + \\
 &+ \int_{-\infty}^{\infty} \delta n_i(x) \ln \frac{n_i(x)}{n_0} dx + \\
 &+ \int_{-\infty}^{\infty} \delta n_i(x) \langle p_i(s|x) [\ln p_i(s|x) + U(x, s)] \rangle dx + \\
 &+ \int_{-\infty}^{\infty} n_i(x) \langle \delta p_i(s|x) [\ln p_i(s|x) + U(x, s)] + \\
 &+ \delta p_i(s|x) \rangle dx + \\
 &+ \int_{-\infty}^{\infty} \delta n_i(x) \lambda_i(x) [\langle p_i(s|x) \rangle - 1] dx + \\
 &+ \int_{-\infty}^{\infty} n_i(x) \lambda_i(x) \langle \delta p_i(s|x) \rangle dx .
 \end{aligned} \quad (35)$$

Pri tem smo upoštevali

$$[\Psi(x) \delta \Psi'(x)]' = \Psi'(x) \delta \Psi'(x) + \Psi(x) \delta \Psi''(x) . \quad (36)$$

Enačbo (36) obrnemo tako, da se prvi člen nahaja na levi strani enačbe, preostala dva pa na desni; nato še integriramo:

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi'(x) \delta \Psi'(x) dx &= \Psi(x) \delta \Psi'(x) |_{-\infty}^{\infty} - \\
 &- \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) \delta \Psi''(x) dx . \quad (37)
 \end{aligned}$$

Prvi člen na desni strani enačbe je enak nič, ker je odvod potenciala na ploščah enak nič, saj je tam konstanten, ker je elektrina na plošči konstantna. Pri drugem členu uporabimo Poissonovo enačbo (5) in jo variiramo po prostorski porazdelitvi elektrine $\rho(x)$:

$$\delta \Psi''(x) = -4\pi l_B \delta \rho(x) / e_0 . \quad (38)$$

Iz enačbe (37) sledi

$$- \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) \delta \Psi''(x) dx = 4\pi l_B \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) \delta \frac{\rho(x)}{e_0} dx , \quad (39)$$

tako smo dobili prvi člen enačbe (35).

K prostorski porazdelitvi elektrine pripomorejo negativne elektrine na ploščah ($\rho_k(x)$) in elektrine referenčnih ter druge elektrine večvalentnih paličastih

ionov, ki so prisotni v elektrolitski raztopini (slika 5).

$$\rho(x) = \rho_k(x) + \sum_{i=+,-} i Z e_0 [n_i(x) + \langle n_i(x-s, s) p_i(s|x-s) \rangle] . \quad (40)$$

Variacija prostorske gostote elektrine (40) je enaka:

$$\begin{aligned}
 \delta \rho(x) &= i Z e_0 \delta n_i(x) + \\
 &+ i Z e_0 \langle \delta n_i(x-s) p_i(s|x-s) + \\
 &+ n_i(x-s) \delta p_i(s|x-s) \rangle .
 \end{aligned} \quad (41)$$

Najprej obravnavamo prvi člen enačbe (35). V prvi člen enačbe (35) vstavimo enačbo (41) in dobimo:

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) \frac{\delta \rho(x)}{e_0} dx &= \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} i Z \Psi(x) \left[\delta n_i(x) + \langle \delta n_i(x-s) p_i(s|x-s) + \right. \\
 &+ \left. n_i(x-s) \delta p_i(s|x-s) \rangle \right] dx = \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} i Z \Psi(x) \delta n_i(x) dx + \\
 &+ \int_{-\infty}^{\infty} \langle i Z \Psi(x+s) [\delta n_i(x) p_i(s|x) + n_i(x) p_i(s|x)] \rangle dx .
 \end{aligned} \quad (42)$$

V zadnjem koraku smo upoštevali slednjo enakost:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle \Psi(x) \delta n_i(x-s, s) \rangle dx = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \Psi(\tilde{x}+s) \delta n_i(\tilde{x}, s) \rangle dx . \quad (43)$$

Tako imamo zdaj za enačbo (35) ob upoštevanju zveze iz (43) slednje:

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta F}{S k T} &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle \delta n_i(x) \left\{ i Z \Psi(x) p_i(s|x) + \right. \right. \\
 &+ i Z \Psi(x+s) p_i(s|x) + p_i(s|x) \ln \frac{n_i(x)}{n_0} + \\
 &+ p_i(s|x) [\ln p_i(s|x) + U(x, s)] \left. \right\} + \\
 &+ \delta p_i(s|x) \left\{ i Z \Psi(x+s) n_i(x) + \right. \\
 &+ n_i(x) [\ln p_i(s|x) + U(x, s)] + \\
 &+ n_i(x) + n_i(x) \lambda_i(x) \left. \right\} \left. \right\rangle dx .
 \end{aligned} \quad (44)$$

