

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA MATEMATIKO IN FIZIKO

FIZIKA MEHKIH SNOVI

Elektrostatični sistemi v režimu močne sklopitve

Avtor: Jure Kokalj

Mentor: prof. dr. Rudi Podgornik

29. avgust 2007

Povzetek

V seminarju obravnavamo elektrolitske sisteme oziroma sisteme večjih nabitih delcev (makroionov), ki jih obdaja raztopina manjših nabitih delcev (protiionov). Obravnava je osredotočena na režim močne sklopitve, kjer pride do zanimivih fizikalnih pojavov, kot je na primer privlak med enako nabitimi makroioni.

V seminarju najprej opišemo sistem z relevantnimi parametri in pri tem predstavimo režima šibke in močne sklopitve. Za nazornejšo predstavo podamo porazdelitev protiionov ob ravni nabiti površini v limiti šibke in močne sklopitve. Za slednjo je podana tudi izpeljava preko virialnega razvoja s katero je mogoče dobiti tudi najnižja odstopanja od limite.

V nadaljevanju so predstavljene korelacije med protiioni, ki so deterministične za režim močne sklopitve in odgovorne za določene procese. Nato je na enostavnem primeru predstavljena osnovna fizika privlaka med enako nabitima makroionoma. Pri tem so nekoliko podrobneje opisane geometrije ravne plošče, cilindra in sfere. Pred zaključkom pa je na kratko predstavljen še pojav obrnjenega naboja makroiona, kjer je opisano kako v prisotnosti protiionov makroion lahko efektivno spremeni naboj iz plusa v minus ali obratno.

Kazalo

1	Uvod	3
2	Opis sistema	3
2.1	Šibka sklopitev	4
2.2	Močna sklopitev	5
2.3	Šibka ali močna sklopitev	6
3	Porazdelitev za močno sklopitev	7
3.1	Ravna plošča	8
4	Korelacije	9
5	Privlak med makroioni	10
5.1	Dve ravni površini	10
5.2	Cilindrična geometrija	13
5.3	Sferični makroioni	14
6	Obrnjen naboj	14
7	Zaključek	15

1 Uvod

Večina molekularnih bioloških procesov poteka v vodni osnovi pri sobni temperaturi. Tako so z uporabnega vidika nizke temperature, pri katerih je možno doseči nove zanimive faze in nizko temperaturno fiziko, manj interesantne. Na drugi strani pa so sistemi močno nabitih delcev, ki interagirajo z Coulombsko interakcijo dolgega dosega, tako močno korelirani, da je njihova fizika podobna fiziki nizkih temperatur.

Nabiti delci imajo pomembno vlogo v bioloških in tehnoloških procesih, saj povzročajo topnost nekatere snovi v vodi, ki so drugače netopne. Primeri nekaj takšnih sistemov so koloidi zlata, sulfonirane kroglice gumijevca, ilnate plošče, DNK in polielektroliti. Topnost snovi v prisotnosti raztopine nabitih delcev ni posledica elektrostatske odboja med delci, kot bi mogoče najprej pomislili, vendar izhaja iz povečane translacijske simetrije šibkeje vezanih protionov v raztopljenem stanju. Torej je za razumevanje elektrolitskih sistemov najprej potrebno razumeti porazdelitev protionov v prisotnosti večjih nabitih delcev (makroionov).

Takšnih sistemov je biologiji in kemiji veliko, kjer makroione predstavljajo od nabitih površin mikronskih velikosti do lipidnih membran, koloidov, DNK in celo virusov ter celic. Raztopine protionov, ki imajo naboj obratnega predznaka kot makroioni in so lahko multivalentni, pa predstavljajo kovinski ioni, nabiti molekularni skupki, kratki ali dolgi polielektroliti vključno z DNK, itd [2].

Protioni se zaradi Coulombskega privlaka makroiona nahajajo v njegovi bližini in povzročajo senčenje. Kako blizu se nahajajo pa je odvisno od moči privlačne interakcije. Če je interakcija šibka, se protioni nahajajo v plasti ob površini makroiona in tvorijo 3D plin ali tekočino. Medtem pa se v primeru močne interakcije, vsi protioni nahajajo tik ob površini makroiona in tvorijo močno korelirano 2D tekočino. Slednji režim z njegovimi lastnostmi in posledicami je podrobneje obravnavan v nadaljevanju saj je tudi glavna tema tega seminarja.

2 Opis sistema

Za predstavitev potrebnih fizikalnih količin, terminologije in osnovnih fizikalnih procesov v režimu močne sklopitve bomo uporabili enostaven sistem, pri katerem je makroion enakomerno nabita, ravna, razsežna in neprepustna stena z gostoto naboja $\sigma_s e_0$. Nad njo se v vodni raztopini nahajajo točkasti protioni z nabojem $-qe_0 < 0$. e_0 je osnovni naboj, q pa valenca protiona. Pri tem sta σ_s in q pozitivna.

Hamiltonian v enotah termične energije lahko zapišemo [7],

$$\frac{H_N}{k_B T} = \sum_{j < k} \frac{l_B q^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} + 2\pi q l_B \sigma_s \sum_{j=1}^N z_j, \quad (1)$$

kjer smo uporabili Bjerrumtovo dolžino, $l_B = e_0^2 / 4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T$, ki označuje razdaljo na kateri je potencialna energija dveh enotskih ionov enaka termični energiji. Ta ima v vodi tipično vrednost $l_B \approx 0.7 \text{ nm}$. Razdalja od stene na kateri ima protion interakcijsko energijo s steno enako termični energiji pa pravimo Gouy-Chapmanova dolžina in znaša

$$\mu = 1 / 2\pi q \sigma_s l_B. \quad (2)$$

Zapis dolžin v brezdimenzijski obliki $\tilde{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/\mu$ nas privede do naslednje oblike Hamiltoniana,

$$\frac{H_N}{k_B T} = \sum_{j < k} \frac{\Xi}{|\tilde{\mathbf{r}}_j - \tilde{\mathbf{r}}_k|} + \sum_{j=1}^N \tilde{z}_j, \quad (3)$$

ki je tako odvisen samo od enega parametra $\Xi = 2\pi q^3 l_B^2 \sigma_s$, ki mu pravimo *sklopitveni parameter*.

