

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

**Um estudo em sistemas fortemente
correlacionados: Modelo de cela esférica e
contraíons multivalentes ¹**

Alexandre Pereira dos Santos

Dissertação elaborada sob orientação do Prof.
Dr. Yan Levin apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito final à obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre

2009

¹Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ)

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Yan Levin pela dedicação em minha orientação.
- Ao Prof. Dr. Alexandre Diehl pelas dicas e pelos dados de simulação.
- Ao Instituto de Física da UFRGS pelo suporte.
- A minha mãe por diversos motivos que não caberiam na página.
- A minha família toda, em especial meu primo Fernando pelas correções.
- E em especial, ao grande amor da minha vida Michele, pela total dedicação, apoio e compreensão.

Resumo

A finalidade da presente dissertação é desenvolver uma teoria de suspensões coloidais com contraíons multivalentes. O objetivo é calcular o perfil de densidade dos contraíons no modelo de cela de Wigner-Seitz esférica. Uma nova condição de contorno para a equação de Poisson-Boltzmann (PB) é deduzida; essa condição de contorno é justificada pelo fato de que em sistemas fortemente correlacionados, a maioria dos contraíons estão condensados nos coloides. Contraíons que estão longe das partículas coloidais vão estar em um regime disperso, no qual a equação de PB continua válida. Para obter a condição de contorno para a equação de PB, seguindo Shklovskii, consideramos o equilíbrio termodinâmico entre os contraíons condensados, que são modelados como um líquido fortemente correlacionado — o plasma de um componente —, e os contraíons no regime disperso. A densidade efetiva de contraíons na camada que envolve a partícula coloidal é obtida usando um procedimento do tipo “coarse graining”. Um procedimento de comparação permite-nos conectar os dois regimes através da nova condição de contorno. O método é diferente do originalmente preconizado por Shklovskii, que usou o raio do contraíon para definir a concentração dos contraíons condensados.

Abstract

The goal of the present dissertation is to develop a theory of colloidal suspensions with multi-valent counterions. The objective is to calculate the counterion density profile within a spherical Wigner Seitz cell model. A new boundary condition for the Poisson-Boltzmann (PB) equation is derived. This boundary condition is justified by the fact that in a strongly correlated system, most of the counterions are condensed onto colloids. Counterions which are far from colloidal particles will be in a disperse regime in which the PB equation remains valid. To get the boundary condition for the PB equation, following Shklovskii, we consider the thermodynamic equilibrium between the condensed counterions, which are modeled as a strongly correlated fluid — the one component plasma — and the counterion in the disperse regime. The effective counterion density in the sheath surrounding the colloidal particle is obtained using a coarse graining procedure. A matching procedure allows us to connect the two regimes through the new boundary condition. The method is different from the one originally advocated by Shklovskii, who used the counterion radius to define the concentration of condensed counterions.

Sumário

1	Introdução	5
1.1	Suspensões coloidais	5
1.2	Equação de Poisson-Boltzmann	10
1.2.1	Teorema do trabalho reversível	10
2	Teoria	13
2.1	Entendendo o problema	13
2.2	Plasma de um componente	17
2.3	Dois subsistemas: equilíbrio	19
2.4	Acoplamento forte	24
3	Comparando a teoria com simulação	29
3.1	Carga efetiva	29
3.2	Perfis de densidade	32
3.2.1	Casos de $\alpha = 2$:	32
3.2.2	Casos de $\alpha = 3$:	33
4	Conclusão	35
	Apêndice	37
	Solução numérica da equação de Poisson-Boltzmann	37
	Método de Monte Carlo	40
	Referências bibliográficas	42

1 Introdução

1.1 Suspensões coloidais

O desenvolvimento da ciência dos coloides teve início com as dúvidas relativas à existência das moléculas, antes do século XIX. Depois da Segunda Guerra Mundial, o interesse no estudo desses sistemas se intensificou devido ao grande desenvolvimento industrial nas áreas relacionadas a revestimento, lubrificação, combustível, cerâmica, entre outras.

Suspensões coloidais são sistemas conhecidos por serem formados de partículas, as quais têm como principal característica a ordem de grandeza de suas dimensões que variam de micro a nanômetros, além da alta complexidade envolvida em seu comportamento. Caracteriza-se também por ser um sistema composto por uma substância dispersa (maior dimensão) e outra dispersante (menor dimensão). Muitas interações diferentes, as quais classificam as suspensões coloidais como um sistema complexo, são observadas, tais como: interações eletrostáticas, através de movimento browniano das partículas presentes, por forças de atrito e também em consequência de forças de dispersão. Todo esse conjunto de características fazem com que as suspensões coloidais sejam de grande interesse, tanto acadêmico, quanto tecnológico.

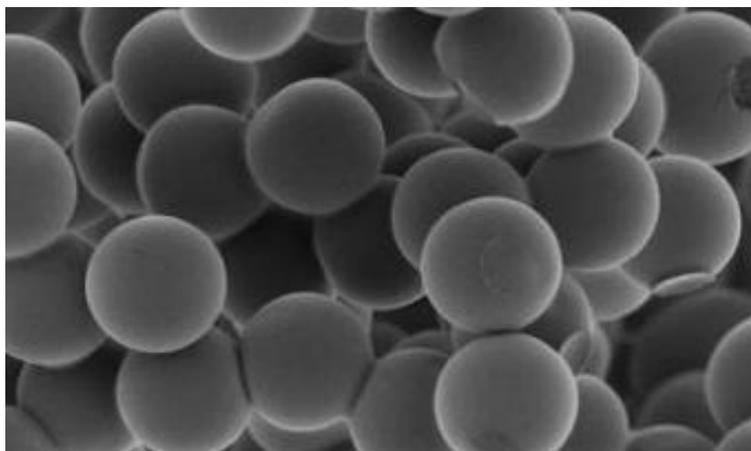


Figura 1: Partículas de sílica.

Historicamente temos como uma das primeiras observações de um fenômeno coloidal, a floculação em soluções de ouro com a adição de sal, realizada por Faraday [1]. Thomas Graham, também utilizando-se das propriedades coloidais, inventou a diálise. O método consiste na separação de substâncias a partir das diferentes taxas de difusão dos constituintes de uma solução usando uma membrana semipermeável [1].

A presença de coloides é observada industrialmente, por exemplo, em tintas solúveis em água, em condicionadores de cabelo, em cremes para as mãos e na maionese. Sistemas coloidais aparecem também no refino do açúcar onde, através da sulfitação, partículas grandes indesejáveis são removidas. Um grande exemplo de aplicação das propriedades de partículas coloidais se verifica na purificação da água, na qual elementos indesejáveis ionizáveis, como sílica e o sal, são removidos através da troca iônica. Muitas das interações que controlam a estrutura da matéria em uma escala dimensional pequena, como a escala dos átomos, controlam também o comportamento de partículas coloidais. Os tipos de interações abrangem, por exemplo, interações de volume excluído e interações eletrostáticas. Devido a maior facilidade de observação das partículas coloidais, através de métodos óticos, elas podem ser usadas como modelo para os átomos. Como exemplo, ver o artigo de Suresh S [2].

Muitos fenômenos interessantes são observados em sistemas coloidais carregados. Dependendo da concentração de contraíons multivalentes existentes na solução, as macropartículas podem ter sua carga efetiva diminuída drasticamente, ou até ter sua carga efetiva invertida através do fenômeno denominado renormalização de carga [3–11]. A mobilidade eletroforética de macropartículas bastante carregadas pode reverter, variando a concentração de contraíons na solução [3, 12–14].

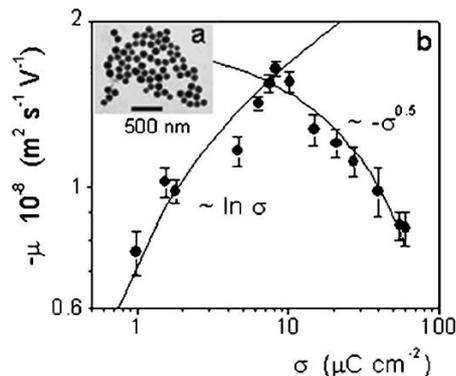


Figura 2: Mobilidade eletroforética: Diminui mesmo com o aumento da densidade de carga superficial das partículas coloidais.

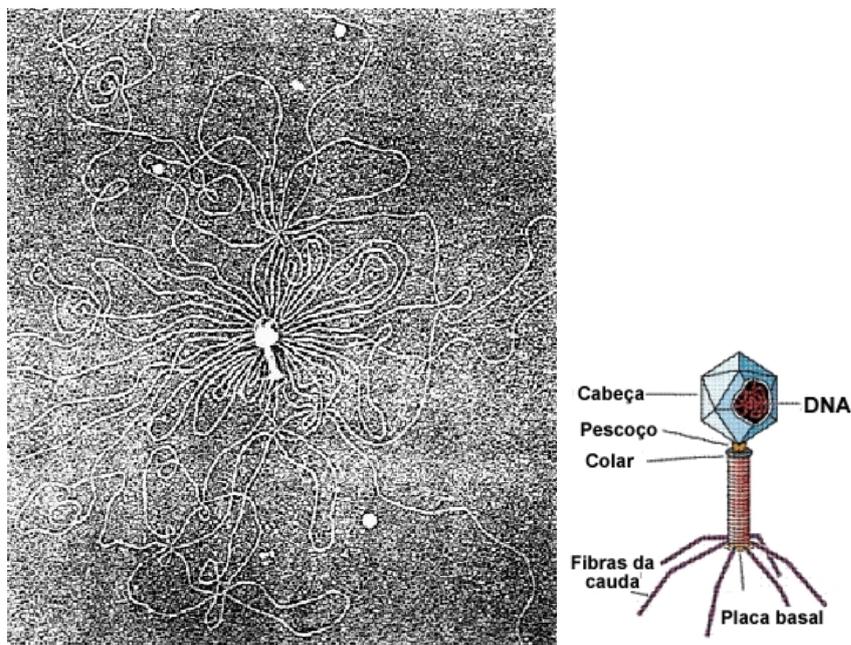


Figura 3: Exemplo de fenômeno associado a renormalização de carga: Uma grande quantidade de moléculas de DNA carregadas encontram-se condensadas na cabeça do bacteriófago (cabeça rompida e filamentos de DNA livres na figura da esquerda). Na figura da direita, uma figura ilustrativa de um bacteriófago.

Utilizando o modelo de cela de Wigner-Seitz (WS) esférica [15] na resolução da equação de Poisson-Boltzmann (EPB), sabemos que instabilidades termodinâmicas não são observadas [16]. Dependendo da concentração ou da carga das macropartículas presentes em uma suspensão coloidal, sabemos que as mesmas podem estar aproximadamente arranjadas de forma periódica. Então, o comportamento da distribuição de contraíons em torno de somente uma macropartícula deve ser estudado a fim de obtermos informações tanto sobre um sistema periódico de macropartículas, quanto sobre um sistema mais disperso, já que as interações consideradas relevantes em uma suspensão são as interações entre o coloide e os contraíons. A densidade assintótica, no modelo de cela esférica, pode ser importante na obtenção da carga efetiva [17], relevante na estabilidade de suspensões. A densidade na borda da cela também é utilizada na obtenção da pressão osmótica, resultado do equilíbrio de Donnan [18].