Ravnovesne porazdelitve najdemo iz pogoja (9). Enačba $\delta F = 0$ mora biti izpolnjena pri poljubnih variacijah $\delta n_i(x)$ in $\delta p_i(s|x)$. To pomeni, da morata

biti izraza v zavutih oklepajih enačbe (44) enaka nič:

$$\begin{aligned} & i Z \Psi(x+s) n_i(x) + \\ & + n_i(x) [\ln p_i(s|x) + U(x, s)] + \\ & + n_i(x) + n_i(x) \lambda_i(x) = 0 \end{aligned} \quad (45)$$

in

$$\begin{aligned} & i Z \Psi(x) p_i(s|x) + \\ & + i Z \Psi(x+s) p_i(s|x) + \\ & + p_i(s|x) \ln \frac{n_i(x)}{n_0} + \\ & + p_i(s|x) [\ln p_i(s|x) + U(x, s)] = 0. \end{aligned} \quad (46)$$

Tako dobimo za normalizirano pogojno verjetnostno gostoto iz (45), ko izpostavimo $n_i(x)$ in na desno stran nesemo vse člene, razen člena s $p_i(s|x)$, slednje:

$$p_i(s|x) = \frac{e^{-iZ\Psi(x,s)-U(x,s)}}{\langle e^{-iZ\Psi(x+s)-U(x,s)} \rangle}. \quad (47)$$

Za koncentracijo ionov iz (46) izpostavimo $p_i(s|x)$. Nato v $p_i(s|x)$ vstavimo rezultat iz (47), uredimo enačbo tako, da dobimo enačbo za $n_i(x)$, ki je:

$$n_i(x) = n_0 \langle e^{-iZ[\Psi(x)+\Psi(x+s)]-U(x,s)} \rangle. \quad (48)$$

Prostorsko gostoto elektrine dobimo tako, da v enačbo (40) vstavimo enačbi (47) in (48). Tako dobimo:

$$\rho(x) = \rho_k(x) + 2 Z e_0 n_0 \sum_{i=+,-} i \langle e^{-iZ[\Psi(x)+\Psi(x+s)]-U(x,s)} \rangle \quad (49)$$

Pri tem smo v enačbi (49) zamenjali projekcijo s druge elektrine paličastega iona z $-s$. Tako dobimo naslednjo zvezo:

$$\begin{aligned} & \langle e^{-iZ[\Psi(x)+\Psi(x-s)]-U(x-s,s)} \rangle = \\ & = \langle e^{-iZ[\Psi(x)+\Psi(x+s)]-U(x+s,-s)} \rangle = \\ & = \langle e^{-iZ[\Psi(x+s)+\Psi(x)]-U(x,s)} \rangle; \end{aligned} \quad (50)$$

pri tem velja $U(x+s,-s) = U(x,s)$.

Naredimo vsoto v enačbi (49) po koionih in protiionih ($i = +, -$) in upoštevamo, da je $\sinh \Psi = \frac{e^\Psi - e^{-\Psi}}{2}$. Tako dobimo za prostorninsko gostoto elektrine:

$$\rho(x) = \rho_k(x) - 4 Z e_0 n_0 \langle \sinh Z [\Psi(x) + \Psi(x+s)] e^{-U(x,s)} \rangle \quad (51)$$

Enačbo (51) vstavimo v Poissonovo enačbo (5):

$$\Psi''(x) = -\frac{4\pi l_B \rho(x)}{e_0} \quad (52)$$

in dobimo Poisson-Boltzmannovo enačbo za elektrostatski potencial $\Psi(x)$:

$$\begin{aligned} \Psi''(x) &= -4\pi l_B \frac{\rho_k(x)}{e_0} + \\ &+ 16\pi l_B Z n_0 \langle \sinh Z [\Psi(x) + \Psi(x+s)] e^{-U(x,s)} \rangle. \end{aligned} \quad (53)$$

Elektrostatsko prosto energijo sistema F izračunamo tako, da v enačbo (34) vstavimo pogojno verjetnostno gostoto (47) in koncentracijo ionov (48):

$$\begin{aligned} \frac{F}{SkT} &= \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{1}{2} \Psi(x) \frac{\rho_k(x)}{e_0} + \right. \\ &+ \left\langle 2 Z n_0 \Psi(x+s) \sinh Z [\Psi(x) + \Psi(x+s)] e^{-U(x,s)} - \right. \\ &\left. \left. - 2 n_0 \cosh Z [\Psi(x) + \Psi(x+s)] e^{-U(x,s)} \right\rangle + 2 n_0 \right\} dx. \end{aligned} \quad (54)$$