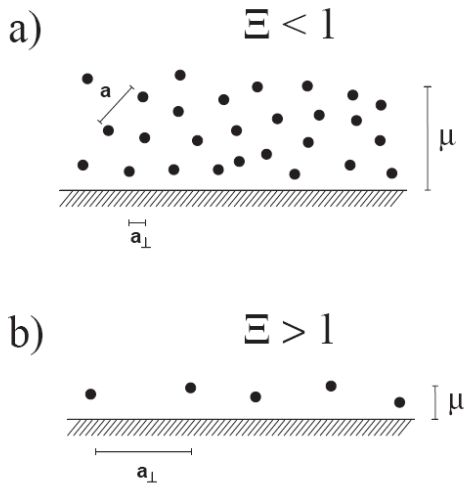
Predpostavimo, da je tipična oddaljenost protiiionov od stene $\langle z \rangle \approx \mu$, kar se izkaže za pravilno za kakršenkoli Ξ (močno in šibko sklopitev). Torej je v reduciranih enotah $\langle \tilde{z} \rangle \approx 1$. Povprečno površino stene, ki pripada enemu protiiionu, določimo z a_\perp in jo dobimo iz

$$\pi a_\perp^2 = q/\sigma_s. \quad (4)$$

Pri tem smo seveda upoštevali, da je celoten sistem elektronevtralen. V reduciranih dimenzijah dolžino a_\perp , ki podaja povprečno oddaljenost med protiiioni sprojecirano na steno, zapišemo,

$$\tilde{a}_\perp = a_\perp/\mu = \sqrt{2\Xi}. \quad (5)$$

Ker je višina plasti protiiionov v reduciranih razdaljah ena, sledi iz enačbe (5), da je za velike sklopitvene parametre, $\Xi > 1$, razdalja med protiiioni v smeri vzporedno s površino, večja od razdalje od površine. V tem primeru je torej plast ionov tanka in bolj dvodimenzionalna (Slika 1b). V primeru, ko pa je $\Xi < 1$, pa je a_\perp manjši od višine

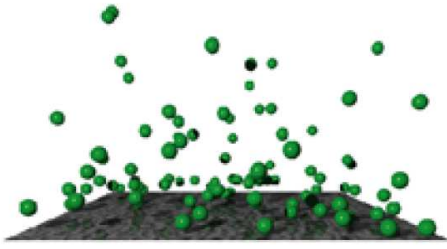


Slika 1: a) Režim šibke sklopitve in b) močne sklopitve s karakterističnimi razdaljami [7].

sloja in tako se protiiioni obnašajo bolj kot 3D tekočina (Slika 1a).

2.1 Šibka sklopitev

Za majhne sklopitvene parametre Ξ je razdalja a_\perp manjša od višine sloja protiiionov, zaradi česar se korelacije med protiiioni podobne korelacijam v 3D tekočini. To je prikazano na sliki 2. Porazdelitev protiiionov je močno neurejena in podobna difuziji, tako da je za opis takšnega sistema mogoče uporabiti teorijo povprečnega polja. Vsak protiiion se giblje v šibko spreminjajočem se potencialu, ki ga ustvarita plošča in oblak ostalih protiiionov. Porazdelitev protiiionov tako lahko opišemo s Possion-Boltzmannovo (PB)



Slika 2: Shematski prikaz porazdelitve protionov dobljene z Monte-Carlo simulacijo za $\Xi = 1$ [8].

teorijo, pri kateri fazno vsoto transformiramo tako, da je integral po koordinatah delcev mogoče izvesti. To nam omogoči vpeljavo elektrostatičnega potenciala $\phi(\mathbf{r})$ s katerim se konfiguracijski integral po koordinatah delcev zamenja s funkcionalnim integralom po potencialu. To jo mogoče, ker je z znanim potencialom točno določena tudi porazdelitev delcev (protionov). Rešitev za porazdelitev delcev s PB metodo je v limiti šibke interakcije [2–4, 8, 9]

$$\tilde{\rho}(\tilde{z}) = \frac{1}{(1 + \tilde{z})^2}, \quad (6)$$

kjer je $\tilde{\rho}(\tilde{z})$ brezdimenzijska porazdelitev protionov, ki je definirana kot $\tilde{\rho}(\tilde{z}) = \rho(\tilde{z})/2\pi l_B \sigma_s^2$. Vidimo, da porazdelitev protionov potenčno pada in se tako razteza daleč od površine ter ima divergirajoče momente. Opazimo tudi, da je vrednost $\tilde{\rho}(\tilde{z} = 0) = 1$, kar je v skladu s teoremom o kontaktni vrednosti [9]. Zavedati se moramo, da enačba (6) velja le v limiti zelo šibke sklopitve, $\Xi \ll 1$, in ima tudi popravke, ki jih je mogoče zapisati kot vrsto Ξ^n . Primerjava med limito in končnimi vrednostmi Ξ je prikazana na sliki 4. Z večanjem naboja protionov q se večja tudi Ξ in to s tretjo potenco. Tako z večvalentnimi protioni preidemo v režim močne sklopitve in zgornje enačbe ne veljajo več. Ravno tako režim močne sklopitve dosežemo z močno nabitimi površinami (velike σ_s). Vrednosti Ξ , ki so dokaj enostavno eksperimentalno dosegljive, znašajo okrog 100 [8], s čimer režim močne sklopitve ni zanimiv samo iz fundamentalnega in teoretičnega stališča, vendar tudi iz praktičnega.

2.2 Močna sklopitev

V režimu močne sklopitve se protioni nahajajo v ozki 2D plasti, medtem ko je njihova medsebojna razdalja na površini preferenčno velika zaradi Coulombskega odboja. Slika takšne porazdelitve je prikazana na sliki 3. Najugodnejša porazdelitev protionov na



Slika 3: Shematski prikaz porazdelitve protionov dobljene z Monte-Carlo simulacijo za $\Xi = 100$ [8].

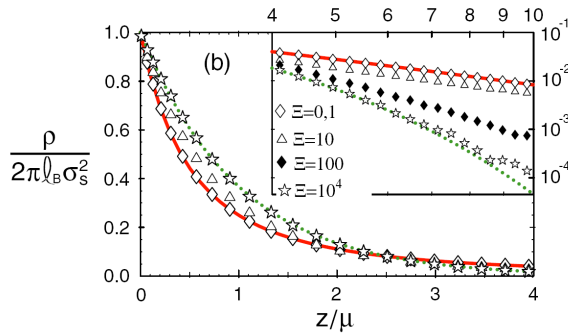
površini, bi bila trikotna mreža, kar se za velike vrednosti sklopitvenega parametra v resnici opazi. V režimu močne sklopitve so protioni močno korelirani in dvodelčna korelacijska funkcija ima izrazite vrhove, kar si bomo podrobneje pogledali kasneje.

Gibanje protiiionov v smeri pravokotno na površino pa je z ostalimi ioni malo ovirano in tudi polje površine ni znatno zasenčeno. Tako lahko v prvem približku privzamemo, da se v smeri pravokotno na površino, protiiion giblje neodvisno od ostalih protiiionov, torej v potencialu nabite površine. Za neskončno površino potencial kar linearno narašča z razdaljo, $u(\tilde{z}) = \tilde{y}$. Potencial je tukaj merjen v enotah $k_B T$. Rešitev porazdelitve protiiionov po višini je za takšen potencial enaka barometrični rešitvi [8, 9, 11],

$$\tilde{\rho}(\tilde{z}) = e^{-\tilde{z}}. \quad (7)$$

Vidimo, da porazdelitev v limiti močne sklopitve pada bistveno hitreje (eksponentno) z razdaljo od površine kot v primeru šibke sklopitve (potenčno). Zavedati se moramo, da tudi tukaj nastopajo popravki za končen Ξ , ki bi jih lahko razvili v vrsto $1/\Xi^n$. Bolj formalno se bomo porazdelitve polotili v nadaljevanju, kjer bomo podali tudi naslednji popravek k enačbi (7). Prikaz porazdelitve v limiti močne sklopitve je podan na sliki 4.