O tratamento usual desse tipo de sistema, já que as interações eletrostáticas dominam o comportamento, é feito utilizando a teoria de Poisson-Boltzmann. Para os casos em que as interações entre os contraíons não são importantes, a teoria funciona muito bem [19, 20], já que é baseada em uma

teoria de campo médio, e não leva em conta correlações entre os constituintes. Em sistemas cujos contraíons interagem fortemente uns com os outros, como é o presente caso já que as partículas de interesse são multivalentes, esse tratamento não pode mais ser feito [20]. Podemos ver isso ao analisar a carga efetiva, obtida através da densidade de contraíons na região mais distante do colóide. Se obtida através da teoria de Poisson-Boltzmann, mostra uma independência da carga coloidal [17, 21], diferentemente da forte dependência que mostram as simulações [22, 23]. Existem diferentes métodos, mais complicados, de tratar esses sistemas fortemente correlacionados, tais como equações integrais [24–26] e teorias de funcionais de densidade [23, 27, 28].

A teoria desenvolvida no presente trabalho baseia-se em Shklovskii [29] para levar em conta as fortes correlações entre os contraíons próximos do colóide. Consideramos que os contraíons encontram-se condensados na macropartícula formando um líquido fortemente correlacionado, em duas dimensões, tratado através do modelo de plasma de um componente. Definimos a densidade da camada de contraíons próxima do colóide, como sendo uma densidade média, e não uma densidade que depende do raio da micro-partícula como faz Shklovskii [29]. No decorrer do trabalho mostramos que a hipótese de Shklovskii não reproduz as simulações. Para obter uma expressão para a densidade média, utilizamos a teoria de acoplamento forte, abordada mais adiante no trabalho. Considerando o sistema composto pelas partículas condensadas em equilíbrio com as partículas no regime descorrelacionado, obtemos a densidade que pode ser considerada como uma nova condição de contorno na resolução da EPB. Com isso, fica fácil obter o perfil de densidades dos contraíons na cela, através de um trabalho de comparação, o qual consiste em resolver a equação para outros sistemas, que variam em carga da macropartícula, até encontrar o que iguala a densidade na superfície do colóide com a nova densidade de contorno.

A presente dissertação é baseada em um trabalho [30] recém publicado por nós em colaboração com o Prof. Alexandre Diehl.

Na subseção 1.2 estudamos a teoria de Poisson-Boltzmann e obtemos a EPB. Na seção seguinte (seção 2), além de desenvolver nossa teoria e estudar o método utilizado, estudamos o modelo de plasma de um componente e a teoria de acoplamento forte. Em seguida, temos a seção 3, na qual comparamos nossa teoria com simulação, e a seção 4, na qual a conclusão do trabalho é apresentada.

No apêndice apresentamos o método desenvolvido para a solução numérica da EPB, já que a mesma apresenta um caráter não-linear, e o método de Monte Carlo utilizado na obtenção dos dados de simulação.

1.2 Equação de Poisson-Boltzmann

A teoria de Poisson-Boltzmann para eletrólitos baseia-se na utilização da equação de Poisson, sendo a densidade de carga expressa em termos da distribuição de Boltzmann. Também conhecida como teoria de Gouy-Chapman [31, 32] na eletroquímica, é uma teoria básica na descrição de contra íons fracamente correlacionados que interagem com uma macropartícula carregada [19, 20]. Na subsecção seguinte vamos tratar a teoria que nos leva à EPB. Obteremos a função de correlação de pares que pode ser usada na representação da densidade e nos fornece o comportamento do tipo distribuição de Boltzmann da concentração.

1.2.1 Teorema do trabalho reversível

Consideramos um sistema de N partículas em que, duas delas (1 e 2), são submetidas a um processo reversível a N , V e T constantes, no qual são levadas à distância $r_{1,2} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ uma da outra, sendo que estavam infinitamente separadas. A força média entre as partículas, lembrando que as mesmas se encontram fixas, é definida, no ensemble canônico, como:

$$\begin{aligned}
 -\left\langle \frac{dU(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}{d\vec{r}_1} \right\rangle &= -\frac{\int d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \dots d\vec{r}_N [dU(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)/d\vec{r}_1] e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}}{\int d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}} \\
 -\beta \left\langle \frac{dU(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}{d\vec{r}_1} \right\rangle &= \frac{d}{d\vec{r}_1} \left[\frac{\int d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}}{\int d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}} \right] \\
 -\beta \left\langle \frac{dU(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}{d\vec{r}_1} \right\rangle &= \frac{d}{d\vec{r}_1} \ln \left[\int d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} \right]
 \end{aligned}$$

A função de partição $\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}$ e a densidade total de partículas, $\rho = N/V$ não dependem de \vec{r}_1 e \vec{r}_2 . Logo, podemos escrever:

$$-\beta \left\langle \frac{dU(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}{d\vec{r}_1} \right\rangle = \frac{d}{d\vec{r}_1} \ln \left[\frac{N(N-1) \int d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}}{\rho^2 \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}} \right] \quad (1.1)$$

A função distribuição conjunta, é uma função que fornece a probabilidade de encontrar um conjunto de partículas $1, 2, 3, \dots, N$ em determinadas posições $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N$. Para duas das partículas em suas determinadas posições, \vec{r}_1 e \vec{r}_2 , ela é dada, de acordo com o ensemble canônico, por:

$$P_{conj}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N!}{(N-2)!} \frac{\int d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}}{\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}}$$

Para termos uma referência, calculamos para o caso de um gás ideal (lembrando que os termos relativos às coordenadas de momento se anulam):

$$P_{conj}^{ideal}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1)}{V^2} \simeq \rho^2$$

Definimos então a função de correlação adimensional, como:

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{P_{conj}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho^2} \quad (1.2)$$

Utilizando a relação 1.2 na equação 1.1, obtemos:

$$-\beta \left\langle \frac{dU(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}{d\vec{r}_1} \right\rangle = \frac{d}{d\vec{r}_1} \ln [g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)]$$

Integrando os dois lados da equação acima, obtemos:

$$-\beta \int_a^b d\vec{r}_1 \left\langle \frac{dU(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}{d\vec{r}_1} \right\rangle = \int_a^b d\vec{r}_1 \frac{d}{d\vec{r}_1} \ln [g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)]$$

onde a representa a situação de separação $r_{1,2}$ entre as partículas e b a separação infinita.

Vemos claramente que o lado esquerdo da equação acima, representa o trabalho realizado na aproximação das duas partículas, e vamos denominá-lo potencial de força média $w_{FM}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Com isso:

$$\beta w_{FM}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \ln [g(b)] - \ln [g(a)]$$

onde $g(a)$ representa a função de correlação quando as partículas estão à distância $r_{1,2}$ uma da outra, e $g(b)$ quando estão infinitamente separadas. Se estão infinitamente separadas, obviamente não se encontram correlacionadas, logo $g(b) = 1$. Temos então o teorema do trabalho reversível:

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{-\beta w_{FM}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} \quad (1.3)$$

A prova do teorema, realizada acima, pode ser encontrada em Chandler [33]. No trabalho de Yang Y et al [34], esse mesmo assunto também é tratado.

Agora podemos representar a densidade de partículas, utilizando a função de correlação. Considerando que o potencial depende do vetor $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, sendo $|\vec{r}|$ a distância entre as duas partículas, temos:

$$\rho(\vec{r}) = A e^{-\beta w_{FM}(\vec{r})}$$

Notamos que a densidade de partículas é representada por uma distribuição de Boltzmann.

Para obter a constante A , apenas integramos a densidade de contrações em todo o espaço e igualamos a N . Com isso, obtemos:

$$\rho(\vec{r}) = N \frac{e^{-\beta w_{FM}(\vec{r})}}{\int_V d^3x e^{-\beta w_{FM}(\vec{r})}} \quad (1.4)$$

A densidade de carga é relacionada à densidade de partículas por $\rho_c(\vec{r}) = q\rho(\vec{r})$.

Notamos que o potencial de força média $w_{FM}(\vec{r})$ que aparece na nossa expressão de densidade, é diferente do potencial eletrostático da equação de Poisson:

$$\nabla^2 \phi(\vec{r}) = -\frac{1}{\epsilon} \rho_c(\vec{r}) \quad (1.5)$$

Debye e Hückel [35] igualaram os dois potenciais como uma aproximação, resultando assim na famosa

EPB:

$$\nabla^2 \phi(\vec{r}) = -\frac{Nq e^{-\beta q\phi(\vec{r})}}{\epsilon \int_V d^3x e^{-\beta q\phi(\vec{r})}} + \rho_{ad} \quad (1.6)$$

onde ρ_{ad} é a densidade de carga adicional.

Tendo em vista o caráter não-linear da equação, a solução da mesma é obtida numericamente, e vai ser tratada no apêndice.

2 Teoria

2.1 Entendendo o problema

O sistema estudado neste trabalho consiste em uma cela esférica de WS de raio R , composta de uma macropartícula rígida de raio a e carga $-Ze$, centrada na cela, e de contraíons pontuais de carga αe , onde Z é um número inteiro, e é a carga do próton e α é a valência dos contraíons.

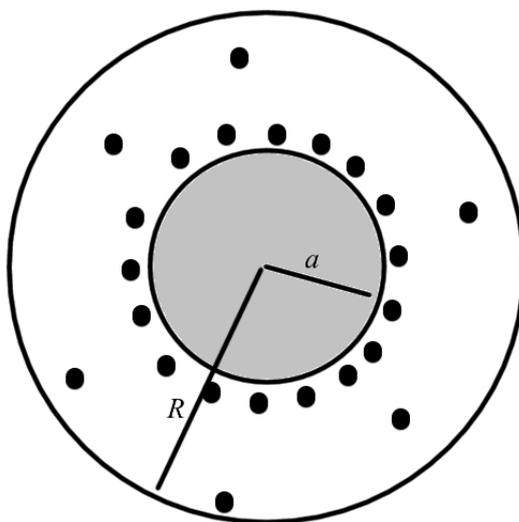


Figura 4: Figura em 2D, demonstrando, esquematicamente, o sistema a ser estudado. Note que a maioria dos contraíons encontram-se condensados na superfície do colóide.

Supomos o meio de dispersão como sendo uniforme e de constante dielétrica ϵ . Consideramos no restante do trabalho o meio como sendo a água à temperatura ambiente. O comprimento de Bjerrum é definido, no sistema SI, como:

$$\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon k_B T}. \quad (2.1)$$

Para os sistemas estudados no trabalho, temos como valor aproximado: $\lambda_B \simeq 7.2 \text{ \AA}$, já que consideramos a constante dielétrica relativa da água e a temperatura ambiente igual a $\epsilon_r = 80.4$ e $T = 293K$, respectivamente. Podemos dizer que o comprimento de Bjerrum é a distância entre duas cargas elementares, em que a energia eletrostática começa a ser comparada em magnitude com a energia

térmica $k_B T$.