Zunanji reduciran potencial $U(x, s)$ je enak:

$$U(x, s) = \begin{cases} 0, & x > 0 \ \& \ x + s > 0 \ \& \ x < D \ \& \ x + s < D, \\ \infty, & \text{sicer.} \end{cases} \quad (55)$$

S tem potencialom podamo pogoj, da paličasti ioni ne morejo čez naelektreno ploščo. Prostorska porazdelitev elektrine $\rho_k(x)$ je podana z elektrinami na naelektreni plošči:

$$\frac{\rho_k(x)}{e_0} = \frac{\sigma}{e_0} (\delta(x) + \delta(x - D)), \quad (56)$$

kjer je $\delta(x)$ Diracova porazdelitev.

Upoštevamo pogoja iz (55) in (56) v enačbi (54) in dobimo:

$$\begin{aligned} \frac{F}{SkT} &= \frac{\Psi(x=0)}{a} + \\ &+ 2 n_0 \int_0^D \left\{ \frac{1}{2l} \int_{-min(l,x)}^{min(l,D-x)} ds \right. \\ &\left[\Psi(x+s) Z \sinh Z (\Psi(x) + \Psi(x+s)) - \right. \\ &\left. \left. - \cosh Z (\Psi(x) + \Psi(x+s)) \right] + 1 \right\} dx, \end{aligned} \quad (57)$$

kjer je a površina lipidne molekule, $-min(l, x)$ in $min(l, D - x)$ pomeni orientacijsko omejitvev paličastega iona, ko smo blizu leve ali desne negativno naelektrene površine. S tem upoštevamo zunanji reduciran potencial $U(x, s)$, ki preprečuje paličastim ionom prehod čez naelektreno površino.

Enačbo (53) in (54) lahko zapišemo v linearni obliki, ko velja $\Psi \ll 1$. Ob upoštevanju linearnega

člena razvoja Taylorjeve vrste velja za $\sinh(x) \approx x$ in $\cosh(x) \approx 1$ za majhne x .

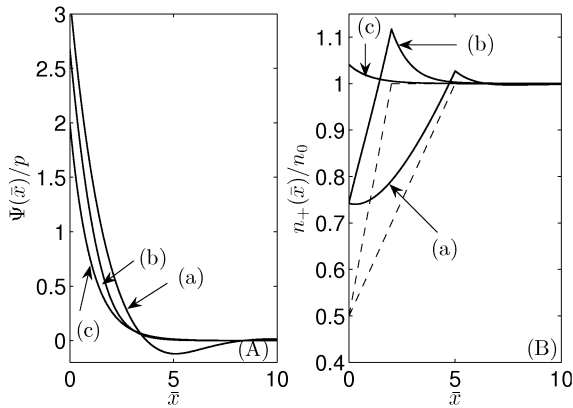
Tako za potencial dobimo:

$$\Psi''(x) = -4\pi l_B \frac{\rho_k}{e_0} + 16\pi l_B Z^2 n_0 \langle (\Psi(x) + \Psi(x+s)) e^{-U(x,s)} \rangle \quad (58)$$

oziroma

$$\Psi''(x) = -4\pi l_B \frac{\rho_k}{e_0} + 16\pi l_B Z^2 n_0 \int_{-\min(l,x)}^{\min(l,D-x)} (\Psi(x) + \Psi(x+s)) ds. \quad (59)$$

Na slikah so vse veličine označene z $\bar{}$ in so brezdimenzijske, saj so normirane z Debyevo dolžino l_D ($\bar{x} = x/l_D$, $\bar{D} = D/l_D$, $\bar{l} = l/l_D$). Na sliki 6 je prikazan reduciran elektrostatski potencial $\Psi(\bar{x})/p$ in koncentracija paličastih protiionov $n_+(\bar{x})$ v odvisnosti od oddaljenosti od negativno naelektrene plošče $\bar{x}$ za linearizirano PB teorijo [31].