Torej z naraščanjem Ξ iz majhnih vrednosti $\Xi < 1$, do večjih vrednosti $\Xi \approx 100$, se protiiioni začnejo urejati na površini in tvorijo 2D močno korelirano tekočino. Pri še večjih vrednostih pa lahko pride do kristalizacije in nastane tako imenovani Wignerjev kristal. Ocena pri kateri vrednosti se zgodi prehod v Wignerjev kristal izhaja iz obravnave dvodimenzionalne plazme in znaša $\Xi \approx 31000$.



Slika 4: Porazdelitev protiiionov $\tilde{\rho}(\tilde{z})$ za različne režime. Zelena črtkana črta predstavlja limito šibke sklopitve $\Xi = 0$. Rdeča polna črta pa predstavlja limito močne sklopitve $\Xi = \infty$. Z ostalimi simboli so prikazane porazdelitve za različne vrednosti Ξ , ki so bile dobljene z numerično Monte-Carlo metodo [8].

2.3 Šibka ali močna sklopitev

Kot smo ugotovili velja za manj nabite površine teorija povprečnega polja, ki jo opišemo s PB enačbo. V tem primeru so korelacije med protiiioni zanemarljive in sistem se obnaša kot 3D tekočina. V primeru močno nabite površine, oziroma močnega polja površine pa so protiiioni močno korelirani in za njihov opis potrebujemo opis močne sklopitve.

Za neko vrednost Ξ pa imamo v resnici v sistemu prisotni obe limiti. Tik ob površini je polje površine močno in nesenčeno, tako da se protiiioni ob površini pokoravajo enačbam močne sklopitve. Tik ob površini je torej porazdelitev protiiionov po oddaljenosti od površine eksponentna. Protiiioni, ki se nahajajo ob površini pa senčijo potencial površine in tako je nad prvo plastjo protiiionov potencial površine oslavljen. Protiiioni nad to plastjo se torej gibljejo manj korelirano in so za njihov opis uporabne teorije povprečnega polja, oziroma PB enačba za šibko sklopitev.

V realnem sistemu imamo torej območja, kjer so korelacije velike in velja teorija močne sklopitve in na drugi strani območja šibke sklopitve, kjer sistem dobro popišejo teorije povprečnega polja.

3 Porazdelitev za močno sklopitev

V tem poglavju si bomo pogledali bolj formalno izpeljavo porazdelitve protionov po razdalji od površine. Pri tem bomo uporabili orodja statistične fizike, s katerimi je mogoče poiskati tudi popravke k intuitivno dobljeni enačbi (7).

Izpeljavo bomo začeli s kanonično fazno vsoto, ki jo bomo kasneje razširili na velekanonično in na koncu prešli na virialni razvoj.

Hamiltonian celotnega sistema protionov in nabitih plošč, ki jih bomo bolj splošno opisali s površinsko porazdelitvijo naboja $\sigma(\mathbf{r})$, lahko zapišemo

$$\frac{H_N}{k_B T} = \sum_{j < k} \frac{q^2 l_B}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} + \sum_j \int \sigma(\mathbf{r}) \frac{q l_B}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r} - \sum_j h(\mathbf{r}_j) + \int \sigma(\mathbf{r}) \sigma(\mathbf{r}') \frac{l_B}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (8)$$

Drugi člen v Hamiltonianu predstavlja potencialno energijo protionov v polju površinskih nabojev in ga lahko zapišemo tudi s potencialno energijo $u(\mathbf{r})$ protionov v polju nabitih površin, $\sum_j u(\mathbf{r}_j)$. Tretji člen predstavlja energijo protionov v zunanem polju, ki bi ga z gostoto protionov $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ lahko zapisali kot $\int h(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ in nam bo kasneje služil za izračun pričakovane vrednosti gostote protionov iz statistične vsote. Zadnji člen pa predstavlja energijo nabitih površin oziroma vezanih nabojev na makroionu.

S skaliranimi dolžinami, $\tilde{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/\mu$, je mogoče Hamiltonian zapisati v naslednji obliki [7],

$$\frac{H_N}{k_B T} = \sum_{j < k} \frac{\Xi}{|\tilde{\mathbf{r}}_j - \tilde{\mathbf{r}}_k|} + \sum_j \tilde{u}(\tilde{\mathbf{r}}_j) - \sum_j h(\tilde{\mathbf{r}}_j) + \frac{1}{4\pi^2 \Xi} \int \tilde{\sigma}(\tilde{\mathbf{r}}) \tilde{\sigma}(\tilde{\mathbf{r}}') \frac{1}{|\tilde{\mathbf{r}} - \tilde{\mathbf{r}}'|} d\tilde{\mathbf{r}} d\tilde{\mathbf{r}}'. \quad (9)$$

Kanonično vsoto za N delcev izračunamo kot

$$Z_N = \frac{1}{N!} \prod_{j=1}^N \left[\int \frac{d\mathbf{r}_j}{\lambda_t^3} \Omega(\mathbf{r}_j) \right] e^{-\frac{H_N}{k_B T}}, \quad (10)$$

kjer smo z $\Omega(\mathbf{r}_j)$ označili prostor kjer se protioni lahko gibljejo. λ_t predstavlja dolžino, ki jo dobimo, ko iz fazne vsote izintegriramo kinetični del.

