

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - UFRGS

Dissertação de Mestrado

**Efeitos de correlações inhomogêneas no modelo de
Jellium renormalizado ¹**

Thiago Escobar Colla

Trabalho realizado sob orientação do
Dr. Yan Levin, em preenchimento par-
cial dos requisitos para a obtenção do
título de Mestre em física.

Porto Alegre, setembro de 2008

¹Trabalho financiado pelo CNPq.

Agradecimentos

- A meus pais, Valdemir e Lisete, que sempre me deram apoio e me incentivaram na realização de todos os meus projetos.
- A meus irmãos, Elias e Vanessa, com os quais eu sempre posso contar em quaisquer circunstâncias, e que sempre estiveram presente, e à minha namorada Bruna, que sempre me apóia em tudo o que faço.
- Ao prof. Yan Levin, que pacientemente me orientou ao longo desse trabalho e, sempre disposto a tirar dúvidas e discutir pontos de vista, muito tem contribuído para minha formação como físico.
- Aos camaradas sempre presentes: Lucas, Felipe, Jayme, Eduardo, Diorge, Hugo, Marcos Paulo, Pedro, Tiago, Jonathan, Carlos e tantos outros.
- Aos colegas do IF, em especial àqueles que contribuíram diretamente na elaboração desse trabalho: Salete Pianegonda, Tarsício Telles Nunes e Alan Barros de Oliveira.

Resumo

Nesse trabalho, são investigadas as contribuições de correlações não homogêneas no modelo de Jellium renormalizado. Esse modelo permite determinar a carga efetiva em suspensões coloidais através de um procedimento auto consistente. Porém, parte do princípio de que as correlações entre os macroíons são descritas por uma correlação uniforme $g(r) = 1$ (onde $g(r)$ é a função de correlação colóide-colóide), típica de um sistema de partículas não interagentes.

A fim de estudar os efeitos de correlações mais realísticas, começamos por considerar regiões de exclusão ao redor de um dado colóide. Nessas regiões, a presença de macroíons é impedida pela forte repulsão entre eles. A distribuição de macroíons além dessa região é representada pela correlação homogênea $g(r) = 1$, de modo que a modificação em relação ao modelo de Jellium original ocorre apenas na região de exclusão. Depois, consideramos a função de correlação resultante do uso das equações integrais de Ornstein-Zernike (OZ) para o sistema de uma componente (apenas macroíons) interagindo por meio do potencial efetivo de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) com parâmetros renormalizados. Uma vez que a renormalização desses parâmetros depende fundamentalmente da forma das correlações, propomos uma maneira auto consistente de encontrar essas grandezas, baseada em um procedimento iterativo.

Infelizmente, a presença de regiões de exclusão ao redor de um dado colóide aumenta a condensação de contraíons ao redor do mesmo, o que acaba por subestimar enormemente o valor da carga efetiva. Concluimos então que a renormalização auto consistente da carga efetiva, usada no modelo de Jellium original, parece ser incompatível com funções de correlação realísticas, nas quais a presença de uma região de exclusão se faz invariavelmente presente.

Palavras Chaves: Suspensões coloidais; Equações integrais; Equação de Poisson-Boltzmann; Teoria de funcionais de densidade.

Áreas do conhecimento: Física estatística de sistemas carregados.

Abstract

We investigate the contributions of inhomogeneous correlations on the renormalized Jellium model. Using a self consistent procedure, this model allows one to find the effective charges in charged colloidal suspensions. However, it assumes that the correlations between macroions are described by the uniform correlation $g(r) = 1$ (where $g(r)$ is the colloidal-colloidal correlation function), which is typical of systems composed by non interacting particles.

In order to study the effects of more realistic correlations, we begin by considering the exclusion regions around a given colloid. In these regions, the presence of other macroions is prevented by the strong repulsive interactions between them. Beyond this region, the macroion distribution is represented by the homogeneous correlation $g(r) = 1$, in such a way that the only modification with respect to the original renormalized Jellium model is in the exclusion region. Next, we consider the correlation functions that results from the use of the Ornstein-Zernike (OZ) integral equations approach for the one component model (macroions only), assuming that the interactions between macroions are described by the effective Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) potential with the renormalized parameters. Since these renormalized parameters depends fundamentally on the correlations, we propose a self consistent approach, based on an iterative procedure, in order to find these quantities.

Unfortunately, the presence of an exclusion region around a given colloid makes the counterion condensation at the surface of this colloid to be much more strong. As a consequence, the values of the effective charge are highly underestimated. We then conclude that the self consistent effective procedure used in Jellium model seems to be incompatible with more realistic correlation functions, in which the exclusion region is certainly present.

Sumário

1	Introdução	1
2	Funções de correlação e equações integrais	4
2.1	Introdução	4
2.2	Definições gerais	5
2.3	Função de correlação de pares	6
2.3.1	Energia interna de excesso	6
2.3.2	Pressão de virial e compressibilidade	7
2.3.3	O potencial de força média	9
2.3.4	O fator de estrutura	10
2.4	A equação de Ornstein-Zernike	11
2.5	Relações de clausura para a equação de Ornstein-Zernike	12
3	A equação de Poisson-Boltzmann	15
3.1	Introdução	15
3.2	Teoria de funcionais de densidade	16
3.2.1	Aplicação em suspensões coloidais	18
3.2.2	O potencial de pares de DLVO	22
3.3	O conceito físico da renormalização de carga	24
4	Modelos de renormalização	26
4.1	Introdução	26
4.1.1	O modelo de cela	27
4.2	O modelo de Jellium renormalizado	31

4.2.1	Implementação do modelo	35
5	Aprimoramentos no modelo de Jellium	43
5.1	Efeitos de tamanho	44
5.2	Efeitos de exclusão eletrostática	47
5.3	Correlações auto consistentes	50
6	Conclusões e perspectivas	59
A	Solução numérica da equação de Ornstein-Zernike	61
	Referências	65

Capítulo 1

Introdução

Colóides são partículas mesoscópicas, com diâmetro típico no intervalo $10nm - 1\mu m$, e contêm, geralmente, cerca de $10^3 - 10^4$ grupos ionizáveis em sua superfície. Quando essas partículas são imersas em um meio solvente, em geral uma solução aquosa, ocorre a dissociação desses grupos ionizáveis. Como consequência, o colóide adquire carga, e a solução passa a conter íons de carga oposta a dele, denominados contraíons. Moléculas de sal, que podem ser adicionadas à solução, se dissociam na presença do solvente, tornando-se ionizadas. O colóide, por ser ordens de grandeza maior que os íons dissolvidos, é chamado macroíon, ao passo que os contraíons e moléculas de sal são chamados microíons. O sistema composto pelo solvente na presença de macroíons e microíons é denominado *suspensão coloidal*.

Uma enormidade de materiais orgânicos, inorgânicos, industriais [1], bem como sistemas biológicos [2] se encaixam nesse perfil esquemático. Isso explica a variedade de aplicações, que vão da nanotecnologia à medicina, onde se faz necessária a compreensão das propriedades de suspensões colidais. Elas estão presentes em produtos farmacêuticos, tintas, colas, e são usadas na fabricação de materiais nano estruturados [3, 4, 5]. Também servem como modelo básico para o estudo do meio intracelular que representa diversas biomacromoléculas e polímeros celulares [6, 7].

Sob o ponto de vista teórico, suspensões coloidais são caracterizadas como eletrólitos fortemente assimétricos. Em geral, o ponto de partida para o estudo desses sistemas consiste em considerar o chamado *modelo primitivo*, onde o solvente é tratado como um meio contínuo de constante dielétrica ϵ , e a interação entre os constituintes é (além da região de “caroço

duro”) de natureza coulombiana [8]. Ainda assim, a grande assimetria em tamanho, carga e escalas temporais entre os constituintes, aliada às interações coulombianas de longo alcance, torna muito complexa a descrição teórica desses sistemas. Exemplo claro disso é o fato de que, quase setenta anos após o trabalho pioneiro de Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek (DLVO) [9], o comportamento termodinâmico desses sistemas não é ainda completamente elucidado. Em geral, a carga que o macroíon adquire pela dissociação de seus grupos é muito maior que a carga individual dos microíons. Isso torna inviável o uso de técnicas usuais de simulação, como dinâmica molecular (MD) e simulações de Monte Carlo (MC), na descrição de situações mais realísticas envolvendo suspensões coloidais. A razão disso é que a condição de eletroneutralidade requer um número enorme de microíons a fim de contrabalançar a carga dos macroíons, o que exige uma demanda computacional que não pode ser atingida na prática. Além disso, existe ainda a dificuldade associada à natureza de longo alcance do potencial coulombiano, o que torna ainda mais custoso o estudo desses sistemas por meio de simulações.

Medidas experimentais, particularmente as obtidas por processos de espalhamento, são sensíveis apenas à presença dos macroíons. Novamente, a causa disso é a imensa assimetria entre os constituintes do sistema [8]. Isso sugere um tratamento no qual o sistema composto seja mapeado em um sistema de uma componente, onde então a contribuição dos microíons é levada em conta através de um potencial de interação *efetivo* entre os colóides [8, 10, 11]. Isso é feito por meio da integração dos graus de liberdade dos microíons, o que conduz a um potencial que depende de parâmetros renormalizados. O papel dos microíons nas interações efetivas está contido implicitamente nesses parâmetros. O procedimento de integrar os graus de liberdade de parte do sistema, resultando em interações efetivas, é conhecido na literatura como *coarse-graining*.

Analisando sob esse ponto de vista, podemos considerar o sistema composto como um sistema de uma componente, cujas interações dependem parametricamente de fatores “externos” associados aos microíons, tais como a concentração de sal adicionado e a valência desses microíons. Se compreendermos de que maneira os parâmetros renormalizados (também chamados parâmetros efetivos) se relacionam com esses fatores, podemos controlar a forma como os macroíons interagem (por exemplo, ajustando a quantidade de sal adicionado à suspensão). Mais ainda, podemos entender uma gama de fenômenos intimamente ligados ao

papel fundamental dos microíons nas interações entre os colóides, entre eles o fenômeno da reversão de carga (inversão da mobilidade eletroforética dos colóides) [10, 12, 13] e da renormalização da carga coloidal, ambos associados à condensação de contraíons na superfície dos colóides. É então de extrema importância desenvolver métodos que permitam encontrar os parâmetros efetivos que governam as interações entre os macroíons.