Para tratarmos o problema, supomos também que a carga do colóide se encontra uniformemente distribuída sobre sua própria superfície. Consideramos a neutralidade de carga do sistema, até para podermos utilizar as condições de contorno na obtenção da carga efetiva (subsecção 3.1). Com isso,

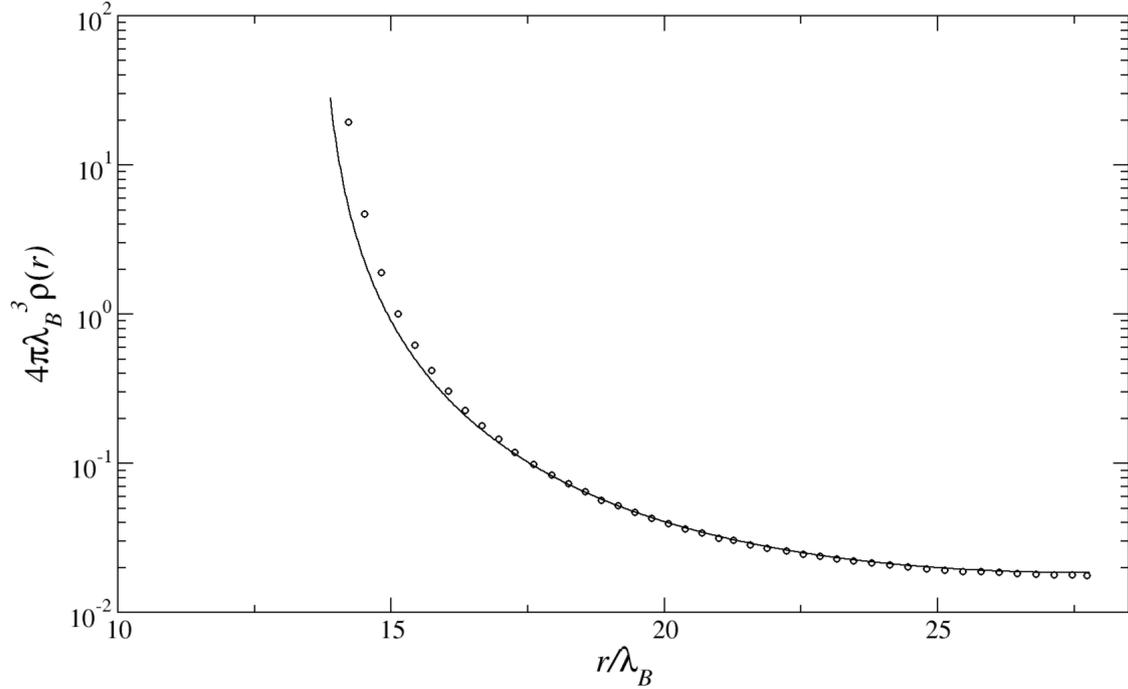


Figura 5: Perfil de densidade de contraíons para o caso de $\alpha = 1$ e $Z = 1500$. Os símbolos são obtidos por simulação e as linhas contínuas através da EPB. Sistema com uma macropartícula de raio $a = 100\text{\AA}$ e contraíons de raio 2\AA inseridos em uma cela de WS de raio $R = 200\text{\AA}$.

$(-Ze + \alpha e N_c) = 0$ ou $N_c = \frac{Z}{\alpha}$ onde N_c é o número de contraíons na cela. A partir destas hipóteses e considerações, podemos resolver a EPB numericamente, como mostra o apêndice, a fim de obter o perfil de densidade dos contraíons. Se o sistema é composto de contraíons com $\alpha = 1$, vemos na figura 5 e em alguns trabalhos [19, 20], que a EPB fornece o perfil de densidade das micropartículas com precisão, excetuando-se a região muito próxima do colóide, onde as correlações posicionais entre os contraíons começam a aparecer.

Podemos analisar o quanto um sistema carregado é correlacionado através do parâmetro de plasma, que compara a energia eletrostática média com a energia térmica. É dado, em unidades do SI, pela expressão:

$$\Gamma = \frac{q^2}{4\pi\epsilon k_B T d} \quad (2.2)$$

onde, q é a carga das partículas, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura, sendo d a distância média entre as partículas. Esse é um parâmetro que fornece um valor superestimado, já que a distância média d é calculada levando em conta somente as partículas condensadas. Como uma aproximação, consideramos o número de partículas condensadas como o número de partículas da cela, N_c . A distância é definida como o raio que compreende uma área $A/N_c = \pi d^2$, sendo A a área superficial total do colóide. Com isso obtemos $d = \frac{2a}{\sqrt{N_c}}$.

A boa descrição do sistema da figura 5 pela EPB, ocorre devido ao fato de as correlações não serem muito relevantes nesse tipo de sistema. Podemos ver isso ao analisar o parâmetro de plasma, já definido anteriormente na expressão 2.2, que assume o valor $\Gamma \simeq 1.3$, lembrando que esse é um valor superestimado, já que nem todas partículas encontram-se condensadas na superfície do colóide.

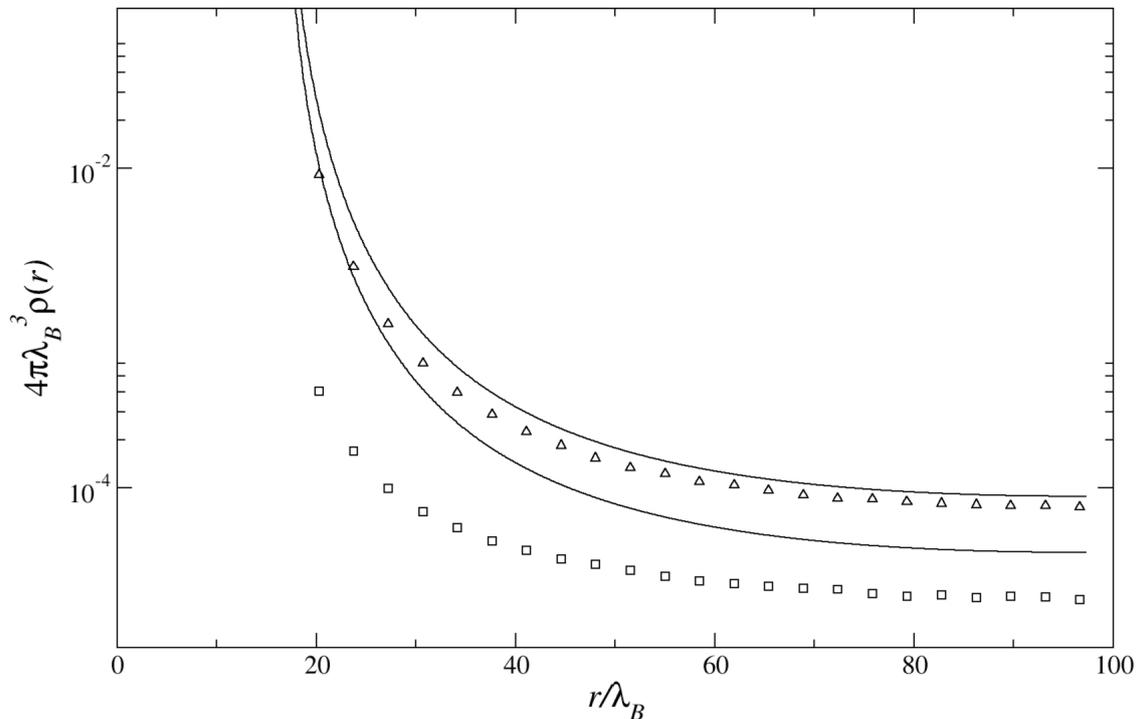


Figura 6: Perfil de densidade de contraíons para o caso de $\alpha = 2$ e $Z = 2000$ (triângulos), $\alpha = 3$ e $Z = 2100$ (quadrados). Os símbolos são obtidos por simulação e as linhas contínuas através da EPB. Sistema com uma macropartícula de raio $a = 120\text{\AA}$ e contraíons de raio 1\AA inseridos em uma cela de WS de raio $R = 700\text{\AA}$.

Como já foi abordado anteriormente, os sistemas em estudo no trabalho têm a característica de serem constituídos por contraíons de valência maior que 1, sendo a água o meio dielétrico, à temperatura ambiente. As correlações entre os constituintes não podem mais ser desprezadas. Podemos ver

na figura 6 que o perfil de densidade não pode ser obtido através da solução da EPB, pois a mesma não leva em consideração correlações entre os contraíons. Vemos que o parâmetro de plasma, no caso de $\alpha = 2$ da figura 6, tem o valor aproximado de $\Gamma \simeq 5.36$, e, no caso de $\alpha = 3$, $\Gamma \simeq 7.14$. Alguns trabalhos também comprovam numericamente essa discrepância [24, 36, 37].

Nas subseções seguintes, introduzimos a teoria básica utilizada no desenvolvimento de nossa teoria para sistemas fortemente correlacionados, além de nossa própria teoria.

2.2 Plasma de um componente

No presente trabalho, uma das mais importantes e simples hipóteses utilizada é a de que os contraíons presentes na cela em estudo, apresentam-se condensados na partícula coloidal, formando um líquido fortemente correlacionado. Este sistema é descrito através do modelo de plasma de um componente (PUC).

O modelo de PUC se propõe a descrever um fluído coulombiano composto de íons que se localizam em um fundo uniforme carregado. Nesse modelo, considera-se íons idênticos pontuais em um fundo de constante dielétrica ϵ com carga oposta à dos íons, de modo que o sistema total seja neutro. Esse modelo torna-se importante, pois apresenta inúmeras aplicações tanto na química (teoria de soluções eletrolíticas), quanto na física (astrofísica e física da matéria condensada) [17, 38–42].

A análise das propriedades termodinâmicas de um modelo do tipo PUC, utilizando a teoria de Debye-Hückel com algumas hipóteses, foi feita em alguns artigos [43, 44]. Totsuji [45], através de um trabalho relativo a um gás de elétrons em duas dimensões imerso em um fundo carregado uniformemente com carga positiva, obteve uma expressão para a energia correlacional por elétron. No citado trabalho, ele realizou simulações utilizando o método de Monte Carlo. Com isso, obteve dados para poder ajustar uma expressão para a energia correlacional por elétron, em função do parâmetro de plasma, já abordado na subseção anterior.

A expressão para a energia correlacional por elétron obtida por Totsuji [45], com menos de 8% de erro (com Γ de 0.05 até 5000), é dada por:

$$\frac{E_c}{N_r k_B T} = -1.10\Gamma + 0.58\Gamma^{\frac{1}{4}} - 0.26 \quad (2.3)$$

onde N_r é o número de elétrons da rede.

Usando a definição de energia livre $F = U - TS$ e a relação termodinâmica $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$, obtemos:

$$F - T \frac{\partial F}{\partial T} = U$$

Através da expressão 2.2, vemos que $T = \frac{cte}{\Gamma}$. Então:

$$F + \Gamma \frac{\partial F}{\partial \Gamma} = U$$

$$\frac{d(\Gamma F)}{d\Gamma} = U$$

Para obter a energia livre correlacional da rede, usamos $U = E_c$,

$$\frac{d(\Gamma F_c)}{d\Gamma} = E_c$$

$$F_c = N_r k_B T \int_{0.05}^{\Gamma} \frac{E_c}{N_r k_B T} \frac{d\Gamma'}{\Gamma'} + cte$$

onde *cte* é uma constante. Substituindo na expressão acima a expressão 2.3, obtemos:

$$F_c = N_r k_B T (-1.10\Gamma + 2.32\Gamma^{\frac{1}{4}} - 0.26 \ln \Gamma - 1.82) + cte' \quad (2.4)$$

Essa expressão para a energia livre do PUC vai ser de muita utilidade no desenvolvimento do trabalho, já que estamos considerando, os contraíons condensados, um líquido fortemente correlacionado.