Fazno vsoto razširimo na velekanonično fazno vsoto, kjer namesto kemijskega potenciala μ_c vpeljemo parameter $\lambda_0 = e^{\mu_c/k_B T}$.

$$Z_\lambda = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda_0^N Z_N \quad (11)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N \mu^{3N} \frac{1}{N!} \prod_{j=1}^N \left[\int d\tilde{\mathbf{r}}_j \Omega(\tilde{\mathbf{r}}_j) \right] e^{-\frac{H_N}{k_B T}} \quad (12)$$

Vpeljali smo nov parameter $\lambda = \lambda_0/\lambda_t^3$ in uporabili skalirane dimenzije. Skaliranje λ naredimo na naslednji način [8],

$$\Lambda = 2\pi\lambda\mu^3\Xi. \quad (13)$$

Z upoštevanjem zgornje enačbe in vpeljave brezdimenzijskega potenciala $v(\tilde{\mathbf{r}}) = 1/\tilde{r}$ lahko fazno vsoto prepíšemo v

$$Z_\lambda = e^{-\frac{1}{4\pi^2\Xi} \int \tilde{\sigma}(\tilde{\mathbf{r}})\tilde{\sigma}(\tilde{\mathbf{r}}')v(|\tilde{\mathbf{r}}-\tilde{\mathbf{r}}'|)d\tilde{\mathbf{r}}d\tilde{\mathbf{r}}'} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{\Lambda}{2\pi\Xi} \right)^N \times \\ \times \prod_{j=1}^N \left[\int d\tilde{\mathbf{r}}_j \Omega(\tilde{\mathbf{r}}_j) \right] e^{\sum_i h(\tilde{\mathbf{r}}_i) - \sum_i \tilde{u}(\tilde{\mathbf{r}}_i) - \Xi \sum_{i < k} v(|\tilde{\mathbf{r}}_i - \tilde{\mathbf{r}}_k|)} \quad (14)$$

Kanonično vsoto smo tako zapisali kot vrsto $1/\Xi^n$, ki za velike Ξ dobro konvergira in je v resnici virialni razvoj [8]. Brezdimenzijsko pričakovano vrednost gostote protiionov dobimo s funkcionalnim odvodom.

$$\tilde{\rho}(\tilde{\mathbf{r}}) = \frac{1}{2\pi l_B \sigma_s^2} \frac{\partial \ln(Z_\lambda)}{\mu^3 \partial h(\tilde{\mathbf{r}})} \quad (15)$$

Z odvajanjem razvite oblike fazne vsote,

$$Z_\lambda = A \left(1 + \frac{\Lambda}{2\pi\Xi} \int d\tilde{\mathbf{r}}_1 \Omega(\tilde{\mathbf{r}}_1) e^{h(\tilde{\mathbf{r}}_1) - \tilde{u}(\tilde{\mathbf{r}}_1)} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{\Lambda}{2\pi\Xi} \right)^2 \int d\tilde{\mathbf{r}}_1 d\tilde{\mathbf{r}}_2 \Omega(\tilde{\mathbf{r}}_1) \Omega(\tilde{\mathbf{r}}_2) e^{h(\tilde{\mathbf{r}}_1) + h(\tilde{\mathbf{r}}_2) - \tilde{u}(\tilde{\mathbf{r}}_1) - \tilde{u}(\tilde{\mathbf{r}}_2) - \Xi v(\tilde{\mathbf{r}}_1 - \tilde{\mathbf{r}}_2)} + \dots \right), \quad (16)$$

dobimo pričakovano vrednost gostote protiionov,

$$\tilde{\rho}(\tilde{\mathbf{r}}) = \tilde{\rho}_0(\tilde{\mathbf{r}}) + \tilde{\rho}_1(\tilde{\mathbf{r}}) + \dots, \quad (17)$$

$$\tilde{\rho}_0(\tilde{\mathbf{r}}) = \Lambda e^{-\tilde{u}(\tilde{\mathbf{r}})}, \quad (18)$$

$$\tilde{\rho}_1(\tilde{\mathbf{r}}) = \frac{\Lambda^2}{2\pi\Xi} \int d\tilde{\mathbf{r}}_1 d\Omega(\tilde{\mathbf{r}}) \Omega(\tilde{\mathbf{r}}_1) e^{-\tilde{u}(\tilde{\mathbf{r}}) - \tilde{u}(\tilde{\mathbf{r}}_1)} (e^{-\Xi v(\tilde{\mathbf{r}}_1 - \tilde{\mathbf{r}}_2)} - 1). \quad (19)$$

Do sedaj nam je ostal nedoločen le še en parameter. To je Λ , ki zastopa kemijski potencial in ga določa število delcev oziroma protiionov v sistemu. Določimo ga tako, da zadostimo pogoju o elektronevtralnosti,

$$\int d\tilde{\mathbf{r}} \tilde{\rho}(\tilde{\mathbf{r}}) = 1. \quad (20)$$

Do sedaj nismo postavili še nobene omejitve za obliko makroionov oziroma porazdelitve površinskih nabojev (ravna plošča, cilindar, sfera, itn.). Poglejmo si torej sedaj poseben primer porazdelitve in to neskončno in ravno nabito ploščo.

3.1 Ravna plošča

Za primer ravne plošče je potencialna energija protiionov v polju površinskih nabojev še posebno enostavna,

$$\tilde{u}(\tilde{\mathbf{r}}) = \tilde{z}. \quad (21)$$

Odtod takoj sledi, da je vodilni člen v razvoju gostote protiionov enak,

$$\tilde{\rho}_0(\tilde{\mathbf{r}}) = \Lambda e^{-\tilde{z}}. \quad (22)$$

Izračun prvega popravka pa zahteva nekoliko več truda. Upoštovati moramo, da se odštejeta divergenci prvega popravka in koeficinenta Λ_1 v razvoju $\Lambda = \Lambda_0 + \Lambda_1/\Xi + \dots$. Nato po nekaj algebraičnih manipulacijah in približevanju limite $\Xi \rightarrow \infty$, pridemo do [8]

$$\tilde{\rho}_1(\tilde{\mathbf{r}}) = \frac{1}{\Xi} e^{-\tilde{z}} \left(\frac{\tilde{z}}{2} - \tilde{z} \right). \quad (23)$$

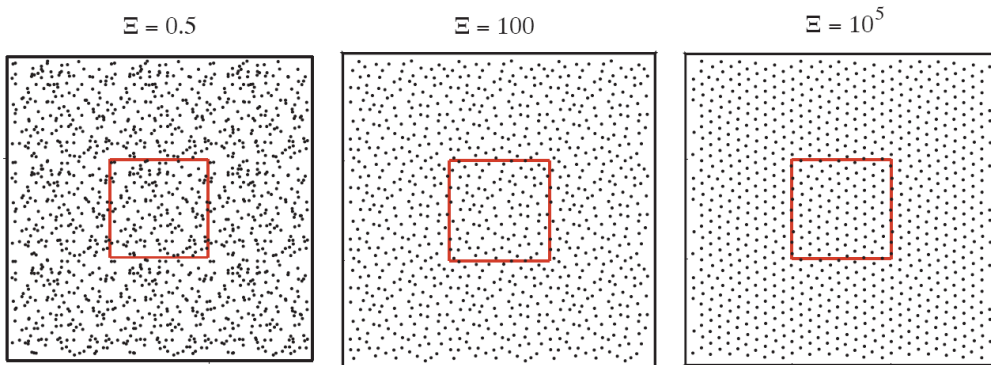
Kot končni rezultat tega razdelka lahko sedaj zapišemo vodilni člen in prvi popravek za verjetnostno porazdelitev protiionov po razdalji od ravne nabite plošče.

$$\tilde{\rho}(\tilde{z}) = e^{-\tilde{z}} + \frac{1}{\Xi} e^{-\tilde{z}} \left(\frac{\tilde{z}}{2} - \tilde{z} \right) + \dots \quad (24)$$

Naj omenimo še, da je vodilni člen izpeljal že Shklovskii [11] z obravnavo hevrističnega modela.