Nesse trabalho, vamos descrever os dois principais modelos usados para obter parâmetros efetivos com base na equação de Poisson-Boltzmann (PB): o modelo de cela e o modelo de Jellium renormalizado. Em particular, vamos estudar os efeitos das correlações entre os macroíons na determinação de parâmetros efetivos. Isso será feito através da inclusão de correlações não homogêneas no modelo de Jellium renormalizado. Consideraremos apenas suspensões coloidais carregadas com colóides esféricos na presença de sal monovalente.

O trabalho pode ser dividido em duas partes: nos capítulos 1 e 2 apresentamos sucintamente alguns dos conceitos fundamentais necessários ao estudo de suspensões coloidais. Nos capítulos 3 e 4, mostramos como a equação não linear de Poisson-Boltzmann pode ser usada para encontrar parâmetros efetivos do sistema.

No capítulo 1, mostramos brevemente as ferramentas básicas da teoria de líquidos simples, considerando sistemas de uma componente. Embora o enfoque seja geral, o caso particular de sistemas coloidais será contextualizado sempre que necessário. No capítulo 2, estudamos a equação de PB, mostrando como o potencial de Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek (DLVO) resulta da linearização dessa equação. A fim de ilustrar de forma clara a natureza de campo médio da equação de PB, vemos como ela surge no contexto de uma teoria de funcionais de densidade. No capítulo 3, estudamos os modelos de cela e Jellium renormalizado, ilustrando os métodos que cada um utiliza para encontrar cargas efetivas. Finalmente, no capítulo 4, onde se concentra a parte técnica do trabalho, usamos o conceito de renormalização auto consistente introduzida no modelo de Jellium renormalizado para estudar os efeitos de correlações inhomogêneas na carga efetiva. O algoritmo numérico usado para resolver as equações integrais de Ornstein-Zernike (OZ) é descrito no apêndice A.

Capítulo 2

Funções de correlação e equações integrais

2.1 Introdução

Em geral, a investigação teórica das propriedades estruturais de sistemas fluidos (em particular, sistemas carregados) é baseada na bem fundamentada teoria dos líquidos. Basicamente, essa teoria consiste em estabelecer relações que permitam determinar as funções de correlação desses fluidos complexos, uma vez conhecidas as interações entre seus vários constituintes.

Muitos são os motivos que justificam a importância do uso de funções de correlação no estudo de sistemas fluidos. De fato, essas funções permitem determinar não apenas propriedades estruturais mas também, como veremos, grandezas termodinâmicas de suma relevância, tais como pressão, compressibilidade e energia interna de interação. O principal motivo, porém, reside no fato de que as chamadas funções de correlação são acessíveis experimentalmente através de técnicas usuais de espalhamento, tais como interferometria de nêutrons, espalhamento de raios X, espalhamento de luz e, mais recentemente, microscopia de imagem, permitindo assim verificar de forma simples em laboratório a validade de modelos teóricos.

No caso particular de sistemas coloidais, caracterizados por forte assimetria em tamanho e massa, apenas as propriedades estruturais dos constituintes mesoscópicos (colóides) são

mensuráveis em laboratório. Isso sugere uma abordagem teórica na qual o sistema composto seja descrito apenas por meio de interações efetivas entre os colóides. Naturalmente, os constituintes microscópicos (microíons) apresentarão um papel fundamental nessas interações. Uma vez definidas essas interações efetivas, o sistema pode ser estudado usando-se o formalismo da teoria de líquidos de uma componente. Nesse capítulo, faremos uma breve descrição dos conceitos fundamentais dessa teoria¹, muitos dos quais serão amplamente utilizados ao longo do nosso trabalho.

2.2 Definições gerais

Consideremos um fluido clássico de uma componente constituído de N partículas confinadas em um volume V . A função de distribuição de ordem n , $\rho^{(n)}(\{\mathbf{r}^n\})$ proporcional à probabilidade de encontrar o sistema com n partículas na configuração de coordenadas $\{\mathbf{r}^n\} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$, independente das demais, é definida pela relação:

$$\rho^{(n)}(\{\mathbf{r}^n\}) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Z_N} \int e^{-\beta V_N(\{\mathbf{r}^N\})} d\{\mathbf{r}^{(N-n)}\}, \quad (2.1)$$

onde $d\{\mathbf{r}^{(N-n)}\} = d\mathbf{r}_{(n+1)} d\mathbf{r}_{(n+2)} \dots d\mathbf{r}_N$ é o diferencial no espaço de configuração das $N-n$ demais partículas, $V_N(\mathbf{r}_N)$ é o potencial de interação, $Z_N = \int e^{-\beta V_N(\{\mathbf{r}^N\})} d\{\mathbf{r}^N\}$ é a função de partição configuracional, e $\beta \equiv 1/k_B T$, sendo k_B a constante de Boltzmann. O fator de contagem $frac{N!}{(N-n)!}$ em (1.1) leva em conta as diferentes formas nas quais as n partículas são combinadas em um sistema de N partículas.

Segue dessa definição que as funções de distribuição obedecem à relação de normalização:

$$\int \rho^{(n)} d\{\mathbf{r}^n\} = \frac{N!}{(N-n)!}. \quad (2.2)$$

Da mesma forma, as funções de correlação são definidas a partir das funções de distribuição de ordem correspondente:

$$g^{(n)}(\{\mathbf{r}^n\}) = \frac{\rho^{(n)}(\{\mathbf{r}^n\})}{\prod_{j=1}^n \rho(\mathbf{r}_j)}, \quad (2.3)$$

¹As definições e resultados apresentados ao longo desse capítulo são baseados no ensemble canônico. Definições equivalentes baseadas no ensemble grande canônico podem ser encontradas em [14].

onde $\rho(\mathbf{r})$ é a função de distribuição de partícula única. Para fluidos homogêneos, onde não existe campo externo aplicado, essa função independe de \mathbf{r} , uma vez que todas as posições são equivalentes. Segue de (1.2) que para um fluido homogêneo $\rho(\mathbf{r}) = \rho = N/V$, de modo que:

$$g^{(n)}(\{\mathbf{r}^n\}) = \frac{\rho^{(n)}(\{\mathbf{r}^n\})}{\rho^n} \quad (2.4)$$

para fluidos homogêneos.

2.3 Função de correlação de pares

Embora tenhamos definido a função de correlação para uma ordem arbitrária n , seu cálculo é em geral inviável, de modo que na prática apenas funções de correlação de ordem mais baixa são consideradas. Sob certas condições, porém, essas funções de baixa ordem já são suficientes para investigar as propriedades estruturais e termodinâmicas relevantes do sistema. Veremos agora como extrair essas propriedades através da função de correlação de pares, $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$.

2.3.1 Energia interna de excesso

Consideremos um fluido de uma componente cujos constituintes interagem por meio de um potencial aditivo de pares, $V_n(\{\mathbf{r}^N\}) = \sum_{i < j} v(\mathbf{r}_{i,j})$, com $\mathbf{r}_{i,j} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. Embora essa hipótese seja apenas uma idealização de um potencial real (que, em geral, deve conter termos de interação não aditivos entre três ou mais partículas), podemos sempre representar a interação entre os constituintes através de um potencial *efetivo* que apresente esse formato. A *energia interna de excesso*, que corresponde à energia média de interação entre as partículas, é dada por:

$$\begin{aligned} U^{ex} &= \frac{1}{Z_N} \int e^{-\beta V_N(\{\mathbf{r}^N\})} \left(\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(\mathbf{r}_{i,j}) \right) d\{\mathbf{r}^N\} \\ &= \frac{N(N-1)}{2Z_N} \int v(\mathbf{r}_{1,2}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \int e^{-\beta V_N(\{\mathbf{r}^N\})} d\{\mathbf{r}^{(N-2)}\}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Usando a definição (1.3) para a função de correlação de pares ($n = 2$), podemos escrever:

$$U^{ex} = \frac{1}{2} \int v(\mathbf{r}_{1,2}) \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.6)$$

Para sistemas homogêneos, a função de pares depende apenas da diferença $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, de modo que essa expressão assume a forma mais simples:

$$U^{ex} = \frac{\rho^2}{2} \int g(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.7)$$

onde $\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_{1,2}$. Assim, uma vez determinada a função de correlação do sistema homogêneo, sua energia interna é facilmente obtida somando-se à (1.7) a contribuição entrópica $3Nk_B T/2$ devida à energia de mobilidade das partículas. Essa relação permite então verificar a precisão de um modelo teórico comparando a energia interna resultante com aquela obtida através de simulações de dinâmica molecular, por exemplo.

2.3.2 Pressão de virial e compressibilidade

Outra relação útil entre a função de correlação de pares e quantidades termodinâmicas resulta diretamente da equação de virial para a pressão do sistema:

$$PV = Nk_B T - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_j(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{r}_j \right\rangle, \quad (2.8)$$

onde $\mathbf{F}_j(\mathbf{r}_j)$ é a força total aplicada sobre a partícula j . O primeiro termo do lado direito dessa expressão corresponde à pressão de gás ideal, devida à energia cinética das partículas, ao passo que o segundo termo representa a pressão decorrente das interações entre partículas e da presença de um possível campo externo.