2.3 Dois subsistemas: equilíbrio

Seguindo Shklovskii [29], vamos desenvolver a teoria que nos proporcionará uma nova condição de contorno para a EPB. Dividimos o sistema considerado em dois. Já que os contraíons encontram-se fortemente correlacionados na superfície da macropartícula, consideramo-los como um dos subsistemas, sendo o outro, os contraíons que não se encontram condensados, mas sim, na região mais distante do coloide, em um regime fracamente correlacionado.

Consideramos o subsistema A como sendo o subsistema das partículas condensadas e o subsistema B , como sendo o subsistema das partículas não-condensadas. Como já mencionamos, para tratar as micropartículas localizadas na superfície do coloide, utilizamos a aproximação de considerar que todas encontram-se condensadas, logo, $N_r = N_c$. Essa aproximação parece bastante plausível, nos casos em que a carga do coloide é suficientemente alta.

Em nossa análise, devemos obter o potencial eletroquímico dos dois subsistemas, a fim de utilizar a condição de equilíbrio correspondente. Calculamos primeiro a contribuição de gás ideal e depois a correlacional.

Potencial químico de um gás ideal

Para obter o potencial químico de um gás ideal, lançamos mão do ensemble canônico. No caso de um sistema do tipo gás ideal, não temos interações entre as partículas. Logo o Hamiltoniano de um conjunto de N partículas de massa m pode simplesmente ser definido como: $H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2$, onde p_i é o momento da partícula i . Podemos então obter a função de partição canônica Z , através da expressão:

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} dp_{ix} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{iy} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{iz} e^{-\frac{\vec{p}_i^2}{2mk_B T}} = \frac{V^N}{h^{3N} N!} [4\pi \int_0^{\infty} dp p^2 e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}}]^N$$

Utilizando uma tabela de integrais [46], obtemos:

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}}$$

O comprimento térmico de de Broglie é dado por:

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$$

Logo:

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

Sendo $F = -k_B T \ln Z$, utilizando a definição do potencial químico, $\mu = \frac{\partial F}{\partial N}$, e a aproximação de Stirling ($\ln x! \simeq x \ln x - x$), obtemos:

$$\mu = k_B T \ln \rho \Lambda^3 \quad (2.5)$$

Potencial eletroquímico: parte correlacional

Agora passamos a analisar a parte correlacional do potencial eletroquímico do subsistema A . Como já mencionamos, esse subsistema será modelado através do modelo de PUC, já analisado na subseção 1.3. A energia livre:

$$F_c = N_c k_B T (-1.10\Gamma + 2.32\Gamma^{\frac{1}{4}} - 0.26 \ln \Gamma - 1.82) + cte'_s$$

carrega a informação relativa à parte correlacional eletrostática a que os contraíons no subsistema A estão submetidos. Lembramos que o parâmetro de plasma definido na expressão 2.2, depende do número de contraíons condensados através da distância média entre os mesmos: $d = (\pi n)^{-\frac{1}{2}}$. De acordo com a aproximação feita, a qual nos diz que todos os N_c contraíons estão condensados na superfície da macropartícula e, como a macropartícula considerada é uma esfera de raio a , a concentração das micropartículas condensadas se dá pela expressão:

$$n = \frac{N_c}{4\pi a^2}$$

Com isso, podemos ver como fica a dependência do parâmetro de plasma com o número de contraíons condensados, substituindo na expressão 2.2, a distância média entre as micropartículas e a carga das mesmas:

$$\Gamma = \frac{\alpha^2 \lambda_B \sqrt{N_c}}{2a}$$

onde utilizamos o comprimento de Bjerrum definido na expressão 2.1.

Podemos obter então a contribuição correlacional do potencial eletroquímico através da definição:

$$\mu_c = \frac{\partial F_c}{\partial N_c}$$

Para facilitar a derivação por partes, utilizamos a relação:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial N_c} = \frac{\Gamma}{2N_c}.$$

Com isso, obtemos:

$$\mu_c = k_B T (-1.65\Gamma + 2.61\Gamma^{\frac{1}{4}} - 0.26 \ln \Gamma - 1.95) \quad (2.6)$$

Condição de equilíbrio

O potencial eletroquímico total do subsistema A pode então ser escrito, levando em consideração a parte ideal (relação 2.5) e a parte correlacional (relação 2.6):

$$\mu_A = \mu_c + k_B T \ln \rho_A \Lambda^3 + \alpha e \phi(a) \quad (2.7)$$

onde $\alpha e \phi(a)$ é a energia eletrostática média dos contraíons na borda do coloide, $\phi(a)$ o potencial eletrostático médio e ρ_A a concentração do subsistema A .

A expressão para o potencial eletroquímico total do subsistema B , a uma distância $a + \delta$ do centro do coloide, onde o comportamento descorrelacionado e descritível pela teoria de Poisson-Boltzmann começa a dominar, fica:

$$\mu_B(a + \delta) = k_B T \ln \rho_B(a + \delta) \Lambda^3 + \alpha e \phi(a + \delta) \quad (2.8)$$

onde $\rho_B(a + \delta)$ é a concentração de contraíons a uma distância $a + \delta$ do centro do coloide e $\phi(a + \delta)$ é o potencial eletrostático médio na mesma região.

Utilizando a condição de equilíbrio entre os dois subsistemas, ou seja, igualando a temperatura e os potenciais eletroquímicos, $\mu_A = \mu_B(a + \delta)$, temos:

$$\rho_B(a + \delta) = \rho_A e^{\frac{\mu_c + \alpha e [\phi(a) - \phi(a + \delta)]}{k_B T}}$$

Obtemos a concentração de contraíons à distância $a + \delta$ do coloide. Consideramos que a diferença entre a energia eletrostática média na superfície do coloide e a energia eletrostática média a uma

distância $a + \delta$ é desprezível, comparada com a energia térmica $k_B T$, logo:

$$\rho_B(a + \delta) = \rho_A e^{-\frac{|\mu_c|}{k_B T}} \quad (2.9)$$

A determinação da distância δ , que é a distância em relação à superfície do colóide na qual o regime descorrelacionado começa a dominar, é muito difícil. Sabendo que o potencial eletrostático médio varia muito suavemente na região próxima do colóide, seguimos Shklovskii [29] e consideramos, como uma aproximação, a distância δ igual a zero.

Segundo Shklovskii [29], a densidade do subsistema A , ρ_A , formado pelas partículas condensadas, é obtida considerando que elas formam uma camada na superfície da macropartícula, de largura igual ao comprimento característico das partículas do sistema, no caso, o raio r_c . Logo, a expressão para a nova densidade de contorno, expressão 2.9, fica:

$$\rho_B(a) = \frac{Z}{\alpha 4\pi a^2 r_c} e^{-\frac{|\mu_c|}{k_B T}} \quad (2.10)$$

Resolvendo então a EPB com a densidade de contorno acima, mostramos, na figura 7, a grande

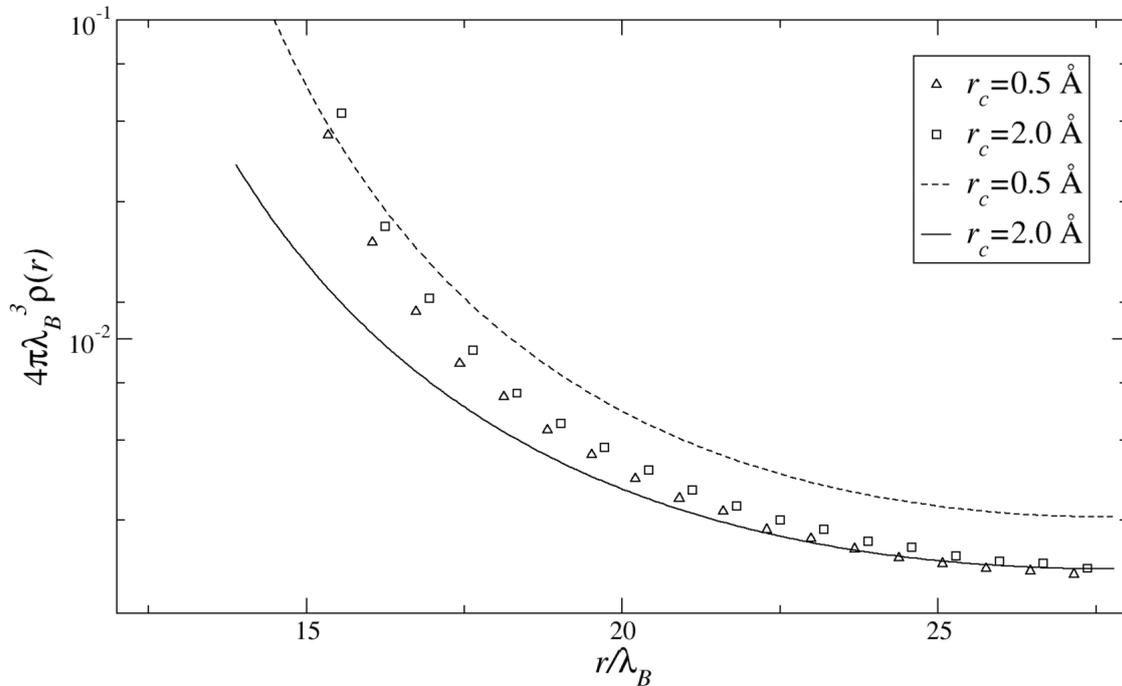


Figura 7: Perfis de densidade: Colóide de raio $a = 100\text{\AA}$ e carga $Ze = -3000e$. Cella de WS de raio $R = 200\text{\AA}$. Valência dos contraíons igual a $\alpha = 2$.

dependência que a teoria de Shklovskii tem com o raio das micropartículas. O perfil de densidade

obtido por simulação (símbolos), como podemos ver, não depende muito do raio dos contraíons, enquanto que o perfil obtido pela teoria de Shklovskii varia bastante.

Com isso, uma nova definição para a densidade do subsistema A , ρ_A , deve ser desenvolvida a fim de que possamos utilizar a condição de equilíbrio em nossa teoria.

2.4 Acoplamento forte

Precisamos saber como a densidade de partículas se comporta na região próxima do coloide. Netz [47], utilizando teoria de campos, obteve uma expressão para a densidade de partículas em termos de uma expansão. O termo principal revela um comportamento do tipo decaimento exponencial para densidade. Esse termo é o dominante em nossos sistemas, já que estamos trabalhando no regime de acoplamento forte, $\Gamma > 1$, no qual os contraíons encontram-se condensados na superfície da macropartícula formando um líquido fortemente correlacionado [29, 48].