4 Korelacije

Kot bomo videli kasneje (poglavje 5) se dva enako nabita makroiona (npr. dve enako nabiti plošči) v prisotnosti protiionov lahko privlačita. V zvezi s tem se je pojavilo vprašanje, ali je ta privlak posledica Wignerjeve kristalizacije. Protiioni med dvema nabitima ploščama kristalizirata pri vrednosti $\Xi \sim 15600$ [3], kar je možno opaziti tudi na sliki 5. Pri $\Xi = 0.5$ so korelacije med protiioni majhne kar ustreza 3D plinasti fazi,



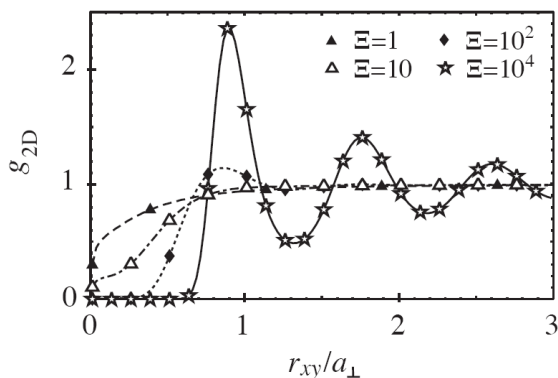
Slika 5: 2D porazdelitev protiionov med dvema ploščama, dobljen z Monte-Carlo simulacijo [3].

pri $\Xi = 100$ so korelacije bolj izrazite in sistem se obnaša kot tekočina, pri $\Xi = 10^5$ pa so protiioni že kristalizirali in dobili smo 2D Wignerjev kristal.

Korelacije med protiioni in njihovo porazdelitev nazorno predstavlja tudi 2D korelacijska funkcija,

$$g_{2D}(r_{xy}) = \frac{C}{N^2} \left\langle \sum_{\langle i,j \rangle} \delta(r_{xy} - (r_{xy,i} - r_{xy,j})) \right\rangle. \quad (25)$$

Le-ta nam podaja verjetnost, da na neki razdalji r_{xy} od nekega protiiona najdemo drug protiion, pri čemer opazujemo le projekcije razdalj na 2D površino makroiona. Rezultati



Slika 6: Dvodelčna korelacijska funkcija za različne sklopitvene Ξ , dobljena z Monte-Carlo simulacijo [3].

dobljeni z Monte-Carlo simulacijo protiionov ob eni nabiti površini so prikazani na sliki 6. Iz slike je za majhne sklopitvene parametre, $\Xi = 1$ (polni trikotniki), razvidno majhno deplecijsko področje, ki se nahaja zelo blizu makroiona. Za parametre $10 < \Xi < 100$ je deplecijsko področje večje oziroma korelacijska vrzel bolj poudarjena in korelacijska funkcija postane enaka nič na končnem področju okrog protiiona. Za močnejše sklopitve pa korelacijska vrzel postane še bolj poudarjena in za njo se pojavijo oscilacije. To se vidi na primeru za $\Xi = 10^4$ (prazne zvezde). Takšne korelacije namigujejo na strukturo oziroma obnašanje protiionov podobno obnašanju molekul v tekočini, kar je tudi v skladu z razmišljanjem v prejšnjih poglavjih. Iz slike 6 je tudi razvidno, da se prvi vrh pojavi pri vrednostih $r_{xy} \sim 0.9a_{\perp}$, kar je v skladu s pričakovanim $r_{xy} \sim 0.95a_{\perp}$ za heksagonalno ureditev, oziroma z $r_{xy} \sim 0.89a_{\perp}$ za kvadratno ureditev. Kakor koli že, Wignerjeva kristalizacija se pojavi pri še večjih sklopitvenih parametrih. Naj omenimo še, da je prehod v Wignerjev kristal mogoče opaziti tudi pri specifični toploti, ki jo običajno dobimo s simulacijami. Za izračun nekaterih fizikalnih količin, pa je včasih primerno močno korelirano tekočino obravnavati kar v približku Wignerjevega kristala.

Povečane korelacije med makroioni imajo kar nekaj posledic, kot sta na primer privlak med makroioni in obrnjen naboj.

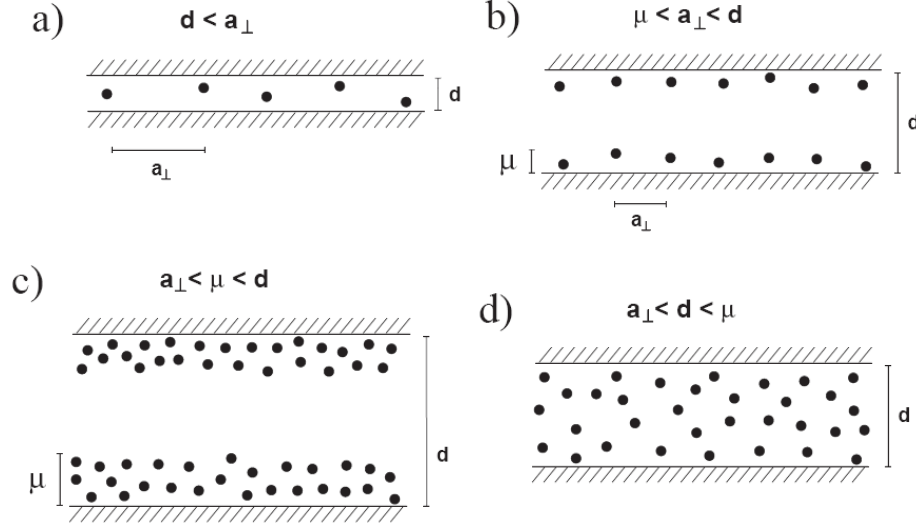
5 Privlak med makroioni

5.1 Dve ravni površini

V zadnjih dvajsetih letih je bilo veliko truda vloženega v razumevanje privlaka med dvema enako nabitima makroionoma. V tem razdelku si bomo na kratko pogledali kaj privede do privlaka med dvema enako nabitima ploščama v pristnosti protiionov, čeprav privlak še zdaleč ni omejen le na takšno geometrijo. Privlak je tudi domena močne sklopitve, saj PB teorija napoveduje le odbojno interakcijo med enako nabitimi makroioni [1]. Za opis privlaka med makroioni je potrebno upoštevati korelacije med protiioni, ki so v teorijah povprečnega polja, npr. v PB teoriji, izpuščene. V nadaljevanju bomo z osnovnim fizikalnim znanjem izpeljali tlak na površino ravne nabite plošče, za sistem dveh nabitih ravnih plošč med katerima se nahajajo protiioni. To bomo izpeljali le v limiti močne sklopitve, saj bi obravnava stran od te limite, preseгла okvir seminarja.