Para um fluido homogêneo, a força resulta apenas de interações entre as partículas:

$$\mathbf{F}_j(\mathbf{r}_j) = -\nabla_j \left(\sum_{\substack{i < j \\ i \neq j}} v(\mathbf{r}_{i,j}) \right) = -\sum_{\substack{i \\ i \neq j}} \nabla_i v(\mathbf{r}_{i,j}). \quad (2.9)$$

Assim, podemos escrever o termo de interação em (1.8) como:

$$\left\langle \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_j(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{r}_j \right\rangle = -\frac{1}{Z_N} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \int e^{-\beta \sum_{i < j} v(\mathbf{r}_{i,j})} \nabla_i v(\mathbf{r}_{i,j}) \cdot \mathbf{r}_j d\{\mathbf{r}^N\}, \quad (2.10)$$

ou ainda:

$$\left\langle \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_j(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{r}_j \right\rangle = -\frac{N(N-1)}{Z_N} \int \nabla_1 v(\mathbf{r}_{1,2}) \cdot \mathbf{r}_1 \int e^{-\beta V_N(\{\mathbf{r}^N\})} d\{\mathbf{r}^{(N-2)}\}. \quad (2.11)$$

Usando as definições (1.1) e (1.4) para um fluido homogêneo na expressão acima, e o fato de que $\nabla_1 v(\mathbf{r}_{1,2}) = -\nabla_2 v(\mathbf{r}_{1,2})$, e $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g^{(2)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$, podemos reescrever essa igualdade da seguinte forma:

$$\left\langle \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_j(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{r}_j \right\rangle = -\frac{\rho^2}{2} \int g^{(2)}(\mathbf{r}_{1,2}) \nabla_{1,2} v(\mathbf{r}_{1,2}) \cdot \mathbf{r}_{1,2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.12)$$

Definindo ainda $\mathbf{r}_{1,2} \equiv \mathbf{r}$, resulta:

$$\left\langle \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_j(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{r}_j \right\rangle = -\frac{\rho^2 V}{2} \int g(\mathbf{r}) \nabla v(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{r} d\mathbf{r}. \quad (2.13)$$

Inserindo agora essa igualdade na expressão para a pressão de virial (1.8) e supondo que o fluido é isotrópico, obtemos finalmente:

$$P = \rho k_B T - \frac{2\pi\rho^2}{3} \int r^3 \left(\frac{dv}{dr} \right) g(r) dr. \quad (2.14)$$

Vemos daí como a pressão do sistema pode ser determinada uma vez conhecidas a função de correlação e o potencial de pares que caracterizam o fluido. Essa relação permite também determinar de forma direta a compressibilidade isotérmica através da relação:

$$\chi_T^{-1} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad (2.15)$$

Outra relação entre a função de correlação de pares e a compressibilidade do sistema segue da relação entre a compressibilidade e a as flutuações no número de partículas N . De fato, a função de correlação, definida através da função de distribuição no ensemble grande canônico, pode também ser relacionada a essas flutuações. A partir dessas relações, é possível estabelecer a seguinte igualdade [14]:

$$\chi_T = \frac{\beta}{\rho} \left(1 + \rho \int (g(\mathbf{r}) - 1) d\mathbf{r} \right). \quad (2.16)$$

É importante observar que a compressibilidade resultante das flutuações, (1.16), é de caráter mais geral que a compressibilidade de virial, obtida por meio das expressões (1.14) e (1.15). Em particular, quando o potencial de interação $v(\mathbf{r})$ depende do estado termodinâmico do sistema, a compressibilidade de virial deixa de coincidir com a compressibilidade real do sistema [8, 15], embora a relação (1.16) continue válida. Como veremos, a descrição de sistemas coloidais se dá, em geral, por meio da integração dos graus de liberdade dos microíons. Esse procedimento conduz a um potencial efetivo de interação entre os macroíons,

que passam a ser analisados como formando um fluido de uma componente. O potencial efetivo assim obtido depende do particular estado termodinâmico do sistema, o que invalida o uso direto de (1.14) para determinar a pressão do sistema.

2.3.3 O potencial de força média

Consideremos agora um fluido cujas partículas interagem por meio de um potencial $V_N(\mathbf{r}^N)$ (não necessariamente aditivo de pares), estando fixas duas partículas 1 e 2 nas posições \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 , respectivamente, as demais movendo-se livremente. Nessa configuração, a força média que atua na partícula 1 devido à interação com as demais $(N - 2)$ partículas restantes é descrita pela relação:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{F}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle &= - \frac{\int \nabla_1 V_N(\{\mathbf{r}^N\}) e^{-\beta V_N(\{\mathbf{r}^N\})} d\{\mathbf{r}^{(N-2)}\}}{\int e^{-\beta V_N(\{\mathbf{r}^N\})} d\{\mathbf{r}^{(N-2)}\}} \\ &= -\frac{1}{\beta} \nabla_1 \log \left(\int e^{-\beta V_N(\{\mathbf{r}^N\})} d\{\mathbf{r}^{(N-2)}\} \right) \\ &= -\frac{1}{\beta} \nabla_1 \log \left[\frac{N(N-1) \int e^{-\beta V_N(\{\mathbf{r}^N\})} d\{\mathbf{r}^{(N-2)}\}}{Z_N} \right] \end{aligned} \quad (2.17)$$

Para um fluido homogêneo, podemos usar a igualdade (1.4) na expressão acima, resultando então:

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{1}{\beta} \nabla \log(g(\mathbf{r})). \quad (2.18)$$

Resulta daí que o potencial de força média, $W(\mathbf{r})$, definido pela relação $\langle \mathbf{F}(\mathbf{r}) \rangle = -\nabla W(\mathbf{r})$ relaciona-se com a função de correlação através da seguinte expressão:

$$W(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\beta} \log(g(\mathbf{r})). \quad (2.19)$$

Segue então que a função de correlação para um fluido homogêneo pode ser escrita como:

$$g(\mathbf{r}) = e^{-\beta W(\mathbf{r})}. \quad (2.20)$$

Essa relação mostra que a função de correlação pode ser representada por um fator de Boltzmann, onde a energia é então substituída pelo potencial de força média. Muitas vezes, a expressão (1.20) é usada para se obter a função de correlação através de um potencial de

força média definido *a priori*. Para sistemas diluídos, freqüentemente é feita a aproximação $W(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r})$, onde $v(\mathbf{r})$ é o potencial de interação entre pares de partículas. Em sistemas carregados essa aproximação consiste em tomar $W(r) = e\varphi(\mathbf{r})$, onde e é a carga elementar e $\varphi(\mathbf{r})$ o potencial eletrostático. Essa relação, juntamente com a equação de Poisson, que relaciona o potencial eletrostático com a densidade de partículas, produz a chamada equação de Poisson-Boltzmann, a qual permite determinar o potencial eletrostático médio.

2.3.4 O fator de estrutura

Embora não sejam diretamente mensuráveis em laboratório, as funções de correlação podem ser inferidas experimentalmente através de processos de espalhamento. A idéia básica desses processos é obter informações acerca de propriedades estruturais de uma dada amostra através do padrão de espalhamento gerado pela incidência de um feixe (de partículas ou ondas) que interage com a amostra. A conexão entre as grandezas resultantes dessas medidas e a função de correlação se dá através do *fator de estrutura* $S(\mathbf{k})$. De fato, a quantidade física acessível à medição nesses experimentos é a seção de choque diferencial média, $\left\langle \frac{d\sigma(\mathbf{k})}{d\Omega} \right\rangle$. Para espalhamentos elásticos, essa quantidade pode ser expressa como:

$$\left\langle \frac{d\sigma(\mathbf{k})}{d\Omega} \right\rangle = Nb^2 S(\mathbf{k}), \quad (2.21)$$

onde b é um parâmetro relacionado às propriedades da amostra. O fator de estrutura é definido pela relação:

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle. \quad (2.22)$$

Considerando uma interação de pares aditiva, podemos reescrever essa relação como:

$$NS(\mathbf{k}) = N + \frac{N(N-1)}{Z_N} \int e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \int e^{V_N(\{\mathbf{r}^{(N)}\})} d\{\mathbf{r}^{(N-2)}\}. \quad (2.23)$$

O primeiro termo do lado esquerdo refere-se às contribuições do somatório resultantes de $i = j$, ao passo que o segundo termo resulta das demais contribuições. Usando agora a definição da função de correlação de pares para um fluido homogêneo, podemos reescrever o fator de estrutura como:

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \int e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.24)$$

de onde resulta que o fator de estrutura e a função de correlação são relacionados por meio de uma transformada de Fourier. Assim, uma vez obtido experimentalmente o fator de estrutura $S(\mathbf{k})$, a função de correlação correspondente é obtida diretamente tomando-se a transformada inversa de (1.24):

$$\rho g(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int (S(\mathbf{k}) - 1) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (2.25)$$

Em geral, o fator de estrutura é determinado através da intensidade média de espalhamento usando a relação (1.21), juntamente com uma interpolação dos dados medidos. Então, esses dados são transformados numericamente de acordo com a expressão acima, a fim de se obter a função de correlação de pares do sistema.

Cabe lembrar que no caso de suspensões coloidais, embora o sistema seja composto por mais de uma componente, o espalhamento ocorre predominantemente devido às interações entre o feixe incidente e os macroíons que compõe a amostra. Como consequência, a $g(\mathbf{r})$ obtida através de (1.25) reflete apenas as correlações entre os colóides. Como veremos, essas correlações são suficientes para definir o potencial de pares efetivo entre os colóides, permitindo assim uma comparação explícita entre os valores experimentais desses parâmetros e aqueles obtidos por modelos teóricos de interações efetivas.

2.4 A equação de Ornstein-Zernike

Tendo feito uma descrição geral das relações entre a função de correlação e propriedades macroscópicas do sistema, bem como do método utilizado para obtê-la experimentalmente, vamos agora ver de que maneira podemos calcular a $g(\mathbf{r})$ através do potencial de interação de fluido de uma componente. A base para se obter a função de correlação de um fluido, dado um potencial que define as interações entre as partículas consiste em resolver a equação de Ornstein-Zernike (OZ), definida pela relação:

$$h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \int \rho(\mathbf{r}_3) c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) h(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_3, \quad (2.26)$$

onde $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1$ é a chamada função de correlação total, e $c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ é a função de correlação direta. A função de correlação total mede a correlação entre as partículas devida não apenas à interação mútua entre elas, mas também às interações de cada uma

delas com as demais. A correlação resultante da interação mútua é medida pela função de correlação total, estando essas duas grandezas relacionadas pela equação de OZ. Para sistemas homogêneos e isotrópicos, essa relação pode ser reescrita na forma:

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)h(r')d\mathbf{r}', \quad (2.27)$$

onde $\mathbf{r} \equiv (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$, e $\mathbf{r}' \equiv (\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2)$. O termo convolutivo dessa expressão faz com que ela apresente uma forma mais simples no espaço recíproco. Sendo $H(k)$ e $C(k)$ as transformadas de Fourier de $h(r)$ e $c(r)$, respectivamente, temos:

$$H(k) = \frac{C(k)}{1 - \rho C(k)}. \quad (2.28)$$

Uma vez conhecida a função de correlação direta, podemos usar (1.27) ou (1.28) para determinar assim a função de correlação do sistema $g(r) = h(r) + 1$. A princípio, porém, nenhuma dessas funções é conhecida *a priori*, de forma que uma segunda relação é necessária a fim de se obter uma solução da equação de OZ. Essa segunda relação entre $c(r)$ e $h(r)$ é chamada relação de clausura. Veremos agora algumas das relações de clausura mais utilizadas no estudo de sistemas fluidos.