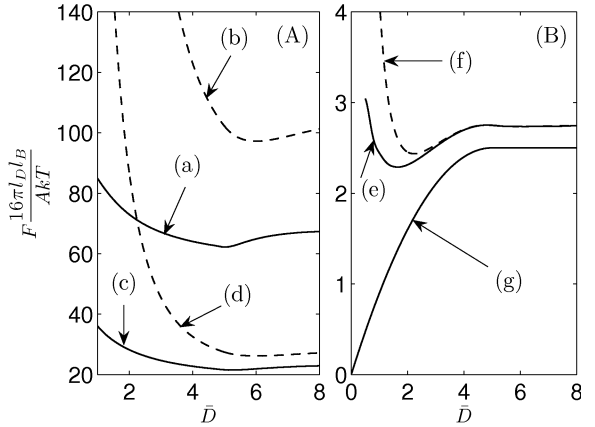


Slika 6. (A) prikazuje reduciran elektrostatski potencial Ψ/p v odvisnosti od $\bar{x}$. (B) prikazuje koncentracijo referenčnih elektronov n_+/n_0 paličastih ionov v odvisnosti od oddaljenosti od negativno naelektrene površine za vrednost parametra $p = -0, 1$; črtkani črti prikazujeta potek koncentracije protiionov, ko ni prisotna elektrostatika ($p = 0$). Izračuni so narejeni za tri različne dolžine $\bar{l}$ paličastih ionov: (a) $\bar{l} = 5$, (b) $\bar{l} = 2$ in (c) $\bar{l} = 0$, [31].

Za elektrostatsko prosto energijo sistema v linearizirani obliki dobimo:

$$\frac{F}{AkT} = \frac{\Psi(0)}{a} + 2n_0 \int_{-\infty}^{\infty} \left[1 - \frac{1}{2l} \int_{-\min(l,x)}^{\min(l,D-x)} ds \right] dx. \quad (60)$$

Slika 7 prikazuje normirano prosto energijo sistema F v odvisnosti od razdalje med negativno naelektrenima ploščama $\bar{D}$ za različne parametre elektrine p , ki



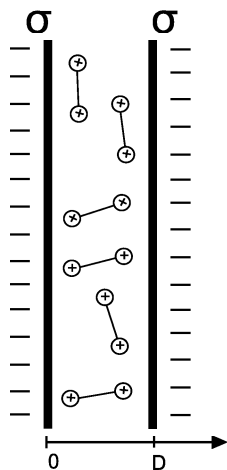
Slika 7. Skalirana prosta energija sistema F v odvisnosti od razdalje med dvema naelektrenima površinama $\bar{D}$ za paličaste ione dolžine $\bar{l} = 5$. Krivulje prikazujejo prosto energijo sistema za različne parametre elektrine p . (a, b) za $p = 2$, (c, d) za $p = 1$, (e, f) za $p = 0, 1$ in (g) za $p = 0$. Polne črte veljajo za nelinearno teorijo; črtkane črte pa za linearizirano [31].

povedo, koliko je naelektrena površina. Pri dovolj velikih σ ima celotna energija sistema F minimum pri $\bar{D} \approx \bar{l}$, kar je tudi razvidno iz slike 7 [31].

4 Povzetek

Obravnavali smo sistem dveh enako naelektrenih površin v stiku z elektrolitsko raztopino v kateri so protiioni in koioni. Prvo smo obravnavali raztopino s točkastimi večvalentnimi ioni. Nato smo sistem nadgradili z večvalentnimi paličastimi ioni. Izračunali smo elektrostatski potencial v odvisnosti od razdalje med ploščama, potek koncentracij koionov in protiionov v odvisnosti od razdalje med ploščama. Študirali smo potek proste elektrostatske energije v odvisnosti od oddaljenosti od naelektrene površine. Teoretični izračuni so pokazali, da je pri točkastih večvalentnih ionih med enako naelektrenima ploščama vedno prišlo do odboja. Vendar pri večvalentnih paličastih ionih ob preseženi kritični razdalji med elektrinama v dvovalentnem ionu pri dovolj velikih površinskih gostotah elektronov (σ) in dovolj velikih ionskih jakostih lahko pride do privlačne sile med enako naelektrenima površinama. Privlak dveh enako naelektrenih teles v raztopini dvovalentnih paličastih ionov razložimo z mostičenjem (bridging) [1]. To pomeni, da se pozitivno naelektreni paličasti ioni orientirajo pravokotno na negativno naelektreno površino [31]. Tako stanje obravnavanega sistema je ravnovesno

in takrat nastopi tudi minimum energije sistema F . Model mostičenja je prikazan na sliki 8.



Slika 8. Prikaz modela mostičenja (bridging). Za dolge paličaste protioni $\bar{l} \gg 1$ obstaja ravnovesna razdalja med dvema negativno naelektrenima površinama. To je razdalja $\bar{D} \approx \bar{l}$. Na tej razdalji se paličasti protioni orientirajo ali pravokotno ali vzporedno glede na negativno naelektreno površino [31].