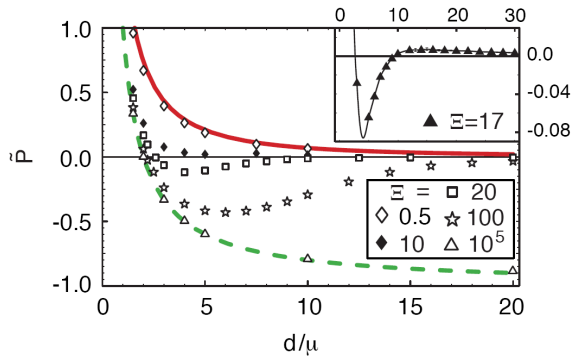
Kot vemo se v limiti močne sklopitve ioni ob ravni površini obnašajo kot 2D tekočina. če sta površini dovolj blizu skupaj, natančneje, če sta bližje od oddaljenosti protiionov

na površini (iz enačbe (5) sledi $\tilde{a}_\perp \sim \sqrt{\Xi}$), potem lahko protiione obravnavamo kot neodvisne in omejene vsakega na svojem delu površine. Takšen primer je prikazan na sliki 7a, medtem ko so na sliki 7 prikazani še ostali možni režimi. Oddaljenost



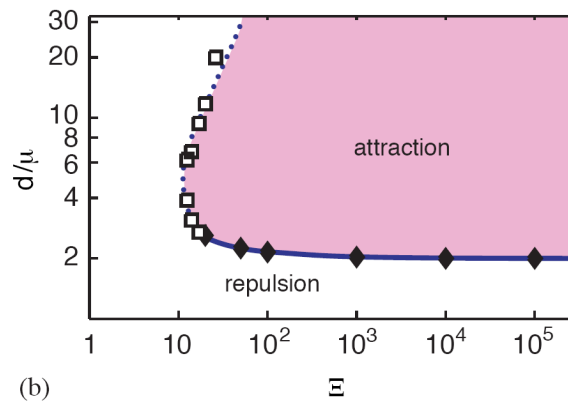
Slika 7: Možni režimi sistema dveh plošč in protiionov [7].

protiiona od prve površine označimo z x , torej je od druge površine oddaljen za $d - x$. Za primer $d \ll a_\perp$ je elektrostatska energija v enotah termične energije enaka $W_{1+2} = W_1 + W_2$, kjer je W_1 elektrostatska energija protiiona in prve površine $W_1 = 2\pi l_B q \sigma_s x$, W_2 pa je elektrostatska energija protiiona in druge površine $W_2 = 2\pi l_B q \sigma_s (d - x)$. Vsota obeh prispevkov privede do $W_{1+2} = 2\pi l_B q \sigma_s d$, kar nam pove da ni nobene sile na protiion saj se sili od obeh površin natanko odštejeta med seboj. Izraz za W_{1+2} nam pove tudi, da protiion posreduje privlačno silo med obema površinama, saj je energija manjša za manjše razdalje. Interakcijska energija med dvema površinama pa je sorazmerna naboju na površini $\sigma_s \pi a_\perp^2$, ki je podano s pogojem za elektro-nevtralnost $q = 2\pi a_\perp^2 \sigma_s$. Elektrostatska energija obeh površin je torej enaka $W_{12} = -\pi l_B q \sigma_s d$. Celotna elektrostatska energija sistema je vsota obeh prispevkov $W = W_{1+2} + W_{12} = \pi l_B q \sigma_s d$, kar nas privede do elektrostatskega tlaka na enoto površine enega protiiona $P_{el} = -\frac{1}{A_1} \frac{\partial W}{\partial d} = -2\pi l_B \sigma_s^2$. Tu smo upoštevali $A_1 = \pi a_\perp^2 = q/2\sigma_s$. Torej se dve površini med seboj privlačita. Celoten tlak pa vsebuje tudi prispevek osmotskega tlaka P_{os} , ki je posledica termičnega gibanja ujetega protiiona med površinama, $P_{os} = 1/A_1 d$, in je podan z teoremom o kontaktni vrednosti [9]. Celoten tlak, ki deluje na površino v limiti močne sklopitve je enak $P_{SC} = P_{el} + P_{os}$, kar se v brezdimenzijskih enotah prepíše v $\tilde{P}_{SC} = 2/\tilde{d} - 1$. Tlak je torej pozitiven (površini se odbijata) za $\tilde{d} < 2$ in negativen (površini se privlačita) za $\tilde{d} > 2$. Mirovna razdalja med površinama znaša torej $\tilde{d}^* = 2$, kar so potrdile tudi simulacije (Slika 8). Iz slike je razvidno, da je za majhne sklopitvene parametre, $\Xi = 0.5$, tlak dobro opisan s PB teorijo (polna črta), medtem ko je za večje sklopitvene parametre ($\Xi = 10^5$) tlak dobro popisan s teorijo močne sklopitve (prekinjena črta). Rezultati za vmesne sklopitvene parametre pa se nahajajo med obema limitnima primeroma.



Slika 8: Rezultati Monte-Carlo simulacij in napovedi teorije močne sklopitve in PB teorije. Tlak je narisano kot funkcija oddaljenosti med površinama za različne sklopitvene parametre [3].

Iz slike je tudi razvidno, da je za določene sklopitvene parametre tlak ves čas pozitiven in se plošči za na vseh razdaljah odbijata. To so predvsem primeri s šibko sklopitvijo. Pri vmesnih sklopitvah pa je tlak pri majhnih razdaljah odbojen, nato je na nekem srednjem območju razdalj privlačen, nato pa pri večjih razdaljah ponovno postane odbojen. Takšen potek bi z dobljenim znanjem lahko že pričakovali. Pri majhnih razdaljah od površin vemo, da se protioni obnašajo kot močno korelirani in s tem je tudi tlak podoben rezultatom za močno sklopitev. Pri večjih oddaljenostih pa se protioni ponovno obnašajo kot plin in jih je mogoče popisati z PB teorijo, zaradi česar je tudi tlak pri večjih razdaljah odbojen, kot napoveduje PB teorija. Pri še večjih sklopitvah pa je tlak bolj podoben rezultatom za močno sklopitev. Vsi ti režimi so prikazani na sliki 9. Iz



Slika 9: Področja negativnega tlaka (privlaka) med dvema ploščama in področja pozitivnega tlaka (odboja) med ploščama. Področja sta ločena s črto na kateri je tlak enak nič. Na tej črti se lahko nahajajo termodinamsko stabilna, metastabilna ali nestabilna stanja. Z diamanti in polno črto so označena stabilna stanja. Na prekinjeni črti in kvadratkih pa se nahajajo metastabilna in nestabilna stanja [3].