2.5 Relações de clausura para a equação de Ornstein-Zernike

Geralmente, as relações de clausura resultam de aproximações nas funções de correlação (total ou direta) ou nos funcionais delas derivados. Essas aproximações são realizadas por meio de expansões diagramáticas ou expansões de funcionais em séries de Taylor. A mais simples delas, conhecida como *mean spherical approximation* (MSA), consiste em aproximar a função de correlação direta pelo potencial de interação de pares:

$$c(\mathbf{r}) = -\beta v(\mathbf{r}). \quad (2.29)$$

Em sistemas carregados, essa aproximação é equivalente a chamada aproximação de Debye-Hückel, tornando-se exata no limite de diluição infinita [8]. Embora simples, ela apresenta a vantagem de poder ser tratada analiticamente para esse tipo de sistema [16]. Uma classe mais ampla de relações de clausura segue de um estudo de expansão digramática das funções

de correlação. De fato, esse estudo permite estabelecer a seguinte relação *exata* entre as funções de correlação [14]:

$$h(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) + \log(h(\mathbf{r}) + 1) + \beta v(\mathbf{r}) - d(\mathbf{r}), \quad (2.30)$$

onde $d(\mathbf{r})$ é a soma de todos os chamados *bridge diagrams*, caracterizados pela ausência de círculos nodais. Essa é a forma mais geral das relações de clausura. Outras relações podem ser obtidas a partir dela e diferem, em geral, pela aproximação usada para representar $d(\mathbf{r})$, cuja forma exata não é conhecida para grande maioria de sistemas. Uma das aproximações mais usadas consiste em tomar $d(\mathbf{r}) = 0$ em (1.30), da onde resulta a famosa relação *hypernetted-chain* (HNC):

$$h(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) + \log(h(\mathbf{r}) + 1) + \beta v(\mathbf{r}). \quad (2.31)$$

Linearizando o fator $\log(h(\mathbf{r}) + 1)$ nessa expressão, vemos que a relação MSA surge como um caso particular de HNC.

Outra relação usada com frequência é a chamada relação de Percus-Yevick (PY), dada por:

$$c(\mathbf{r}) = \left(1 - e^{\beta v(\mathbf{r})}\right) (h(\mathbf{r}) + 1). \quad (2.32)$$

Tanto HNC quanto PY podem ser derivadas através da expansão diagramática de funcionais da densidade. Essas expansões são baseadas na idéia de que o fluido homogêneo de N partículas pode ser considerado como sendo um fluido inhomogêneo de $N - 1$ partículas sujeitas a um “campo externo” $\phi(\mathbf{r})$ gerado pela interação dessas partículas com uma partícula fixa em uma dada posição \mathbf{r}' , ou seja, $\phi(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Dessa idéia é derivada a relação de Percus, $\rho(\mathbf{r}) = \rho g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, onde $\rho(\mathbf{r})$ é a função de distribuição de partícula única do fluido inhomogêneo, e $g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ a função de correlação do fluido homogêneo associado [14].

O fato de que as relações HNC e PY são derivadas de aproximações pode levar a inconsistências quando as funções de correlação obtidas através dessas relações são usadas para estudar propriedades termodinâmicas do sistema. Em particular, a compressibilidade de virial obtida a partir das relações (1.14) e (1.15) não coincide, em geral, com a compressibilidade resultante de flutuações, (1.16). A fim de corrigir essa inconsistência, Roger e Young (RY) elaboraram uma relação de clausura intermediária entre PY e HNC [17]:

$$h(\mathbf{r}) = e^{-\beta v(\mathbf{r})} \left(1 + \frac{e^{(h(\mathbf{r}) - c(\mathbf{r}))f(r, \alpha)} - 1}{f(r, \alpha)}\right) - 1, \quad (2.33)$$

onde $f(r, \alpha) \equiv 1 - e^{\alpha r}$. Para $\alpha = 0$, essa expressão coincide com PY, ao passo que para $\alpha] \gg 1$ ela recai na relação HNC. O parâmetro α é então determinado de forma a satisfazer a condição de que a compressibilidade obtida através do método das flutuações (1.16) seja igual a compressibilidade resultante do cálculo de virial (1.14).

As relações de clausura vistas aqui (MSA, PY, HNC e RY) são derivadas de aproximações distintas. Qual delas se adapta melhor ao estudo de um determinado sistema depende, em geral, da forma do potencial que define as interações nesse sistema. Tanto HNC quanto PY funcionam bem, por exemplo, quanto o potencial de interação é puramente repulsivo. Outras relações podem ainda ser obtidas através de modificações dessas, a fim de melhor se adaptar ao sistema considerado. É o caso da *reference hypernetted-chain* (RHNC), (obtida somando-se à (1.31) um termo de *bridge diagram* $d(\mathbf{r})$ de um sistema de referência), da *rescaled mean spherical approximation* (RMSA), que resulta da MSA através de uma reescala no tamanho do sistema, bem como das *self-consistent Ornstein-Zernike approach* (SCOZA), elaboradas de maneira a satisfazer certas condições de auto consistência termodinâmica.

As relações de clausura, em conjunto com a equação de OZ, constituem o que nesse contexto é denominado *equações integrais*. Essas equações são resolvidas, em geral, numericamente, e permitem determinar a função de correlação de pares. Uma vez determinada essa, várias propriedades do sistema podem ser estudadas por meio das relações vistas nas seções anteriores. No apêndice A, fazemos uma breve descrição do algoritmo utilizado em nosso trabalho para resolver as equações integrais numericamente.

Capítulo 3

A equação de Poisson-Boltzmann

3.1 Introdução

No capítulo anterior, vimos as ferramentas básicas que permitem estudar propriedades de sistemas fluidos (em particular, suspensões coloidais) através da solução da equação de OZ para sistemas de uma componente. Esse estudo requer, como vimos, o conhecimento de um potencial de interação efetivo entre os macroíons, que não é conhecido *a priori*. A dificuldade em se determinar tal potencial é devida ao papel intermediário das interações entre macroíons e contraíons, em particular das correlações espaciais entre esses componentes, dificultada pela imensa assimetria entre os mesmos. Essa dificuldade é amenizada pela análise do sistema através de uma outra abordagem, largamente utilizada no estudo de fluidos carregados em geral: a equação de Poisson-Boltzmann (PB). Essa equação permite estabelecer uma conexão entre a densidade de microíons e o caráter eletrostático das interações através da hipótese de que a distribuição desses microíons na suspensão é governada pelo fator de Boltzmann $e^{-\beta e\psi(\mathbf{r})}$, onde $\psi(\mathbf{r})$ é o potencial eletrostático médio. Aplicando a condição de que esse potencial deve obedecer a equação de Poisson, resulta então a equação não linear Poisson-Boltzmann.

Em alguns modelos, o potencial eletrostático resultante da equação de PB permite determinar, além da densidade de microíons, propriedades termodinâmicas (como a pressão osmótica), e de transporte. Em geral, parâmetros efetivos podem ser definidos com base na solução da equação de PB linearizada. Esses parâmetros apresentam um papel fundamental

no entendimento das interações entre os colóides. De fato, o potencial de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) pode ser deduzido diretamente da solução analítica da equação de PB linearizada no limite de diluição infinita, onde um colóide é cercado por uma nuvem de microíons.

Além de fornecer grandezas fundamentais, a teoria de PB permite compreender muitas propriedades relacionadas ao comportamento físico do sistema, como a blindagem eletrostática e o acúmulo de contraíons próximo à superfície dos colóides. O requerimento de que a suspensão deve ser eletricamente neutra, necessária para que o limite termodinâmico possa ser estabelecido nesses sistemas, é introduzido nessa teoria como uma simples condição de contorno da equação de PB. Outras hipóteses acerca da natureza do sistema podem também ser impostas como outra condição de contorno, o que facilita a análise de diferentes sistemas. Em geral, essa segunda condição é utilizada para fixar alguma grandeza física, como a carga dos colóides, o potencial na superfície dos mesmos, ou o potencial na borda da suspensão. Além disso, a aplicação dessa teoria no estudo de suspensões coloidais permite estudar diferentes tipos de geometria dos macroíons, o que é muito útil em aplicações práticas.

A principal limitação da teoria de PB, quando aplicada a suspensões coloidais com contraíons monovalentes, está no fato de que ela pressupõe um conhecimento prévio das correlações entre os macroíons. Assim, vários modelos têm sido elaborados para levar em conta, de alguma maneira, o efeito de diferentes correlações entre os colóides na equação de PB. Duas delas serão discutidas no próximo capítulo (modelo de cela e Jellium renormalizado), bem como os parâmetros efetivos delas derivados. No capítulo 4, apresentamos nosso modelo para estabelecer tais correlações, bem como os resultados dele provenientes.

Veremos agora como a equação de Poisson-Boltzmann surge naturalmente no contexto de um processo de *coarse graining* dos graus de liberdade dos microíons (ressaltando as hipóteses assumidas nesse contexto), e estudaremos algumas de suas principais propriedades.

3.2 Teoria de funcionais de densidade

Um passo fundamental para entender a forma como os macroíons interagem em uma suspensão coloidal consiste em eliminar de alguma forma os graus de liberdade dos microíons. Isso faz com que o sistema, descrito por interações complexas entre partículas assimétricas,

seja mapeado em um sistema de uma componente interagindo por meio de um potencial efetivo. Várias são as formas de se realizar esse processo de eliminação. Algumas delas são obtidas diretamente da equação de OZ para o sistema composto [8, 18, 19], outras em processos iterativos com uso de equações integrais [20], e outras ainda usando-se mecânica estatística clássica [21]. Usaremos aqui uma teoria variacional, amplamente utilizada na análise de sistemas de muitos corpos, chamada *teoria de funcionais de densidade* [22]. Recentemente, essa teoria vem sendo empregada com sucesso no estudo de suspensões coloidais [23, 24], especialmente em modelos de cela [25, 26]. Faremos agora um esboço sucinto das idéias essenciais nas quais essa teoria se baseia.