Podemos obter o decaimento exponencial através de um argumento qualitativo. Os contraíons encontram-se em um estado fortemente correlacionado. Considerando um contraíon, vemos que as componentes do vetor campo elétrico oriundas dos outros contraíons cancelam-se. Logo, podemos considerar que a única interação na região próxima do coloide, relevante para os contraíons, provém do coloide. O campo elétrico na região muito próxima de uma superfície carregada é totalmente perpendicular à superfície [49]. Utilizando a lei de Gauss, obtemos que o campo elétrico é constante: $E = \frac{Ze}{8\pi a^2 \epsilon}$. O potencial eletrostático à distância r do centro do coloide, para $\Delta > r \geq a$, é dado por:

$$\phi(r) = -\frac{Ze}{8\pi a^2 \epsilon} (r - a) \quad (2.11)$$

onde Δ é uma distância característica, discutida mais adiante. Utilizando a distribuição de Boltzmann para obter uma expressão para a densidade de partículas na região muito próxima do coloide, obtemos:

$$\rho(r) = \rho_{cont} e^{-\frac{(r-a)}{\lambda_{GC}}}$$

onde $\lambda_{GC} = \frac{2a^2}{\alpha Z \lambda_B}$ é o comprimento de Gouy-Chapman.

A densidade ρ_{cont} é a densidade quando $r = a$, e é obtida através do teorema de contato [50, 51] que relaciona a densidade de contraíons na região de contato com o colóide com a densidade na borda da cela de WS:

$$\rho_{cont} = \rho(R) + \frac{Z^2 \lambda_B}{8\pi a^4}$$

onde $\rho(R)$ é a densidade de partículas na borda da cela de WS. No nosso caso, o número de contraíons condensados é bastante grande; logo podemos desprezar esse termo da expressão.

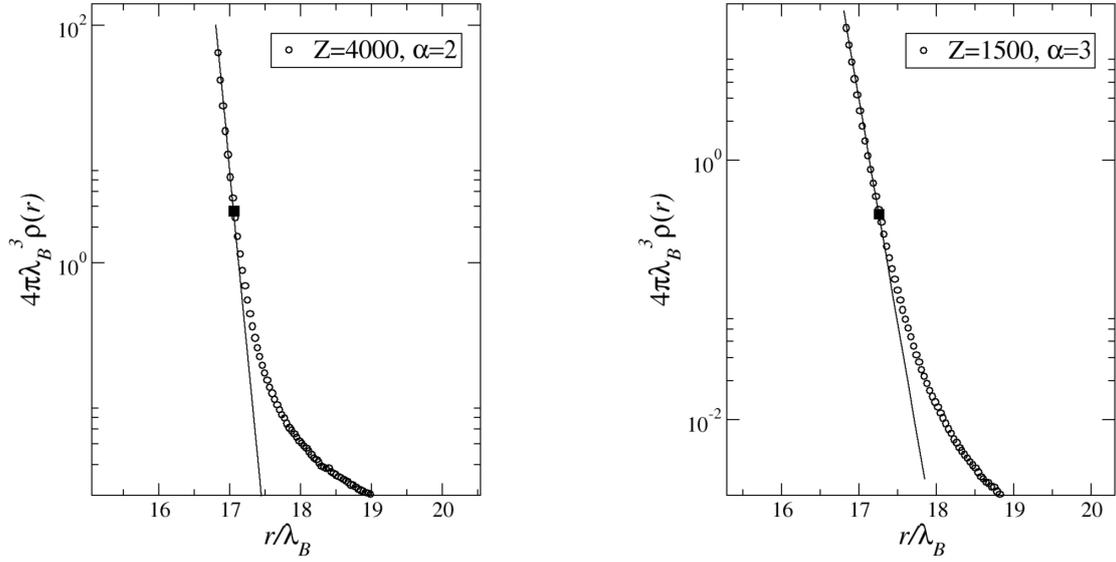


Figura 8: Perfis de densidade: coloide de raio $a = 120\text{\AA}$ e contrações de raio $r_c = 1\text{\AA}$ inseridos em uma cela de WS de $R = 700\text{\AA}$

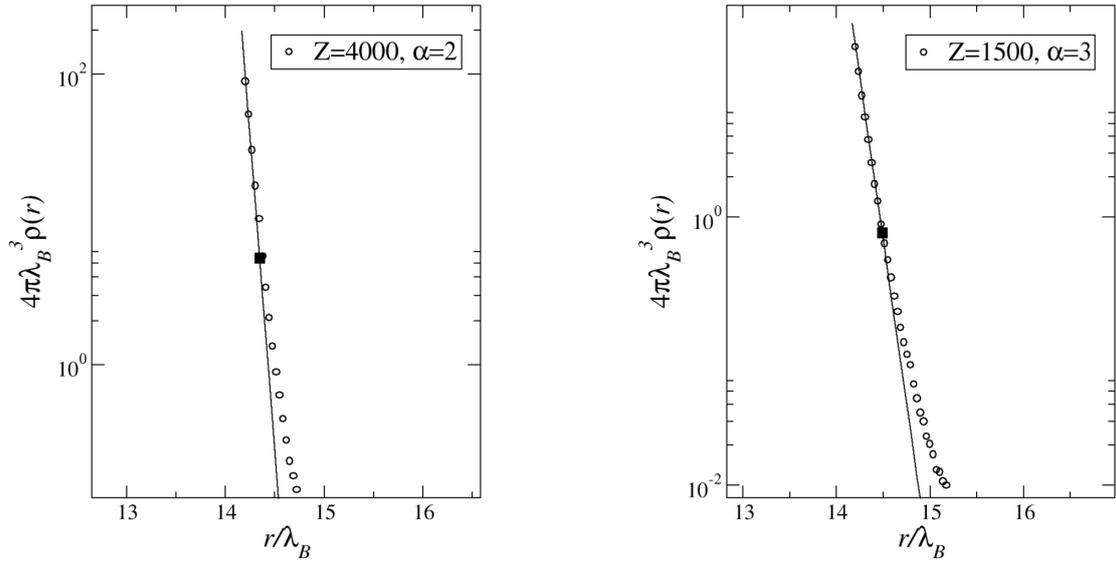


Figura 9: Perfis de densidade: coloide de raio $a = 100\text{\AA}$ e contrações de raio $r_c = 2\text{\AA}$ inseridos em uma cela de WS de $R = 400\text{\AA}$

Com isso temos:

$$\rho(r) = \frac{Z^2 \lambda_B}{8\pi a^4} e^{-\frac{(r-a)}{\lambda_{GC}}} \quad (2.12)$$

Para mostrar de uma maneira mais quantitativa o comportamento do tipo decaimento exponencial da densidade de contraíons na região próxima do coloide, temos, nas figuras 4 e 5, perfis de densidade para quatro casos diferentes. Os símbolos são obtidos por simulação e as linhas contínuas através da expressão 2.12. Vemos claramente que o decaimento exponencial rege o comportamento da densidade de contraíons na região próxima do coloide.

A ideia, em nossa teoria, na definição da densidade de contraíons na camada próxima do coloide, consiste em definirmos uma densidade média na região. Este procedimento do tipo "coarse graining", parece bastante plausível para levar em conta nosso desconhecimento da região intermediária entre o regime de acoplamento forte, perto do coloide, e o regime totalmente descorrelacionado e descritível pela teoria de Poisson-Boltzmann. Na figura 10 vemos claramente a distinção entre as duas regiões. Observamos que perto do coloide, temos uma abrupta queda na densidade de contraíons, enquanto

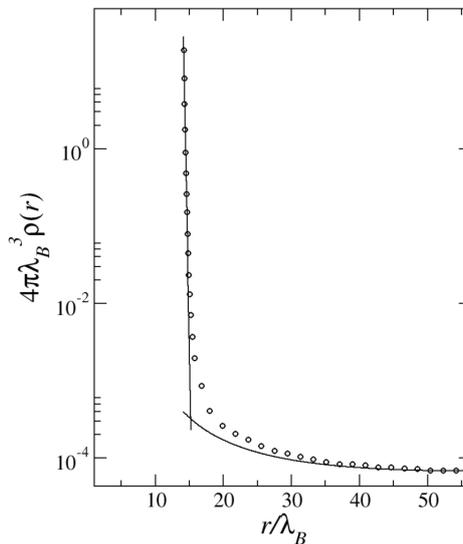


Figura 10: Perfil de densidade de contraíons de $\alpha = 3$ e $r_c = 2\text{\AA}$. Coloide de raio $a = 100\text{\AA}$ e cela de WS de raio $R = 400\text{\AA}$. Os símbolos são obtidos por simulação. A linha contínua superior é obtida através da expressão 2.12 e a inferior através de nossa teoria.

que na região mais difusa, a EPB descreve bem o sistema.

Definimos então a densidade média ρ_A :

$$\rho_A = \frac{\int_a^{a+\Delta} dr \rho(r)}{\Delta}$$

Utilizando a expressão 2.12 obtida para a densidade perto do colóide, obtemos:

$$\rho_A = \frac{Z^2 \lambda_B \lambda_{GC}}{8\pi a^4 \Delta} \left(1 - e^{-\frac{\Delta}{\lambda_{GC}}}\right)$$

O valor de Δ , a fim de obter os melhores resultados, foi estimado em $3.6\lambda_{GC}$. Este valor representa muito bem o limite de validade da expressão 2.12, como pode ser visto nos quadrados pretos das figuras da página 25, que indicam esse limite.

A expressão final para ρ_A fica:

$$\rho_A = \frac{Z^2 \lambda_B}{8\pi a^4 (3.701)}$$

Agora podemos finalmente escrever a expressão para a densidade de contorno do regime descorrelacionado e, portanto, descritível pela EPB:

$$\rho_B(a + r_c) = \frac{Z^2 \lambda_B}{8\pi (a + r_c)^4 (3.701)} e^{-\frac{|\mu_c|}{k_B T}} \quad (2.13)$$

onde já adicionamos a correção devida ao tamanho dos contraíons. Na figura 11, observamos o efeito da correção. O potencial eletroquímico de correlação já foi abordado:

$$\mu_c = k_B T (-1.65\Gamma + 2.61\Gamma^{\frac{1}{4}} - 0.26 \ln \Gamma - 1.95)$$

onde o parâmetro de plasma, já corrigido, é dado por: $\Gamma = \frac{\alpha^2 \lambda_B \sqrt{N_c}}{2(a + r_c)}$.

O processo para encontrar o perfil de densidade, então, consiste em resolver a EPB, equação 1.6, através do método desenvolvido no apêndice, para um sistema o qual coincida a densidade na superfície do colóide com a nova densidade de contorno $\rho_B(a + r_c)$. O valor de uma carga tentativa é variado até se encontrar o valor de densidade correto.