slike je razvidno, da gre za zelo velike sklopitvene parametre vrednost stabilne razdalje med ploščama k $\tilde{d}^* = 2$, kar je v skladu z našo enostavno obravnavo v tem razdelku. Naj še poudarimo, da vrednost tlaka pri končnih sklopitvah odstopa od vrednosti, ki smo jo z enostavno obravnavo protiona med dvema ploščama izpeljali zgoraj. Takšna

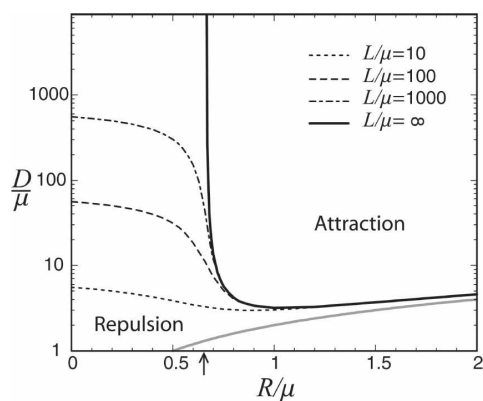
odstopanja lahko zapišemo v obliki popravkov $1/\Xi^n$. Najnižji popravek je enak [7],

$$\tilde{P}_{SC} = -1 + 2/\tilde{d} + \frac{\tilde{d}}{3\Xi}. \quad (26)$$

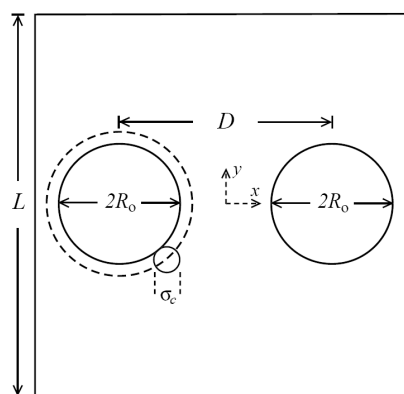
5.2 Cilindrična geometrija

V tem razdelku si bomo pogledali kako je s privlakom oziroma odbojem dveh makroionov cilindrična geometrija ali z drugimi besedami, dveh cilindrov s površinsko porazdeljenim nabojem. Z obravnavo ukrivljenih površin smo prišli do novega parametra, ukrivljenost površine R . Namesto njega pa bomo raje uporabljali Manningov parameter ξ , ki podaja razmerje med ukrivljenostjo površine in Gouy-Chapmanovo dolžino. Za cilindrično geometrijo je $\xi = ql_B\tau$, kjer je τ linearna gostota naboja cilindra, $\tau = 2\pi R\sigma_s$.

Na efektivno interakcijo med cilindri poleg elektrostatike vpliva tudi entropijski člen, ki teži k tem, da bi bili protiioni porazdeljeni po celotnem prostoru, oziroma tudi stran od makroiona. Na drugi stani pa makroioni privlačijo protiione s svojim nabojem in tako poteka tekmovanje med entropijskim in energijskim prispevkom. Kakor smo videli v prejšnjem poglavju, je dominanten del privlaka med enako nabitimi makroioni posledica kondenzacije zadostnega števila protiionov v neposredni bližini makroionov. Proces kondenzacije protiionov pa določa Manningov parameter. Pri majhnih Manningovih parametrih protiioni de-kondenzirajo od makroiona, kar privede do čistega elektrostatskega odboja med makroioni neglede na sklopitveno konstanto. Na drugi strani pa pri velikih vrednostih Manningovega parametra prevlada privlačna sila, saj znaten delež protiionov ostane vezan na površini makroiona in to tudi v primeru neskončne škatle s katero je sistem omejen. Zanimivo vprašanje je torej, pri katerih vrednostih ξ se pojavi privlak med cilindroma. Rezultati teorije močne sklopitve so povzeti na sliki 10, za različne geometrijske parametre prikazane na sliki 11.



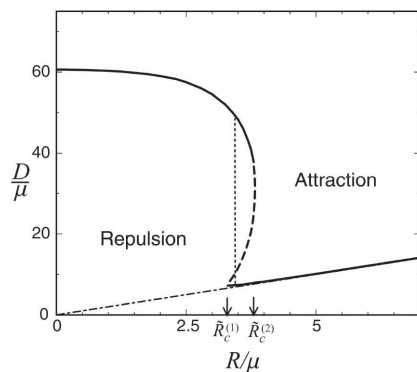
Slika 10: Področja privlaka in odboja med cilindroma kot funkcije Manningovega parametra R/μ in medsebojne razdalje cilindrov D/μ za različne velikosti škatel L/μ , v kateri so zaprti protiioni [6].



Slika 11: Geometrijski parametri sistema dveh cilindrov z radijem ukrivljenosti R_0 , medsebojno razdaljo D in velikostjo škatle L [6].

5.3 Sferični makroioni

Sferična makroiona pa se privlačita le v primeru, ko so protiioni omejeni v škatli končnih dimenzij. Vzrok za to je manjša energijska vezava protiionov na makroion, kot je doprinos entropije pri popolni de-kondenzaciji in bi tako vsi protiioni sčasoma zbežali od makroiona. Znano je, da potencial povprečne sile razvije lokalni minimum pri majhnih razdaljah med površinama krogel, kar potrjuje obstoj gosto zloženih krogel in rezultati simulacij. To privlačno področje pa je z znatno potencialno bariero ločeno od področja odboja pri večjih razdaljah med sferama. Z večanjem škatle, ki omejuje sistem pa se tako privlak kot tudi bariera manjšata, kar privede pri zelo velikih škatlah do čistega odboja. Področja privlaka in odboja med dvema sferičnima makroionoma sta prikazana na sliki 12. Geometrije in prikazane funkcijske odvisnosti so podobne kot pri cilindrični geometriji (Sliki 10 in 11).



Slika 12: Področja privlaka in odboja med sferičnima makroionoma v škatli dimenzije $\tilde{L} = 100$ kot funkcije Manningovega parametra $\xi = R/\mu$ in medsebojne razdalje sfer D/μ [6].

6 Obrnjen naboj

Močne korelacije med protiioni se manifestirajo na več načinov in močno spremenijo sliko senčenja. Pri Debyeovi teoriji senčenje reducira naboj makroiona, če ga opazujemo od daleč. Pri močno koreliranih protiionih pa je mogoče, da senčenje postane prekomerno in naboj makroiona od daleč zglada obraten, oziroma drugačnega predznaka. Od tod tudi ime obrnjen naboj. V tem razdelku bomo seveda imeli opravke s sistemi, ki niso elektro-nevtralni in je protiionov lahko več, kot bi jih bilo potrebno za nevtraliziranje makroiona. Proces obrnljivosti naboja bomo le v grobem skicirali in je podrobneje opisan v [2].