Basicamente, a teoria de funcionais de densidade estabelece que à distribuição de equilíbrio de um fluido inhomogêneo está associado o perfil de densidade $\rho(\mathbf{r})$ que minimiza o funcional $\Omega_\phi[n(\mathbf{r})]$, definido pela relação [14, 22, 27]:

$$\Omega_\phi[n(\mathbf{r})] = \mathcal{F}[n(\mathbf{r})] + \int (\phi(\mathbf{r}) - \mu) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.1)$$

onde $\phi(\mathbf{r})$ é o potencial externo que produz a inhomogeneidade, μ é o potencial químico e $\mathcal{F}[n(\mathbf{r})]$ é um funcional da densidade, a princípio desconhecido. O fato de que a função de distribuição $\rho(\mathbf{r})$ é um mínimo do funcional $\Omega_\phi[n(\mathbf{r})]$ assim definido implica que, no equilíbrio, a relação:

$$\left. \frac{\delta \Omega_\phi[n(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{n(\mathbf{r})=\rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (3.2)$$

deve ser satisfeita. A conexão com a termodinâmica ocorre nessa circunstância, quando então o funcional resultante coincide com o grande potencial do sistema:

$$\Omega_\phi[\rho(\mathbf{r})] = -k_B T \log \Xi = \Omega. \quad (3.3)$$

Essa relação permite identificar o funcional $\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})]$ com a energia livre de Helmholtz intrínseca do sistema. De fato, ela permite reescrever (2.1) na situação de equilíbrio como:

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \Omega + \mu N = A, \quad (3.4)$$

onde A é a energia livre total. Uma vez que o segundo termo do lado esquerdo de (2.4) pode ser interpretado como sendo a energia livre devida à interação das partículas com o campo externo $\phi(\mathbf{r})$, segue que o funcional $\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})]$ deve corresponder à energia livre resultante das interações entre essas partículas.

Assim, para determinarmos a distribuição de partículas $\rho(\mathbf{r})$ na presença de um campo externo $\phi(\mathbf{r})$, devemos encontrar uma expressão para $\mathcal{F}[n(\mathbf{r})]$, substituí-la em (2.1) e usarmos a condição de equilíbrio (2.2). Conhecida a distribuição de equilíbrio, a energia livre pode então ser determinada através de (2.4).

O problema então se resume a determinar a forma geral para o funcional de densidade que representa a energia livre intrínseca do sistema (que independe do campo externo aplicado). Infelizmente, a forma exata do funcional $\mathcal{F}[n(\mathbf{r})]$ não é, em geral, conhecida *a priori*, de modo que ele deve ser obtido por meio de aproximações. A validade dos resultados obtidos através dessa teoria passa então a depender essencialmente da natureza das aproximações realizadas na construção do funcional $\mathcal{F}[n(\mathbf{r})]$. O importante papel desempenhado pelas correlações na descrição de propriedades fundamentais das interações constitui uma das maiores dificuldades na definição correta desse funcional. Muitas das aproximações usualmente utilizadas para $\mathcal{F}[n(\mathbf{r})]$ são realizadas por meio de perturbações em um funcional de um sistema homogêneo associado [22]. Veremos agora como a teoria de funcionais de densidade se aplica ao caso de suspensões coloidais carregadas.

3.2.1 Aplicação em suspensões coloidais

Consideremos uma suspensão coloidal composta de N colóides esféricos de carga $-Z_{bare}$ e raio a na presença de microíons (representados como cargas puntiformes), imersos em um meio contínuo de constante dielétrica ϵ . Esse meio é caracterizado pelo comprimento de Bjerrum, $\ell_b = e^2/(\epsilon k_B T)$, que mede o alcance das interações eletrostáticas, quando comparada à energia térmica na suspensão. Os microíons são compostos de contraíons liberados através de dissociação, e de íons provenientes de uma possível adição de sal monovalente. Nesse último caso, a vizinhança que cerca o sistema é constituída de uma membrana semi-permeável, que permite a passagem de microíons mas impede o fluxo de macroíons através dela. O sistema é então descrito por meio de um ensemble semi-grande canônico, onde o número de colóides N é fixo, e a concentração média de partículas de sal (ou, equivalentemente, a concentração de coíons) na suspensão é definida fixando-se o potencial químico μ que estabelece o equilíbrio osmótico entre a solução e o reservatório de sal [8, 10, 11].

A aplicação da teoria de funcionais de densidade para descrever esse sistema é baseada na

idéia de considerar o sistema como sendo composto de microíons que se movem na presença de um campo externo, sendo esse campo gerado pela distribuição *fixa* de cargas dos colóides. Assim, a interação dos macroíons com os microíons é representada nessa teoria através de um campo externo $\phi(\mathbf{r})$ que atua sobre o fluido inhomogêneo composto dos microíons da solução. Como veremos, esse procedimento permite estabelecer uma interação *efetiva* entre os colóides para uma distribuição fixa dos mesmos, mapeando assim o sistema de duas componentes assimétricas em um sistema de uma componente.

Feitas essas hipóteses, podemos considerar o sistema inhomogêneo composto de partículas pontuais na presença de um campo externo $\phi(\mathbf{r})$ (que representa o papel do campo eletrostático produzido pelos colóides). O funcional $\mathcal{F}[n_+(\mathbf{r}), n_-(\mathbf{r})]$ é construído de acordo com suas diferentes contribuições:

A contribuição entrópica de gás ideal, $\mathcal{F}_{id}[n_+, n_-]$, devida à mobilidade das partículas:

$$\mathcal{F}[n_+, n_-] = \sum_{\alpha=+,-} k_B T \int n_\alpha(\mathbf{r}) (\log(\Lambda^3 n_\alpha(\mathbf{r})) - 1) d\mathbf{r}, \quad (3.5)$$

onde $\Lambda = h/(2\pi m k_B T)^{1/2}$ é o comprimento de onda térmico dos microíons, resultante da integração dos graus de liberdade de momentum dessas partículas.

O segundo termo corresponde à energia livre resultante das interações de natureza eletrostática entre os microíons, $\mathcal{F}_{el}[n_+, n_-]$, e tem a forma:

$$\mathcal{F}[n_+, n_-] = \frac{e^2}{2} \int \frac{[n_+(\mathbf{r}) - n_-(\mathbf{r}')][n_+(\mathbf{r}) - n_-(\mathbf{r}')] d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}{\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (3.6)$$

onde e é a carga elementar.

O termo acima é um termo de campo médio, pois não leva em conta o efeito das correlações nas interações entre os microíons. Assim, o funcional \mathcal{F} deve conter ainda um termo de correlação, a princípio desconhecido. Esse termo pode ser construído através de modelos de aproximação, tais como os *Local Density Approximations* (LDAs) e os *Weighted Density Approximations* (WDAs). Uma análise sobre a contribuição das correlações produzidas por essas aproximações pode ser encontrada em [10]. Aqui, desprezaremos correlações entre os microíons, tomando $\mathcal{F}_{corr} = 0$. Esse procedimento é perfeitamente justificável no caso aqui considerado onde os microíons são monovalentes ($\alpha = \pm 1$), e portanto as correlações entre eles podem ser desconsideradas.

Usando a definição (2.1) com o funcional \mathcal{F} obtido pelas aproximações acima, resulta a expressão:

$$\begin{aligned} \Omega[n_+, n_-] = & \sum_{\alpha=+,-} k_B T \int n_\alpha(\mathbf{r}) (\log(\Lambda^3 n_\alpha(\mathbf{r})) - 1) d\mathbf{r} \\ & + \frac{e^2}{2} \int \frac{[n_+(\mathbf{r}) - n_-(\mathbf{r}')][n_+(\mathbf{r}') - n_-(\mathbf{r})]}{\epsilon|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ & + e \int (n_+(\mathbf{r}) - n_-(\mathbf{r})) \phi(\mathbf{r}) - \int (n_+(\mathbf{r}) \mu_+ + n_-(\mathbf{r}) \mu_-) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Aplicando agora a condição de Euler-Lagrange que define a condição de minimização (2.2) para as distribuições de microíons $\rho_+(\mathbf{r})$ e $\rho_-(\mathbf{r})$, resulta:

$$k_B T \log(\Lambda^3 \rho_\pm(\mathbf{r})) = \mu_\pm \mp e^2 \int \frac{(\rho_+(\mathbf{r}') - \rho_-(\mathbf{r}'))}{\epsilon|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \mp e\phi(\mathbf{r}). \quad (3.8)$$

Se supormos agora que o “campo externo” $\phi(\mathbf{r})$ produzido pelos macroíons é devido *apenas* às interações eletrostáticas geradas por uma distribuição fixa desses macroíons, podemos representar esse campo por meio da seguinte expressão:

$$\phi(\mathbf{r}) = -Z_{bare} e \int \frac{\rho_c(\mathbf{r}')}{\epsilon|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (3.9)$$

onde $\rho_c(\mathbf{r})$ é a densidade de colóides na suspensão, e Z_{bare} sua valência. Na prática, esse campo deveria reproduzir o efeito de outras interações, entre elas a interação de *caroço duro*, resultante do tamanho não nulo associado aos macroíons. O efeito correspondente seria a presença de uma região de exclusão, restringindo a mobilidade dos microíons. Uma vez que essa interação não é considerada, segue que os colóides são também representados como partículas pontuais nesse nível de aproximação [24].