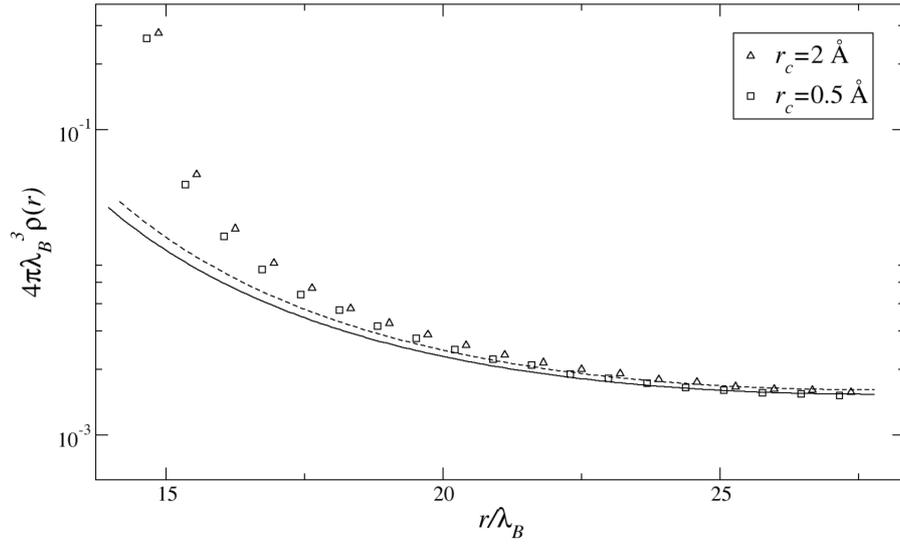


Figura 11: Quanto menores são os contrações, mais eles podem condensar na superfície do colóide. Logo, a densidade assintótica diminui um pouco. Perfis de densidade de contrações para o caso de $\alpha = 2$ e $Z = 3000$. Os símbolos são obtidos por simulação e as linhas através de nossa teoria. A linha contínua refere-se ao sistema com $r_c = 0.5 \text{ \AA}$, e a linha pontilhada se refere ao sistema com $r_c = 2 \text{ \AA}$. Sistema com uma macropartícula de raio $a = 100 \text{ \AA}$ e cela de WS de raio $R = 200 \text{ \AA}$.

3 Comparando a teoria com simulação

Nesta seção, comparamos os resultados de nossa teoria com simulações através de perfis de densidade. Analisamos diferentes casos variando a valência e o raio dos contraíons, a carga e o raio do coloide, além do raio da cela de WS. Utilizamos simulações típicas do tipo Monte Carlo. Em todas as figuras os símbolos são os pontos de simulação e as linhas contínuas são resultado de nossa teoria.

Primeiramente, apresentamos um método que relaciona a carga efetiva com a densidade assintótica de contraíons de um sistema. Com isso, construímos um gráfico de carga efetiva em função da carga coloidal, a fim de fazer uma análise indireta do perfil de densidade, e observar o comportamento de nossa teoria.

3.1 Carga efetiva

A carga efetiva obtida por Alexander et al [17], baseia-se na ideia de considerar a solução da EPB completa, como sendo a mesma solução da EPB linearizada, mas com uma carga diferente, a carga efetiva.

Consideramos que o potencial eletrostático na borda da cela é nulo, $\phi(R) = 0$. Realizamos as seguintes trocas de variáveis:

$$\bar{E}_r(\bar{r}) = e \frac{\lambda_B}{k_B T} E_r(\bar{r}) \quad , \quad \bar{r} = \frac{r}{\lambda_B} \quad , \quad \bar{\phi}(\bar{r}) = \frac{e\phi(\bar{r})}{k_B T} \quad \text{e} \quad \bar{\rho}(\bar{r}) = 4\pi\lambda_B^3 \rho(\bar{r}).$$

Escrevemos a densidade de carga linearizada (desprezamos termos de ordem maior ou igual a 2) como sendo:

$$\bar{\rho}(\bar{r}) = \bar{\rho}_{\bar{R}} (1 - \alpha \bar{\phi}(\bar{r}))$$

onde: $\bar{\rho}_{\bar{R}} = \bar{\rho}(\bar{R}) = Z / [\alpha \int_{\bar{a}}^{\bar{R}} d\bar{r} \bar{r}^2 e^{-\alpha \bar{\phi}(\bar{r})}]$

A EPB para a região $\bar{R} > \bar{r} > \bar{a}$ fica:

$$\nabla^2 \bar{\phi}(\bar{r}) = -\bar{\rho}_{\bar{R}} \alpha (1 - \alpha \bar{\phi}(\bar{r}))$$

Para facilitar a solução, consideramos: $-\bar{\rho}_{\bar{R}} \alpha = W$ e $\bar{\rho}_{\bar{R}} \alpha^2 = k^2$. Com isso temos:

$$\nabla^2 \bar{\phi}(\bar{r}) = W + k^2 \bar{\phi}(\bar{r})$$

A solução é dada por:

$$\bar{\phi}(\bar{r}) = -\frac{W}{k^2} + A\frac{e^{-k\bar{r}}}{\bar{r}} + B\frac{e^{k\bar{r}}}{\bar{r}}$$

As constantes A e B são obtidas através das condições de contorno: $\bar{\phi}(\bar{R}) = 0$ e $\frac{d\bar{\phi}(\bar{r})}{d\bar{r}}|_{\bar{r}=\bar{R}} = 0$.

Com isso a solução tem a forma:

$$\bar{\phi}(\bar{r}) = -\frac{W}{k^2} + \frac{W}{2k^3\bar{r}}[(k\bar{R} - 1)e^{-k(\bar{r}-\bar{R})} + (k\bar{R} + 1)e^{k(\bar{r}-\bar{R})}]$$

Precisamos obter o campo elétrico na superfície do coloide. Através da definição:

$$\bar{E}_r(\bar{a}) = -\frac{d\bar{\phi}(\bar{r})}{d\bar{r}}|_{\bar{r}=\bar{a}}$$

obtemos:

$$\bar{E}_r(\bar{a}) = \frac{W}{2k^3\bar{a}^2}[(k\bar{R} - 1)(1 + k\bar{a})e^{-k(\bar{a}-\bar{R})} + (k\bar{R} + 1)(1 - k\bar{a})e^{k(\bar{a}-\bar{R})}]$$

Usando então a lei de Gauss na superfície do coloide, a partir da solução da EPB linearizada, obtemos a carga efetiva:

$$Z_{eff} = -\bar{E}_r(\bar{a}) \bar{a}^2 = \frac{W}{2k^3}[(1 - k\bar{R})(1 + k\bar{a})e^{-k(\bar{a}-\bar{R})} - (k\bar{R} + 1)(1 - k\bar{a})e^{k(\bar{a}-\bar{R})}] \quad (3.1)$$

Vemos na figura 12 que nossa teoria ajusta muito bem os pontos de simulação utilizando o método de Alexander et al [17] para $\Gamma > 4$. Na próxima subseção, apresentamos os perfis de densidade propriamente ditos, lembrando que a densidade utilizada nos gráficos é a densidade reduzida.

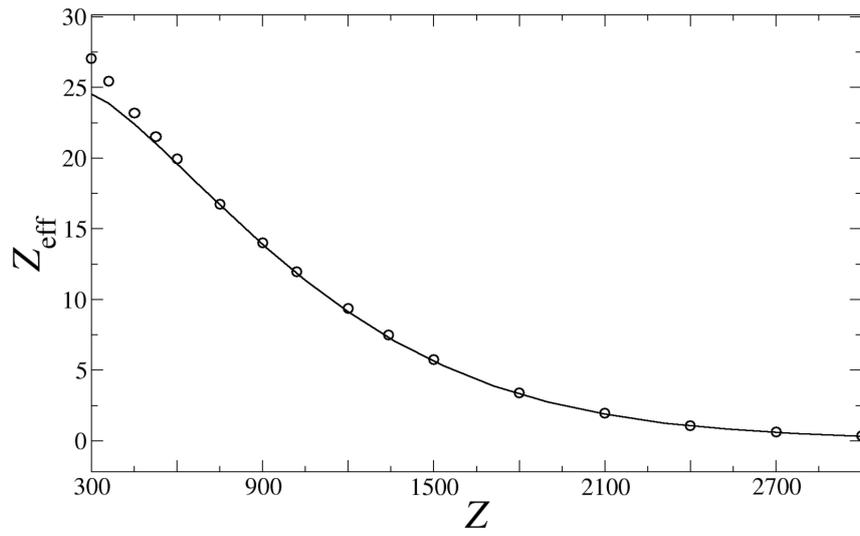


Figura 12: Carga efetiva em função da carga coloidal. Colóide de raio $a = 100\text{\AA}$, contraíons de raio $r_c = 2\text{\AA}$ e valência $\alpha = 3$; inseridos em uma cela de WS de raio $R = 200\text{\AA}$.

3.2 Perfis de densidade

3.2.1 Casos de $\alpha = 2$:

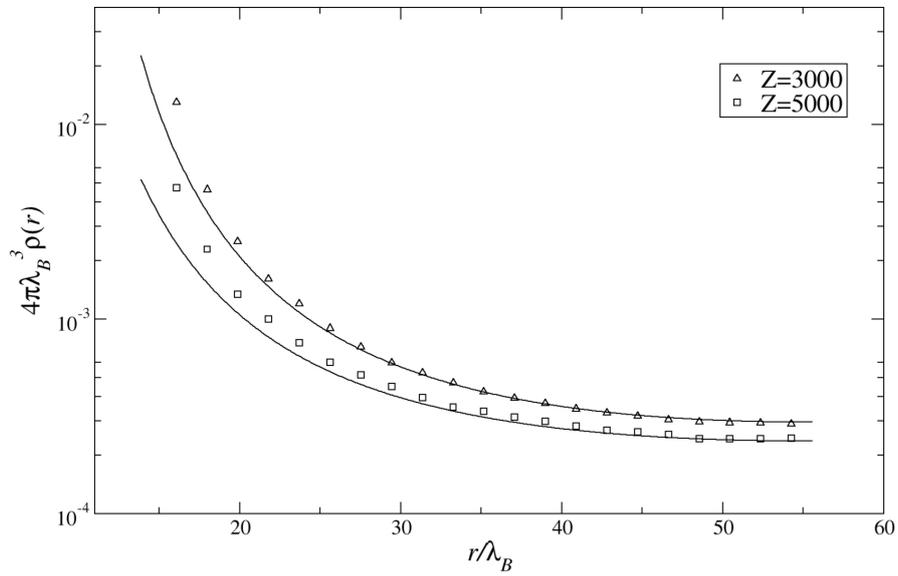


Figura 13: Perfis de densidade de contrações com $\alpha = 2$ e $r_c = 2 \text{ \AA}$. Colóide de raio $a = 100 \text{ \AA}$ e cela de WS de raio $R = 400 \text{ \AA}$.

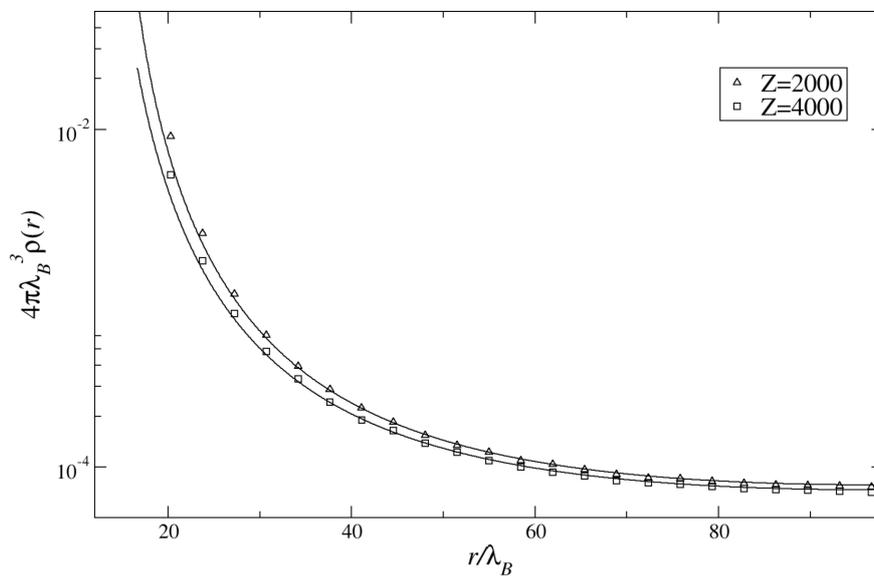


Figura 14: Perfis de densidade de contrações com $\alpha = 2$ e $r_c = 1 \text{ \AA}$. Colóide de raio $a = 120 \text{ \AA}$ e cela de WS de raio $R = 700 \text{ \AA}$.