Za trenutek si predstavljajmo, da je neprevoden makroion kar nevtralna kovinska površina. V tem primeru protiion ustvari sliko obrnjenega naboja znotraj kovine, ki protiion privlači. Takšen protiion bo torej imel minimalno energijo, ko bo le za njegov radij oddaljen od površine in protiion se tako prilepi na površino. Predstavljajmo si sedaj, da je površina makroiona že prekrita s protiioni, nato pa v njegovo bližino pripeljemo še en dodaten protiion. Površina prekrita s protiioni se obnaša kot 2D kovina in ker nov protiion odbija protiione na površini, tam nastane korelacijska vrzel, ki privlači nov protiion. Če adsorbirani protiioni pa se kot kovina obnašajo le, ko je oddaljenost novega protiiona večja od a_{\perp} , saj so protiioni na površini močno korelirani. Privlak novega protiiona se tako saturira, ko se površini približa na razdaljo a_{\perp} . To je tudi razlog, da je kemijski potencial za adsorpcijo novega protiiona negativen in enak,

$\mu_{WC} \sim -(qe)^2/a_{\perp}$ [2]. Tako lahko makroion, ki je že nevtraliziran z adsorbiranimi protiioni pritegne še en protiion in tako je od daleč njegov naboj videti drugačnega predznaka.

Ta proces pa se ne nadaljuje kar naprej, saj ga začne zavirati elektrostatski odboj med makroionom z obrnjenim nabojem in protiionom. Vsak nadaljnji protiion se tako težje veže na površino in v končni fazi pridemo do ravnovesja, v katerem ima oblečen makroion naboj obratnega predznaka.

Naj omenimo še, da je obrnjen naboj mogoče zaslediti v mnogih sistemih, kot so na primer polielektroliti adsorbirani na površinah ali kroglah, kar je pomembno tudi iz biološkega vidika (pakiranje DNK, kondenzacija DNK, virusi, itd.).

7 Zaključek

V tem seminarju smo pokazali, da v močno sklopljenih sistemih pride do zanimivih in kontraintuitivnih fizikalnih pojavov, kot sta na primer privlak med enako nabitimi makroioni in obrnjen naboj makroionov. Te fizikalne pojave smo obravnavali z najenostavnejšimi modeli, ki pa lahko močno odstopajo od realnih ali eksperimentalnih sistemov.

V realnih sistemih so protiioni raztopljeni v vodi in tako tudi voda s svojo polarnostjo vpliva na senčenje nabojev in električnih polj, kar je dokaj enostavno upoštevati z dielektrično konstanto. Težave pa nastopijo, kjer se pojavijo hidrofobne ali hidrofilne površine. Tako je na primer ob hidrofobnih površinah koncentracija vode majhna in $\varepsilon = 80$ ni več ustrezen.

Naslednjo popestritev prinesejo raztopljene soli v vodi. Le-te povzročijo močnejše senčenje nabojev, kar je v določenih primerih mogoče obravnavati kot Deby-Hückelovo senčenje [3]. Možna pa je tudi obravnava tako pozitivnih kot tudi negativnih protiionov ob makroionu. Prisotnost soli ob protiionih vpliva tako na porazdelitev protiionov, kot tudi na sile med makroioni [10]. Vplivajo tudi na obrat naboja, saj soli zmanjšajo odboj med protiioni in je tako obrat naboja makroiona močnejši [2].

V realnih sistemih makroioni nimajo tako idealnih oblik, kot smo jih obravnavali v tem seminarju. Njihove površine so lahko bistveno bolj nagubane in nepravilne, kar je do neke mere možno simulirati s tesno zloženimi krogli [3, 8]. Tudi porazdelitev nabojev na površini makroiona v resnici ni homogena in so naboji ponavadi bolj diskretno porazdeljeni na površini. To privede do še močnejših korelacij in tako režim močne sklopitve nastopi prej, kot bi ga pričakovali v primeru enakomerno nabitih površin [5].

Kakor koli že, na področju elektrolitskih raztopin in sistemov makroionov ob prisotnosti protiionov je še vedno veliko odprtih vprašanj in to navkljub veliko opravljenega dela. To je v zadnjem času povečalo interes za to področje. V samih sistemih nastopajo fizikalni pojavi na zelo različnih velikostnih skalah in kompletna obravnava nabitih površin je izven dosega moči računalnikov. Napredek pa je mogoč pri osredotočenju na posamezno velikostno skalo, ki jo je najbolje obravnavati z metodo, ki je primerna zanjo. Takšne metode so na primer, grobo zrnate Monte Carlo simulacije, Brownova dinamika, simulacije molekularne dinamike in *ab initio* kvantno mehanski računi. Kot je izziv vsaka velikostna skala posebej, pa je izziv tudi pravilno upoštevati rezultate iz posamezne velikostne skale pri obravnavi problemov drugih velikostnih skal in tudi efektivno sklopitanje različnih velikostnih skal.

Literatura

- [1] D. Andelman, R. Lipowsky, and E. Sackmann. *Handbook of Biological Physics*. Elsevier, 1995.
- [2] A. Yu. Grosberg, T. T. Nguyen, and B. I. Shklovskii. Colloquium: The physics of charge inversion in chemical and biological systems. *Rev. Mod. Phys.*, 74(2):329–345, Apr 2002.
- [3] Y.-W. Kim H. Boroudjerdi, A. Naji, R.R. Netz, X. Schlagberger, and A. Serr. Statics and dynamics of strongly charged soft matter. *Physics Reports*, 416(3-4):129–199, Sep 2005.
- [4] A. G. Moreira and R. R. Netz. Strong-coupling theory for counter-ion distributions. *Europhys. Lett.*, 52:705–711, 2000.
- [5] A. G. Moreira and R. R. Netz. Counterions at charge-modulated substrates. *Europhysics Letters (EPL)*, 57(6):911–917, 2002.
- [6] A. Naji and R. Netz. Attraction of like-charged macroions in the strong-coupling limit. *The European Physical Journal E - Soft Matter*, 13:43–59(17), Jan 2004.
- [7] R.R. Netz. Electrostatics of counter-ions at and between planar charged walls: From poisson-boltzmann to the strong-coupling theory. *Eur. Phys. J. E*, 5:557–574, 2001.
- [8] R.R. Netz. Theoretical approaches to charged surfaces. *J. Phys.: Condens. Matter*, 16:S2353–S2368, 2004.
- [9] R.R. Netz and H. Orland. Beyond poisson-boltzmann: Fluctuation effects and correlation functions. *Eur. Phys. J. E*, 1:203–214, 2000.
- [10] R. Podgornik and V. A. Parsegian. Charge-fluctuation forces between rodlike polyelectrolytes: Pairwise summability reexamined. *Phys. Rev. Lett.*, 80(7):1560–1563, Feb 1998.
- [11] B. I. Shklovskii. Screening of a macroion by multivalent ions: Correlation-induced inversion of charge. *Phys. Rev. E*, 60(5):5802–5811, Nov 1999.