Usando (2.9) podemos reescrever as (2.8) como:

$$k_B T \log(\Lambda^3 \rho_\pm(\mathbf{r})) = \mu_\pm \mp e\psi(\mathbf{r}), \quad (3.10)$$

onde $\psi(\mathbf{r})$ é o potencial eletrostático total produzido pelos perfis de densidade dos microíons e pela distribuição de carga dos colóides:

$$\psi(\mathbf{r}) = e \int \frac{[\rho_+(\mathbf{r}') - \rho_-(\mathbf{r}') - Z_{bare} \rho_c(\mathbf{r}')] }{\epsilon|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.11)$$

Tomando agora o Laplaciano em ambos os lados dessa expressão, e fazendo uso da relação $\nabla^2 (1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ obtemos a equação de Poisson para o potencial $\psi(\mathbf{r})$:

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi e}{\epsilon} (\rho_+(\mathbf{r}) - \rho_-(\mathbf{r}) - Z_{bare} \rho_c(\mathbf{r})) \quad (3.12)$$

Embora a distribuição de colóides não seja conhecida a princípio, a relação (2.10) permite expressar as distribuições de microíons como funções do potencial eletrostático:

$$\rho_{\pm} = c_{\pm} e^{\mp \beta e \psi(\mathbf{r})} \quad (3.13)$$

onde $\beta = 1/k_B T$ é o inverso da energia térmica, e $c_{\pm} = e^{\beta \mu_{\pm}} / \Lambda^3$ é a concentração de sal no reservatório (no qual as partículas, por hipótese, estão uniformemente distribuídas). Substituindo essa expressão em (2.12) resulta a *equação não linear de Poisson-Boltzmann*:

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = \frac{4\pi e}{\epsilon} \left(c_- e^{\beta e \psi(\mathbf{r})} - c_+ e^{-\beta e \psi(\mathbf{r})} + Z_{bare} \rho_c(\mathbf{r}) \right). \quad (3.14)$$

Dada uma distribuição $\rho_c(\mathbf{r})$, essa equação pode ser usada, juntamente com a condição de eletroneutralidade, para encontrar o potencial eletrostático, por meio do qual é possível determinar as distribuições de contraíons usando as expressões (2.13). Uma vez obtidas essas distribuições, a energia livre pode também ser calculada usando-se (2.4). De fato, a energia livre resultante desse processo é a energia livre relativa a uma distribuição *fixa* de colóides $\rho_c(\mathbf{r})$:

$$\rho_c(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (3.15)$$

e depende portanto da particular configuração $\{\mathbf{r}^N\}$ dos macroíons. A energia livre total do sistema composto é então obtida dessa a partir da integração sobre os graus de liberdade dos colóides. Isso ilustra o caráter *coarse graining* do procedimento: a eliminação dos graus de liberdade dos microíons, resultando em interações efetivas entre os N colóides. Uma maneira equivalente de se obter esse resultado envolve a definição de um potencial de força média para uma distribuição fixa dos colóides, obtida pela integração explícita sobre o espaço de configuração dos microíons [8, 21, 24].

A equação de PB, obtida aqui no contexto da teoria de funcionais, pode ainda ser reproduzida de uma forma mais direta se considerarmos simplesmente que a distribuição de microíons na suspensão segue uma distribuição de Boltzmann, $\rho_{\pm} = n_{\pm} e^{\mp \beta e \psi(\mathbf{r})}$, onde o fator n_{\pm} resulta do equilíbrio osmótico entre a suspensão e o reservatório. O método aqui utilizado permite porém ilustrar de forma mais clara o caráter de campo médio dessa aproximação, que decorre de considerarmos nulo o termo de correlação entre os microíons.

Para suspensões deionizadas, $\rho_- = 0$, de modo que a equação de PB assume a forma:

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi e}{\epsilon} \left(c_+ e^{-\beta e \psi(\mathbf{r})} - Z_{bare} \rho_c(\mathbf{r}) \right). \quad (3.16)$$

Devido à sua não linearidade, a equação de PB não admite solução analítica, exceto em geometrias e dimensões muito particulares. Assim, existem duas maneiras distintas de se estudar o comportamento do sistema através dessa equação, dadas condições de contorno adequadas. A primeira delas consiste em encontrar soluções através de um tratamento numérico. A outra consiste em procurar informações relevantes, sobretudo de comportamentos assintóticos, por meio da linearização do fator de Boltzmann que define a distribuição de microíons. Esse último procedimento requer, como veremos, a definição de parâmetros efetivos que reproduzam de alguma forma os efeitos da não linearidade.

3.2.2 O potencial de pares de DLVO

Rigorosamente, a densidade de macroíons $\rho_c(\mathbf{r})$ deve ter a forma (2.15), onde então a configuração de macroíons na suspensão é definida *a priori* [11, 23, 24]. Isso imprime à equação de Poisson-Boltzmann um caráter multi-central, de modo que até mesmo um tratamento numérico torna-se uma tarefa complexa [28, 29]. Contudo, um resultado analítico para uma configuração fixa de macroíons pode ser obtido através da equação de PB linearizada:

$$(\nabla^2 - \kappa_{res}^2) \psi(\mathbf{r}) = \frac{4\pi e}{\epsilon} Z_{bare} \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (3.17)$$

onde $\kappa_{res} = \sqrt{4\pi\ell_b(c_+ + c_-)}$ é o inverso do comprimento de Debye (que mede o alcance das interações blindadas) do reservatório de sal, e ℓ_b o comprimento de Bjerrum na suspensão. A linearização é realizada no entorno do potencial do reservatório, que foi arbitrariamente tomado como nulo. Essa equação pode ser resolvida algebricamente no espaço de Fourier [11]. Além disso, a condição da exclusão de volume, imposta pelos macroíons através da interação de *caroço duro*, pode ser considerada pelo uso de um pseudo-potencial, ou ainda por condições de contorno apropriadas [11, 23]. Com isso, e usando o princípio de superposição, a solução dessa equação assume a forma:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \frac{eZ^*}{\epsilon} \frac{e^{-\kappa_{res}|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.18)$$

onde $Z^* = Z_{bare}e^{\kappa_{res}a}/(1 + \kappa_{res}a)$ é a carga dos macroíons, devidamente renormalizada pelo efeito da exclusão de volume, e a é o raio dos colóides. Além da região de exclusão de

caroço duro, o comportamento do potencial é análogo ao potencial blindado produzido por partículas pontuais de carga Z^* .

Uma outra renormalização, baseada em considerações fenomenológicas, pode ainda ser realizada se levarmos em conta o fato de que a linearização do fator de Boltzmann é equivalente à linearização até segunda ordem do funcional (2.5) em termos da densidade. Essa linearização, por sua vez, é justificada se os perfis de densidades dos microíons não variam abruptamente na suspensão. Contudo, quando a carga dos colóides for suficientemente grande (o que de fato acontece em sistemas reais), a atração eletrostática fará com que os contraíons se localizem preferencialmente na região próxima aos colóides. Como consequência, haverá inevitavelmente uma mudança abrupta dos perfis de densidade nessa região, invalidando o procedimento da linearização. Entretanto, essa situação pode ser contornada se descrevermos o colóide mais os contraíons a ele associados como uma entidade única, de menor carga. Isso pode ser feito através de uma renormalização da carga do colóide, onde então a valência Z_{bare} é substituída por uma valência *efetiva* Z_{eff} , proveniente da condensação de contraíons próxima à superfície dos colóides.

Levando em conta a renormalização de carga no potencial (2.18) podemos usar esse potencial, bem como os perfis de densidade dele resultantes, para obter a energia livre correspondente à distribuição fixa de macroíons. A energia livre total do sistema é obtida dessa última tomando-se o traço sobre todas as configurações de macroíons. Essa energia livre pode ser então identificada, a menos de um termo de volume [11, 23, 24], com a energia livre referente a um sistema de uma componente, no qual as interações são descritas por um potencial de pares efetivo do tipo Yukawa:

$$\beta v_{eff}(\mathbf{r}) = \frac{Z_{eff}^2 \ell_b}{(1 + \kappa_{eff} a)^2} \frac{e^{-\kappa_{eff}(r - 2a)}}{r}, \quad (3.19)$$

onde $\kappa_{eff} = \sqrt{4\pi\ell_b(\tilde{c}_+ + \tilde{c}_-)}$ define o comprimento de Debye *efetivo*, onde \tilde{c}_+ e \tilde{c}_- agora representam as concentrações de microíons livres, não associados a nenhum macroíon. Esse é o chamado *potencial de pares DLVO*, primeiramente derivado por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek [9], e largamente utilizado no estudo de suspensões coloidais. Devido a renormalização da carga Z_{bare} (em unidades de carga elementar) do colóide, o inverso do comprimento de Debye, (que depende agora da concentração de microíons livres), também acaba por assumir um valor renormalizado, imposto pela condição de eletroneutralidade.

Vemos aqui como esse potencial de pares surge naturalmente no formalismo da teoria de funcionais, empregada juntamente com a equação de PB linearizada. Cabe notar que a natureza do potencial aditivo de pares, obtida aqui para uma configuração fixa dos macroíons, surge como consequência do princípio da superposição linear, o qual decorre, por sua vez, da linearização da equação PB. Isso faz com que o potencial de DLVO tenha validade *assintótica*. Próximo às superfícies dos colóides, portanto, o potencial de interação não é aditivo de pares, e deve depender da particular configuração de todos os macroíons na suspensão. Ainda assim, o potencial de pares de DLVO vem sendo utilizado com sucesso na descrição de inúmeras propriedades de sistemas coloidais [8, 10, 11].

O potencial (2.19) pode ainda ser derivado de outras formas. Uma delas consiste em resolver a equação de PB ao redor de apenas dois colóides, identificando o potencial resultante como o potencial efetivo no limite de diluição infinita. O mesmo resultado pode também ser obtido usando-se a aproximação de MSA como relação de clausura da equação de OZ para o sistema composto [8, 18, 19], ou mesmo no contexto da teoria da resposta linear. É importante observar que, em todas essas aproximações, a validade do potencial de DLVO é de caráter assintótico.