5 Literatura

- [1] Grosberg, A. Yu., Reviews of modern physics No. 9, p. p. 329, 2002.
- [2] Gouy, M. G. J., Phys. Radium (Paris) No. 9, p. p. 457, 1910.
- [3] Chapman, D. L., Philos. Mag. No. 6, p. p. 475, 1913.
- [4] Carnie, S. L., Adv. Chem. Phys. No. 56, p. p. 141, 1984.
- [5] Freise, V. Z., Elektrochem. No. 56, p. p. 822, 1952.
- [6] Wicke, E., Z. Elektrochem. No. 56, p. p. 551, 1952.
- [7] Eigen, M., J. Phys. Chem. No. 58(4), p. p. 702, 1954.
- [8] Kralj Iglič, V., Iglič, A., J. Phys. II (France), No. 6, p. p. 477, 1996.
- [9] Blum, L., J. Phys. Chem. No. 81(4), p. p. 136, 1977.
- [10] Henderson, D., Chem. Phys. Lett. No. 63, p. p. 381, 1979.
- [11] Bratko, D., Chem. Phys. Letters No. 90, p. p. 434, 1982.
- [12] Kjellander, R., Marcelja, S., Chem. Phys. Lett. No. 90, p. p. 1230, 1984.
- [13] Levine, S., J. Phys. Chem. No. 64, p. p. 1188, 1960.
- [14] Outhwaite, C. W., J. Chem. Soc. Faraday II No. 79, p. p. 707, 1983.
- [15] Attard, P., J. Chem. Phys. No. 88, p. p. 4987, 1988.
- [16] Podgornik, R., J. Phys. A No. 23, p. p. 275, 1990.
- [17] Stevens, M. J., Europhys Lett. No. 12, p. p. 81, 1990.
- [18] van Megen, W., Snook, I., J. Chem. Phys. No. 73, p. p. 4656, 1980.
- [19] Snook, I., J. Chem. Phys. No. 75, p. p. 4104, 1981.
- [20] Torrie, G. M., Valleau, J. P., J. Phys. Chem. No. 86, p. p. 3251, 1982.
- [21] Guldbrand, L., Joensson, I., Wennerstroem, B., Linse, H., J. Chem. Phys. No. 80, p. p. 2221, 1984.
- [22] Andelman, D., Handbook of Biological Physics; Elsevier, 1995, vol 1.
- [23] Bloomfield, V. A., Biopolymers No. 31, p. p. 1471, 1991.
- [24] Bloomfield, V. A., Am. Chem. Soc., p. p. 195, 1994.
- [25] Wilson, W. R., Biochemistry No. 18, p. p. 2192, 1979.
- [26] Widom, J., J. Mol. Biol. No. 144, p. p. 431, 1980.
- [27] Buff, F. P., J. Chem. Phys. No. 39, p. p. 1911, 1963.
- [28] Angelova M.I., Progr. Colloid Polym. Sci. No. 89, p. p. 127, 1992.
- [29] Bohinc K., Gimsa J., Kralj-Iglič V., Slivnik T., Iglič A., Bioelectrochem. Vol. 67, p. p. 91, 2005.
- [30] Maset S., Bohinc K., J. Phys. A: Math. Theor., Vol. 40, No. 39, p. p. 11815, 2007.
- [31] May S., Iglič A., Rešič J., Maset S., Bohinc K., J. Phys. Chem. B, Vol. 112, Iss. 6, p. p. 1685, 2008.

Janez Ivan Pavlič je leta 2005 diplomiral na Fakulteti za elektrotehniko, Univerze v Ljubljani. Trenutno je mladi raziskovalec na Visoki šoli za zdravstvo. Eksperimentalno delo opravlja v Laboratoriju za fiziko. Njegovo področje dela je biofizika lipidnih membranskih sistemov in njihove interakcije.

Klemen Bohinc je diplomiral in magistriral s področja fizike na Oddelku za fiziko Univerze v Ljubljani, doktoriral pa je s področja elektrotehnike na FE. Zaposlen je na Visoki šoli za zdravstvo kot docent. Je član Laboratorija za fiziko na FE. Ukvarja se z elektrostatično in statistično fiziko ter biomehaniko.

Aleš Iglič je doktoriral s področja fizike in elektrotehnike Univerze v Ljubljani. Od leta 2007 je zaposlen kot redni profesor na Fakulteti za elektrotehniko Univerze v Ljubljani in je vodja Laboratorija za fiziko. Njegovo področje raziskovanja so elektrostatika in biomehanika bioloških nanostruktur.