3.2.2 Casos de $\alpha = 3$:

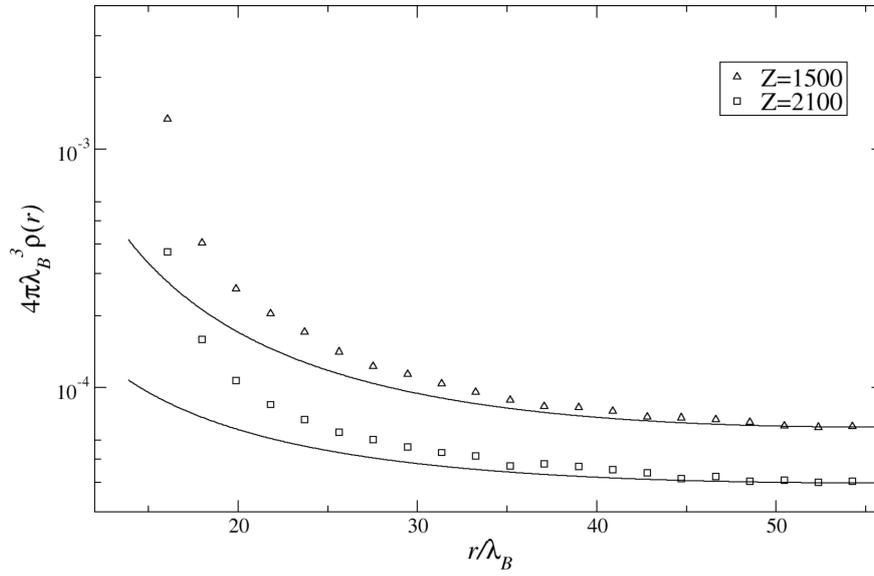


Figura 15: Perfis de densidade de contraíons com $\alpha = 3$ e $r_c = 2\text{\AA}$. Colóide de raio $a = 100\text{\AA}$ e cela de WS de raio $R = 400\text{\AA}$.

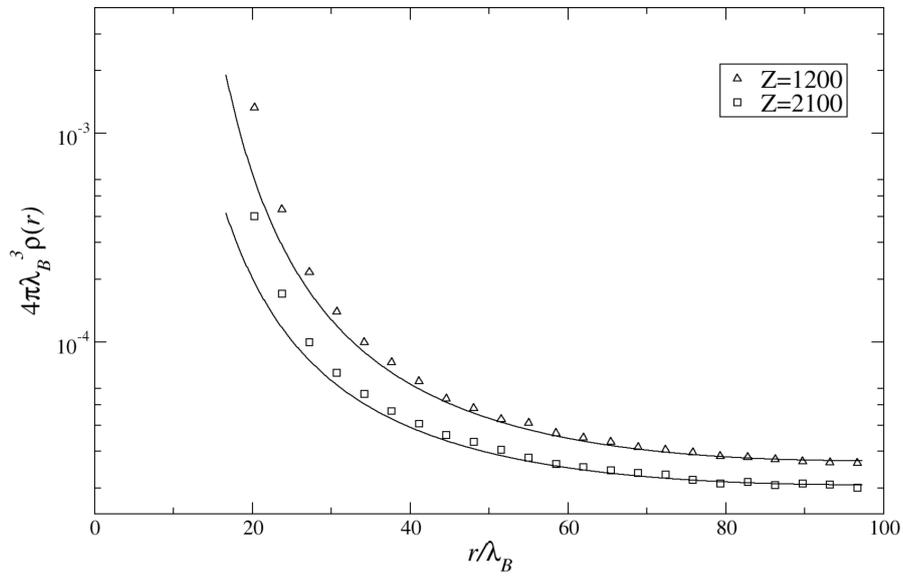


Figura 16: Perfis de densidade de contraíons com $\alpha = 3$ e $r_c = 1\text{\AA}$. Colóide de raio $a = 120\text{\AA}$ e cela de WS de raio $R = 700\text{\AA}$.

Notamos uma maior discrepância de nossa teoria com os dados de simulação para alguns casos. O que ocorre é que nossa teoria reproduz muito bem a região difusa, ou seja, a região em que os contraíons estão em um regime fracamente correlacionado. Dependendo do caso, a região difusa começa na região mais próxima ou mais distante do colóide.

4 Conclusão

Neste trabalho estudamos sistemas fortemente correlacionados a fim de entender um pouco mais o comportamento de suspensões coloidais na presença de contraíons multivalentes.

Descobrimos que o comportamento do perfil de densidade, no modelo de cela esférica, é dividido em três regiões (figura 10). Na região muito próxima do coloide, uma queda abrupta caracteriza o perfil de densidade, que pode ser descrito de forma precisa pela equação 2.12. A boa descrição pode ser considerada até uma distância limite bem característica a partir da superfície do coloide, de $\Delta = 3.6\lambda_{GC}$, representados pelos quadrados pretos das figuras da página 25. O perfil de densidade na região intermediária, a qual não conseguimos descrever, é caracterizado por uma queda mais suave, mas ainda dominada pelas correlações. Longe do coloide, como é de se esperar, a teoria de campo médio de Poisson-Boltzmann descreve bem o sistema.

Desenvolvemos um novo método para levar em conta as correlações entre os contraíons condensados em uma nova condição de contorno para a EPB. Seguindo Shklovskii [29], consideramos dois subsistemas: os contraíons condensados e os contraíons localizados na região difusa. Através da condição de equilíbrio entre os dois subsistemas, obtemos a nova condição de contorno. Para Shklovskii, a densidade da camada próxima do coloide deve ser definida em termos de um comprimento característico do sistema, no caso, o raio dos contraíons. Na figura 7 vemos que a ideia não é confirmada pelas simulações. Com isso, uma definição em termos de uma densidade média para a densidade da camada de contraíons envolvendo o coloide foi necessária (página 27).

Concluimos que, mesmo com a aproximação de considerar todas as partículas condensadas e de considerar o início do comportamento do tipo Poisson-Boltzmann no próprio contato dos contraíons com a macropartícula, nossa teoria funciona muito bem para os sistemas estudados ($\Gamma > 4$), como mostram as figuras das páginas 32 e 33. Observamos ainda que a carga efetiva pode ser obtida através de nossa teoria, como mostra a figura 12, já que através do método de Alexander et al [17], somente a densidade assintótica é necessária.

O próximo passo de nosso trabalho consiste em adicionar sal aos sistemas estudados. Considerando a total ionização dos entes, os sistemas tornam-se extremamente complexos, já que o nível de

correlações e o número de partículas aumenta significativamente.

Fenômenos não observados nos casos já estudados, passariam a ser notados, como a inversão de carga. Em primeira análise, podemos utilizar as ideias de Pianegonda et al [52], para levar em conta os clusters que são formados por contraíons de valência α e coions monovalentes de carga contrária acoplados nos mesmos.

Apêndice

Solução numérica da equação de Poisson-Boltzmann

Já vimos em uma seção anterior, que a EPB apresenta um caráter não linear, devido a dependência exponencial da densidade de carga dos contraíons com o potencial eletrostático. Para obter a solução, utilizamos um método iterativo, do tipo “Picard iteration”. Abaixo descrevemos o método utilizado.

Partimos da EPB, lembrando que estamos resolvendo um sistema composto de uma macropartícula de raio a e de carga $-Ze$, e de N_c contraíons de carga αe , todos inseridos em uma cela WS de raio R , sendo que a macropartícula encontra-se centrada na mesma. Como o sistema tem simetria esférica, trocamos a nomenclatura de \vec{r} para r . Estamos supondo que a carga do colóide, ou o grupo de Z cargas elementares negativas, está uniformemente distribuída na superfície do mesmo. Logo, a expressão para a densidade de carga $\rho_M(r)$ é dada por $\rho_M(r) = -\frac{Ze}{4\pi a^2} \delta(r - a)$. Utilizando a definição de potencial eletrostático, $\vec{E}(r) = -\nabla\phi(r)$, e substituindo as expressões correspondentes na equação 1.6, obtemos:

$$\nabla \cdot \vec{E}(r) = -\frac{Ze}{4\pi a^2 \epsilon} \delta(r - a) + \frac{Ze e^{-\frac{\alpha e \phi(r)}{k_B T}}}{4\pi \epsilon \int_a^R r^2 dr e^{-\frac{\alpha e \phi(r)}{k_B T}}}$$

Integrando dos dois lados no espaço, e utilizando o teorema da divergência:

$$\int_S \vec{E}(\vec{r}) \cdot \vec{n} da = -\frac{Ze}{\epsilon a^2} \int_a^r dr' r'^2 \delta(r' - a) + \frac{Ze \int_a^r dr' r'^2 e^{-\frac{\alpha e \phi(r')}{k_B T}}}{\epsilon \int_a^R r^2 dr e^{-\frac{\alpha e \phi(r)}{k_B T}}}$$

Utilizando como superfície S a superfície esférica à distância r do centro da macropartícula e como vetor \vec{n} o vetor radial $\frac{\vec{r}}{r}$, temos:

$$4\pi r^2 E_r(r) = -\frac{Ze}{\epsilon} + \frac{Ze \int_a^r dr' r'^2 e^{-\frac{\alpha e \phi(r')}{k_B T}}}{\epsilon \int_a^R r^2 dr e^{-\frac{\alpha e \phi(r)}{k_B T}}}$$

$$E_r(r) = -\frac{Ze}{4\pi r^2 \epsilon} \left(1 - \frac{\int_a^r dr' r'^2 e^{-\frac{\alpha e \phi(r')}{k_B T}}}{\int_a^R r^2 dr e^{-\frac{\alpha e \phi(r)}{k_B T}}} \right)$$

Para simplificar o trabalho computacional, realizamos as trocas de variáveis definidas na subseção

3.1. Com isso temos:

$$\bar{E}_r(\bar{r}) = -\frac{Z}{\bar{r}^2} \left(1 - \frac{\int_{\bar{a}}^{\bar{r}} d\bar{r}' \bar{r}'^2 e^{-\alpha \bar{\phi}(\bar{r}')}}{\int_{\bar{a}}^{\bar{R}} d\bar{r} \bar{r}^2 e^{-\alpha \bar{\phi}(\bar{r})}} \right) \quad (4.1)$$

Partindo finalmente para o método, “chutamos” um perfil linear inicial para o campo elétrico, de maneira que na borda do coloide e na borda da cela de WS, seja satisfeita a lei de Gauss. Com isso, a expressão inicial para o campo \bar{E}_r pode ser:

$$\bar{E}_r(\bar{r}) = -\frac{Z}{\bar{a}^2} \left[1 - \frac{(\bar{r} - \bar{a})}{(\bar{R} - \bar{a})} \right]$$