3.3 O conceito físico da renormalização de carga

Vimos que a aplicação da teoria de DVLO supõe o conhecimento de duas grandezas efetivas: a carga efetiva e o inverso do comprimento de Debye renormalizado. Fisicamente, esses parâmetros estão relacionados a efeitos provenientes das fortes correlações eletrostáticas, resultantes da imensa assimetria de carga entre colóides e contraíons. Embora o conceito de carga efetiva apareça na teoria de DLVO como um artifício para compensar efeitos não lineares, o fenômeno da renormalização de carga tem caráter geral, e é conhecido no contexto de sistemas carregados como *condensação de Manning*. De fato, a renormalização da carga resulta da condensação de contraíons na superfície dos colóides, formando uma camada de contraíons associados ao redor desses colóides. O composto formado pelo colóide e a camada de contraíons a ele associada (formando a chamada *dupla camada elétrica*) é então considerado como uma entidade única, de carga renormalizada. Já o comprimento de Debye está relacionado com o fenômeno de blindagem eletrostática, que ocorre devido à presença de

uma nuvem de íons que se forma ao redor dos macroíons. A renormalização desse parâmetro ocorre como consequência da condensação de Manning. Uma vez obtidos esses parâmetros renormalizados, a teoria de DLVO permite extrair informações acerca da estrutura e termodinâmica de suspensões coloidais. O problema então se resume a encontrar uma maneira de determinar os valores de parâmetros efetivos.

Uma forma de se obter cargas efetivas consiste em ajustar seus valores de modo que grandezas medidas em laboratório, ou determinadas por meio de simulações, coincidam com resultados teóricos derivados do potencial de DLVO. Devido à artificialidade desse procedimento, modelos têm sido desenvolvidos com a finalidade de encontrar valores para cargas efetivas teoricamente. Uma vez que a carga efetiva é introduzida na teoria de DLVO a fim de levar em conta efeitos não lineares, grande parte desses modelos envolve de alguma maneira a resolução da equação não linear de PB. Uma forma de evitar esse procedimento consiste em relacionar o fenômeno de renormalização de carga com a chamada associação de Bjerrum, utilizada na teoria de eletrólitos simples para também levar em conta efeitos da não linearidade da equação de PB (relacionados, nesse contexto, com a formação de dipolos) [10]. Essa identificação permite então postular a formação de clusters, compostos de macroíons e contraíons condensados. Parâmetros efetivos de equilíbrio são então determinados no limite termodinâmico pela minimização da energia livre desses clusters [30].

Em modelos baseados em soluções da equação não linear de PB, a carga efetiva é obtida fazendo-se com que a solução da equação linear coincida com a forma assintótica da solução não linear, dadas as condições de contorno que definem o problema. Em geral, esses modelos diferem na forma como as correlações entre os macroíons são incorporadas na equação de PB. Dessa forma, a validade do modelo está condicionada às hipóteses assumidas por esse modelo acerca da estrutura dos colóides na suspensão. Como veremos, dois conhecidos modelos são aplicados com sucesso para descrever dois limites distintos: o limite de estruturas muito ordenadas (estado sólido) e o limite de estruturas desordenadas (estado líquido).

Capítulo 4

Modelos de renormalização

4.1 Introdução

Como vimos, o procedimento mais correto para investigar sistemas coloidais através da equação de PB consiste em resolver essa equação para uma dada configuração fixa dos N macroíons. Como resultado, o sistema composto passa a ser descrito por interações efetivas em um sistema de uma componente. O próximo passo então para a descrição completa do sistema consiste em tomar o traço sobre todas as configurações de macroíons. Isso pode ser feito determinado-se o tensor que descreve as forças exercidas sobre cada colóide para uma dada configuração (*stress tensor*), o que permite determinar uma nova configuração de macroíons, levando ao estudo do sistema através de um acoplamento entre técnicas de dinâmica molecular e equação não linear de PB [28, 31].

A enorme complexidade numérica envolvida em procedimentos desse tipo sugere um tratamento no qual a configuração dos N colóides seja substituída por uma distribuição *contínua* de colóides. Isso pode ser feito colocando-se um colóide na origem do sistema de coordenadas, e deixando que os demais se distribuam ao redor dele de acordo com as correlações de pares imposta pelas interações entre eles. De fato, estudos mostram que os parâmetros efetivos derivados desse procedimento descrevem razoavelmente bem as interações do sistema original de N colóides [32]. Aplicando a idéia de Percus discutida no capítulo 1, podemos identificar a distribuição de colóides ao redor do colóide na origem pela relação:

$$\rho_c(r) = \rho g(r), \quad (4.1)$$

onde $\rho = N/V$ é a densidade média de colóides na suspensão, e $g(r)$ é a função de correlação de pares entre os colóides. A validade da equação de PB se baseia então na hipótese de que a interação entre microíons e contraíons mantém a forma (2.9) para uma distribuição contínua de colóides. Isso será válido se a carga efetiva for tomada de maneira a produzir não apenas efeitos não lineares, mas também efeitos de correlação entre os macroíons. Partindo dessa hipótese, podemos escrever a equação de PB como:

$$\nabla^2\psi(r) = -\frac{4\pi e}{\epsilon} \left(c_+ e^{-\beta e\psi(r)} - c_- e^{\beta e\psi(r)} - \rho g(r) \right). \quad (4.2)$$

A partir dessa equação, diferentes modelos podem ser desenvolvidos para obter a carga efetiva que, em conjunto com a teoria de DLVO, forneçam resultados sobre propriedades termodinâmicas e estruturais do sistema, coerentes com aqueles obtidos experimentalmente ou através de simulações. Para isso, esses modelos devem assumir, implícita ou explicitamente, uma forma para as correlações $g(r)$ entre os macroíons.

Nesse capítulo, estudaremos os dois modelos de maior sucesso utilizados para produzir parâmetros efetivos por meio de soluções de (3.2): os modelos de *cela* e de *Jellium renormalizado*. O primeiro deles assume uma estrutura ordenada, onde os colóides são dispostos de modo a formar uma rede periódica, ao passo que o segundo assume a situação oposta, na qual os colóides estão descorrelacionados, formando uma estrutura desordenada. Veremos como esses modelos permitem determinar de forma simples não apenas as cargas efetivas, como também pressão osmótica na suspensão (definida como a diferença entre as pressões no sistema e no reservatório). Isso ilustra a utilidade de ambos os modelos no estudo de propriedades termodinâmicas do sistema.

4.1.1 O modelo de cela

Quando a densidade de colóides na suspensão não é muito pequena, ou ainda a baixas temperaturas, espera-se que a forte repulsão eletrostática entre eles produza uma estrutura semelhante a uma rede periódica. Dessa forma, cada colóide produz ao redor de si uma região de exclusão em relação aos demais, na qual $g(r) = 0$. Uma vez que o potencial eletrostático total na suspensão deve refletir a periodicidade da rede, podemos considerar o cálculo do potencial apenas em torno de um colóide, nos restringindo à região de exclusão ao redor dele. Para isso, definimos uma cela de Wigner-Seitz (WS) centralizada em cada colóide.

Assumimos que as celas não interagem entre si, o que pode ser garantido se impormos a condição de eletroneutralidade dentro de cada cela. Por simetria, consideramos ainda que todas as celas têm o mesmo formato. O passo seguinte consiste então em aproximar a cela de WS por uma cela esférica de mesmo volume, de modo que sua geometria coincida com a do colóide.

Assim, o modelo de cela permite investigar as propriedades do sistema calculando o potencial eletrostático em uma cela ao redor de um colóide. O modelo pressupõe então uma forma *implícita* para a correlação entre os colóides, ao definir uma região na qual $g(r) = 0$. Definido a fração de volume ocupada pelos colóides, $\eta = 4\pi a^3 N/3V$, vemos que o raio R atribuído à cada cela esférica (que contém, por construção, apenas um colóide) deve ser dada por $R = a\eta^{-1/3}$, visto que a proporção entre o volume do colóide e o volume da cela esférica deve coincidir com a fração de volume. A condição de eletroneutralidade dentro da cela é expressa pela relação:

$$4\pi \int_a^R r^2 (\rho_+(r) - \rho_-(r)) dr - Z_{bare} = 0, \quad (4.3)$$

onde $\rho_{\pm}(r)$ representam as densidades de contraíons (+) e coíons (-) no interior da cela. Uma vez que os microíons interagem apenas com o colóide na origem, podemos escrever essas densidades como $\rho_{\pm}(r) = c_{\pm} g_{\pm}(r)$, onde $g_{\pm}(r)$ é a função de correlação entre colóide e microíons. Vemos assim que a aproximação (2.13) é equivalente, nesse contexto, a aproximar o potencial de força média (1.20) pelo fator $e\psi(r)$. Usando essa aproximação, e supondo que a vizinhança da cela é formada por uma membrana semi-permeável (ensemble semi-grande canônico) que permite o fluxo de partículas de sal aos pares ($c_+ = c_- \equiv c_s$), podemos escrever a equação de Poisson-Boltzmann no interior da cela como:

$$\nabla^2 \phi(r) = \kappa_{res}^2 \sinh(\phi(r)), \quad a < r < R, \quad (4.4)$$

onde $\phi(r) \equiv \beta e\psi(r)$ define um potencial adimensional na cela, e $\kappa_{res} = \sqrt{8\pi\ell_b c_s}$ é o inverso do comprimento de Debye do reservatório. Essa equação deve então ser resolvida com as seguintes condições de contorno:

$$\left. \frac{d\phi}{dr} \right|_R = 0 \quad (4.5)$$

$$\left. \frac{d\phi}{dr} \right|_a = \frac{Z_{bare}\ell_b}{a^2}. \quad (4.6)$$

A primeira condição estabelece a neutralidade de carga no interior da cela, ao passo que a segunda fixa a carga na superfície do colóide. Ambas decorrem da aplicação da lei de Gauss, usando a simetria esférica do problema.

Veremos agora como a carga efetiva pode ser obtida através da solução do problema não linear definido acima. Os passos utilizados nesse procedimento seguem uma prescrição proposta originalmente por Alexander *et al.* [33].