À partir do campo elétrico inicial, obtemos o potencial eletrostático inicial através da definição:

$$\bar{\phi}(\bar{r}) = -\int_{\bar{a}}^{\bar{r}} \bar{E}_r(\bar{r}) d\bar{r}$$

Com isso, utilizando o potencial eletrostático obtido acima, na equação 4.1, obtemos o “novo” campo elétrico. Fazendo esse trabalho de iteração sucessivamente, com o cuidado de definir o campo elétrico atualizado como sendo composto parte pelo campo elétrico novo e parte pelo campo elétrico anterior (para manter a convergência), até atingir o nível de precisão desejado, obtemos uma expressão definitiva para as grandezas envolvidas. Com isso, é fácil obter a densidade de carga reduzida dos contraíons utilizando a expressão 1.4:

$$\bar{\rho}_c(\bar{r}) = Ze \frac{e^{-\alpha \bar{\phi}(\bar{r})}}{\int_{\bar{a}}^{\bar{R}} d\bar{r} \bar{r}^2 e^{-\alpha \bar{\phi}(\bar{r})}}$$

A densidade reduzida de contraíons é dada por:

$$\bar{\rho}(\bar{r}) = \frac{Z}{\alpha} \frac{e^{-\alpha \bar{\phi}(\bar{r})}}{\int_{\bar{a}}^{\bar{R}} d\bar{r} \bar{r}^2 e^{-\alpha \bar{\phi}(\bar{r})}} \quad (4.2)$$

Todo o procedimento é feito com algoritmos em linguagem FORTRAN 90. A distância entre a superfície do coloide e a borda da cela de WS é discretizada em 1000 bins. As integrais são obtidas utilizando o método trapezoidal:

$$\int_a^b dx f(x) = \frac{\Delta x}{2} [f(x=a) + f(x=b)].$$

Para manter a convergência, já mencionamos que devemos fazer uma mistura do campo elétrico atual com o anterior para obter o campo elétrico atualizado. Este procedimento é feito definindo uma porcentagem de participação para cada uma das partes em cada passo de iteração. O erro do procedimento de iteração é obtido, para cada passo, calculando a média da diferença entre o campo elétrico atualizado e o campo elétrico anterior, sendo esse valor dividido pela carga Z da macropartícula. O procedimento de iteração termina quando o erro for menor que a precisão.

Método de Monte Carlo

O método de Monte Carlo (MC) foi desenvolvido por von Neumann, Ulam e Metropolis no final da Segunda Guerra Mundial no estudo da difusão de neutrons. O nome do método foi batizado em 1947 por Metropolis e tem origem na utilização de uma grande quantidade de números aleatórios [53]. Utilizamos no trabalho, mais precisamente, o algoritmo de Metropolis.

Primeiramente, distribuimos aleatoriamente todas as partículas dentro da cela de raio R , cuidando para que não sejam aceitas posições dentro do raio a (colóide) e "overlaps" entre os contraíons. Calculamos a energia total do sistema através da expressão:

$$\beta E = - \sum_{i=1}^N \frac{Z\alpha}{\bar{r}_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N \frac{\alpha^2}{\bar{r}_{ij}} \quad (4.3)$$

onde N é o número de contraíons, \bar{r}_i é a posição do contraíon i e \bar{r}_{ij} é o vetor posição do contraíon i em relação ao contraíon j . As distâncias utilizadas estão reduzidas pela constante de Bjerrum.

Na parte inicial, de equilibração, sorteamos uma partícula i e um deslocamento δr , distribuído uniformemente entre $\delta r = 0$ até $\delta r = \delta r_{max}$, sendo o deslocamento δr_{max} um parâmetro ajustado durante toda simulação para que metade dos novos estados sejam aceitos.

Com o deslocamento, temos um novo estado de energia E_n para o sistema. Calculamos então a variação de energia $\beta\Delta E = \beta E_n - \beta E_m$ entre o estado anterior m , antes do deslocamento, e o estado n atual. Se a variação for negativa, indicando que o estado m anterior é um estado mais energético, aceita-se imediatamente a nova configuração. Se a variação for positiva, calculamos a probabilidade da transição através do fator de Boltzmann:

$$P = e^{-\beta\Delta E} \quad (4.4)$$

e sorteamos um número aleatório ξ entre 0 e 1, uniformemente distribuído. Se o número sorteado for maior que a probabilidade de transição, a nova configuração n é rejeitada e a partícula volta a posição relativa ao estado m . Se o número sorteado for menor que a probabilidade de transição, a nova configuração é aceita e o sistema passa a estar no estado n . Se houver "overlap" entre as partículas o valor de energia do estado é definido como um valor muito grande, digamos $\sim 1 \times 10^{10}$, assim esse estado nunca é aceito.

A cada número determinado de passos de MC monitoramos a energia a fim de obter o equilíbrio.

Após ser atingido o equilíbrio, continuamos usando o mesmo algoritmo, mas contabilizamos o valor das grandezas de interesse a cada passo de MC para obter a média. Se o novo estado n for rejeitado, contabilizamos a grandeza novamente no estado m anterior. Os valores típicos para o número de passos de MC variam entre $\sim 1 \times 10^7$ e $\sim 1 \times 10^8$ passos.

No nosso caso, queremos obter a densidade média de partículas em cada ponto da cela. Devido a simetria esférica utilizamos, como grandeza a ser calculada em cada passo de integração, a carga integrada, que é a soma do número de partículas da distância \bar{a} até a distância \bar{r} . Relacionamos a carga integrada com a densidade de partículas pela relação:

$$P(\bar{r}) = \int_{\bar{a}}^{\bar{r}} d\bar{r}' \bar{r}'^2 \bar{\rho}(\bar{r}') \quad \text{ou} \quad \bar{\rho}(\bar{r}) = \frac{1}{\bar{r}^2} \frac{dP(\bar{r})}{d\bar{r}} \quad (4.5)$$

lembrando que as variáveis com barra em cima estão reduzidas e estão definidas na subseção anterior.

Referências

- [1] Russel W B Saville D A e Schowalter. *Colloidal Dispersions*. 1991.
- [2] Suresh S. *Nature Materials*, 5:253, 2006.
- [3] Levin Y. *Brazilian Journal of Physics*, 34:1158, 2004.
- [4] Allabyarov E D'Amico I e Lowen H. *Physical Review Letters*, 81:1334, 1998.
- [5] Diehl A Carmona H A e Levin Y. *Physical Review E*, 64:011804, 2001.
- [6] Lau A W C Pincus P Levine D e Fertig H A. *Physical Review E*, 63:051604, 2001.
- [7] Lobaskin V Lyubartsec A e Linse P. *Physical Review E*, 63:020401, 2001.
- [8] Leikin S e Kornyshev A A. *Physical Review Letters*, 82:4138, 1999.
- [9] Rouzina I e Bloomfield V. *Journal of Physical Chemistry*, 100:9977, 1996.
- [10] Gelbart W M Bruinsma R F Pincus P A e Parsegian V A. *Physics Today*, 53:38, 2000.
- [11] Naji A e Netz R R. *European Physical Journal E*, 13:43, 2004.
- [12] Quesada-Pérez M Callejas-Fernández J e Hidalgo-Álvarez R. *Advances in Colloid and interface Science*, 95:295, 2002.
- [13] Martin-Molina A Quesada-Perez M Galisteo-Gonzales F e Hidalgo-Alvarez R. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15:S3475, 2003.
- [14] Fernandez-Nieves A Fernandez-Barbero A de las Nieves F J e Vincent B. *Journal of Chemical Physics*, 123:054905, 2005.
- [15] Marcus R A. *Journal of Chemical Physics*, 23:1057, 1955.
- [16] Deserno M e von Grünverg H H. *Physical Review E*, 66:011401, 2002.
- [17] Alexander S et al. *Journal of Chemical Physics*, 80:5776, 1984.
- [18] Tamashiro M N Levin Y e Barbosa M C. *The European Physical Journal B*, 1:337, 1998.

- [19] Deserno M Holm C e May S. *Macromolecules*, 33:199, 2000.
- [20] Diehl A e Levin Y. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17:s3309, 2005.
- [21] Trizac E Bocquet L Aubouy M e von Grunberg H. *Langmuir*, 19:4027, 2003.
- [22] Diehl A e Levin Y. *Journal of Chemical Physics*, 121:12100, 2004.
- [23] Groot R D. *Journal of Chemical Physics*, 95:9191, 1991.
- [24] Kjellander R e Marcelja S. *Journal of Physical Chemistry*, 90:1230, 1986.
- [25] Lozada-Cassou M Saavedra-Barrera R e Henderson D. *Journal of Chemical Physics*, 77:5150, 1982.
- [26] Quesada-Perez M et al. *ChemPhysChem*, 4:235, 2003.
- [27] Stevens M J e Robbins M O. *Europhysics Letters*, 12:81, 1990.
- [28] Diehl A Tamashiro M N Barbosa M C e Levin Y. *Physica A*, 274:433, 1999.
- [29] Shklovskii B I. *Physical Review E*, 60:5802, 1999.
- [30] dos Santos A P Diehl A e Levin Y. *Journal of Chemical Physics*, 130:124110, 2009.
- [31] Gouy M. *Journal de Physique Théorique et appliquée*, 9:457, 1910.
- [32] Chapman D L. *Philosophical magazine*, 25:475, 1913.
- [33] Chandler D. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. 1987.
- [34] Yang Y Takahashi M e Kawazoe Y. *Solid State Communications*, 146:468, 2008.
- [35] Debye P W Hückel E. *Phys. Z*, 24:185, 1923.
- [36] Gulbrand L G Jonsson Bo Innerstrom H e Linse P. *Journal of Chemical Physics*, 80:2221, 1984.
- [37] Patey G N. *Journal of Chemical Physics*, 72:5763, 1980.
- [38] Kremer K Robbins M O e Grest G S. *Physical Review Letters*, 57:2694, 1986.

- [39] Levin Y Barbosa M C e Tamashiro M N. *Europhysics Letters*, 41:123, 1998.
- [40] Tamashiro M N Levin Y e Barbosa M C. *Physica A*, 258:341, 1998.
- [41] Rogers F J DeWitt H E (Eds.). *Strongly coupled Plasmas*. 1987.
- [42] Zerah G Clerouin J e Pollock E L. *Physical Review Letters*, 69:446, 1992.
- [43] Nordholm S. *Chemical Physics Letters*, 105:302, 1984.
- [44] Tamashiro M N Levin Y e Barbosa M C. *Physica A*, 268:24, 1999.
- [45] Totsuji H. *Physical Review A*, 17:399, 1978.
- [46] Spiegel S. *Handbook of mathematical formulas*, volume 15. 1968. pág. 98.
- [47] Netz R R. *European Physical Journal E, Soft Matter*, 5:557, 2001.
- [48] Naji A Jungblut S Moreira A G e Netz R R. *Physica A*, 352:131, 2005.
- [49] Jackson J D. *Classical electrodynamics*. 1962.
- [50] Wennerström H Jönsson B e Linse P. *Journal of Chemical Physics*, 76:4665, 1982.
- [51] Henderson H e Blum L. *Journal of Chemical Physics*, 69:5441, 1978.
- [52] Pianegonda S Barbosa M C e Levin Y. *Europhysics Letters*, 71:831, 2005.
- [53] Allen M P e Tildesley D J. *Computer Simulations of Liquids*. Oxford: Oxford University Press, 1987.