Primeiramente, consideremos a equação que resulta da linearização de (3.4) ao redor do potencial $\phi(R)$ na borda de cela, para um conjunto fixo de parâmetros ($Z_{bare}\ell_b/a$, $\kappa_{res}a$ e η). O conhecimento desse potencial é obtido mediante a solução numérica de (3.4). Definindo $\delta\phi(r) \equiv \phi(r) - \phi(R)$, $\tilde{r} \equiv r/a$ e $\tilde{R} \equiv R/a$, podemos escrever a equação linear como:

$$\nabla^2\delta\phi(\tilde{r}) = (\kappa_{res}a)^2 \cosh(\phi(\tilde{R}))(1 + \tanh(\phi(\tilde{R}))\delta\phi(\tilde{r})). \quad (4.7)$$

Definindo ainda as seguintes grandezas:

$$\kappa_{pb}^2 \equiv \kappa_{res}^2 \cosh(\phi(\tilde{R})) = 4\pi\ell_b(\rho_+(\tilde{R}) + \rho_-(\tilde{R})) \quad (4.8)$$

e

$$\gamma_0 = \tanh(\phi(\tilde{R})) = \sqrt{1 - \frac{1}{\cosh(\phi(\tilde{R}))^2}} = \sqrt{1 - \left(\frac{\kappa_{res}}{\kappa_{pb}}\right)^4}, \quad (4.9)$$

podemos reescrever (3.7) na forma:

$$\nabla^2\delta\phi(\tilde{r}) = (\kappa_{pb}a)^2(\gamma_0 + \delta\phi(\tilde{r})), \quad 1 < \tilde{r} < \tilde{R}. \quad (4.10)$$

Essa equação deve então ser resolvida usando-se agora as seguintes condições de contorno:

$$\delta\phi(\tilde{R}) = 0 \quad (4.11)$$

$$\left. \frac{d\delta\phi}{d\tilde{r}} \right|_{\tilde{R}} = 0. \quad (4.12)$$

A condição (3.11) impõe a consistência da linearização, e a condição (3.12) assegura a eletro-neutralidade da cela. É importante observar que a solução de (3.9), sujeita a essas condições de contorno, faz com que as soluções linear e não linear do problema (e portanto os respectivos perfis de densidades) coincidam até a derivada segunda na borda da cela. Esse é o

aspecto fundamental na prescrição proposta por Alexander. A carga efetiva é então determinada a partir da aplicação da lei de Gauss na superfície do colóide, usando para isso o potencial solução da equação *linearizada*:

$$\left. \frac{\delta\phi(\tilde{r})}{d\tilde{r}} \right|_{\tilde{r}=1} = \frac{Z_{eff}\ell_b}{a}. \quad (4.13)$$

Equivalentemente, a carga efetiva pode ser obtida de (3.3), usando-se os perfis de densidade correspondentes à solução linear. O problema definido pela equação linear (3.10), e pelas condições (3.11) e (3.12) pode ser resolvido analiticamente, e sua solução geral tem a seguinte forma [34]:

$$\delta\phi(\tilde{r}) = \gamma_0 \left(-1 + f_+ \frac{e^{\kappa_{pb}a\tilde{r}}}{\tilde{r}} + f_- \frac{e^{-\kappa_{pb}a\tilde{r}}}{\tilde{r}} \right), \quad (4.14)$$

onde as constantes de integração f_{\pm} são dadas por:

$$f_{\pm} = \frac{\kappa_{pb}a\tilde{R} \pm 1}{2\kappa_{pb}a} e^{\mp\kappa_{pb}a\tilde{R}}. \quad (4.15)$$

Se usarmos esse resultado em (3.13), obtemos uma expressão para a carga efetiva como função do potencial na borda da cela:

$$Z_{eff} = \frac{\gamma_0}{\kappa_{pb}\ell_b} \left[(\kappa_{pb}a)^2 \tilde{R} \sinh(\kappa_{pb}a(\tilde{R} - 1)) + \kappa_{pb}a(\tilde{R} - 1) \cosh(\kappa_{pb}a(\tilde{R} - 1)) \right]. \quad (4.16)$$

Assim, uma vez conhecida a solução da equação não linear correspondente a um dado Z_{bare} , basta substituímos o valor $\phi(\tilde{R})$ obtido numericamente nas expressões (3.8) e (3.16) para assim obter a carga efetiva como função da carga real do colóide. Na prática, a solução não linear é obtida substituindo-se a condição (3.6) pela condição $\phi(\tilde{R}) = \phi_{test}$, onde ϕ_{test} é um potencial arbitrário. Isso faz com que as condições de contorno sejam calculadas no mesmo ponto (problema de valor inicial), o que torna mais simples o tratamento numérico. O valor de ϕ_{test} é então ajustado iterativamente até que a condição (3.6) seja satisfeita [34].

Embora os cálculos acima se refiram ao caso com sal adicionado, os mesmos procedimentos podem ser realizados na ausência de sal. Nesse caso, a equação de PB no interior da cela é dada por:

$$\nabla^2\phi(\tilde{r}) = -(\kappa_{pb}a)^2 e^{-\phi(\tilde{r})}, \quad (4.17)$$

onde agora $\kappa_{pb} = 4\pi\ell_b a^2 \rho_0$, e ρ_0 é a densidade média de contraíons, obtida da condição de eletroneutralidade. As condições de contorno na ausência de sal são expressas por:

$$\phi(\tilde{R}) = 0 \quad (4.18)$$

$$\left. \frac{d\phi}{d\tilde{r}} \right|_{\tilde{R}} = 0. \quad (4.19)$$

A equação linearizada correspondente é escrita na forma:

$$\nabla^2 \phi(\tilde{r}) = -(\kappa_{pb}a)^2(1 - \phi(\tilde{r})), \quad 1 < \tilde{r} < \tilde{R} \quad (4.20)$$

Comparando essa equação com (3.10), (bem como as condições de contorno correspondentes) vemos que o problema para suspensões deionizadas recai no problema com adição de sal se considerarmos $\gamma_0 = -1$. Assim, todas as expressões obtidas para o caso com sal continuam válidas se fizermos essa identificação.

Além da carga efetiva, uma equação de estado pode ser obtida diretamente a partir do potencial eletrostático no modelo de cela. De fato, é possível mostrar que a pressão do sistema se relaciona com a densidade de microíons na fronteira da cela por meio da relação [35]:

$$\beta P = \rho(R) = \rho_+(R) + \rho_-(R) = \frac{\kappa_{pb}^2}{4\pi\ell_b}, \quad (4.21)$$

onde a última igualdade segue de (3.8). Essa equação estabelece que na borda da cela os microíons se comportam como um gás ideal. A pressão osmótica é obtida subtraindo-se dessa expressão a pressão (também de gás ideal) exercida pelo reservatório, $\beta P_{res} = 2c_s$. Para finalizar, cabe mencionar que o modelo de cela, bem como a prescrição de Alexander, não se resume à geometria esférica, de modo que as idéias aqui apresentadas podem ser estendidas a outras geometrias.

4.2 O modelo de Jellium renormalizado

O modelo de cela estudado acima tem sua validade restrita a suspensões onde os colóides se agrupam em uma estrutura ordenada, típica de estado sólido. Esperamos que essa situação ocorra a altas densidades, quando a distância entre os macroíons é menor, fazendo com que a repulsão eletrostática entre eles seja mais intensa. Quando a densidade é baixa, entretanto, é conveniente tratar o problema dentro de uma perspectiva de estado líquido. Essa abordagem é considerada no modelo de Jellium renormalizado, que é igualmente simples de ser implementado, e ainda livre de algumas das limitações impostas pelo modelo de cela [36, 37].

No modelo de Jellium, um colóide de carga $-Z_{bare}e$ é posicionado na origem do sistema de referência, e os demais $N - 1$ são arranjados ao redor desse de modo a formarem um fundo homogêneo de carga $-Z_{back}e$. Essa aproximação assume assim a ausência de correlação espacial entre os colóides, de modo que $g(r) = 1$. A carga de fundo, a princípio desconhecida, tem o papel de representar o efeito proveniente da carga dos demais colóides, como se essas cargas fossem uniformemente distribuídas ao longo da suspensão. Podemos então considerar que a função de correlação, embora espacialmente homogênea, depende parametricamente do valor atribuído a essa carga de fundo. Isso levou Levin e Trizac a proporem uma maneira de determinar esse parâmetro de forma auto consistente, fazendo com que seu valor coincida com o valor da carga efetiva associado ao colóide na origem. Essa idéia, ausente no modelo de Jellium proposto por Beresford-Smith *et al.* [38], constitui a base do chamado *modelo de Jellium renormalizado* [36, 37]. Veremos agora de que maneira é realizada essa renormalização.

Se substituirmos o termo de correlação entre os colóides em (3.2) pela distribuição homogênea $-Z_{back}e\rho$ em (3.2), e usarmos as mesmas definições utilizadas na seção anterior, a equação de PB assume a seguinte forma:

$$\nabla^2\phi(r) = \kappa_{res}^2 \sinh(\phi(r)) + 4\pi\ell_b Z_{back}\rho. \quad (4.22)$$

As condições de contorno correspondentes são agora dadas por:

$$\phi(r \rightarrow \infty) \rightarrow \phi_D \quad (4.23)$$

$$\left. \frac{d\phi}{dr} \right|_{r=a} = \frac{Z_{bare}\ell_b}{a^2}. \quad (4.24)$$

A primeira condição define o potencial assintótico na suspensão. Esse potencial é determinado pela condição de eletroneutralidade no reservatório, e é conhecido na literatura como potencial de Donnan [40]. Alternativamente, ele pode ainda ser introduzido na teoria como um multiplicador de Lagrange que força a eletroneutralidade global [25]. A segunda condição atribui um valor fixo à carga do colóide. A condição de eletroneutralidade é estabelecida pela condição:

$$Z_{back}\rho + 2c_s \sinh(\phi_D) = 0. \quad (4.25)$$

Assim como no modelo de cela, a carga efetiva é obtida através da linearização da equação de PB. Assim, utilizando a condição acima, linearizamos (3.22) no entorno do potencial de

Donnan:

$$\nabla^2 \delta\phi(r) = \kappa^2 \delta\phi(r), \quad (4.26)$$

onde $\delta\phi(r) \equiv \phi(r) - \phi_D$, e $\kappa^2 \equiv \kappa_{res}^2 \cosh(\phi_D)$. As condições de contorno do problema linear passam a ser expressas por:

$$\delta\phi(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0 \quad (4.27)$$

$$\left. \frac{d\delta\phi(r)}{dr} \right|_{r=a} = \frac{Z_{bare}\ell_b}{a^2}. \quad (4.28)$$

A solução analítica desse problema pode ser facilmente obtida, e tem a seguinte forma:

$$\phi(r) = \phi_D - \frac{Z_{eff}\ell_b}{(1 + \kappa a)} \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{r}, \quad (4.29)$$

onde o conceito de carga efetiva é novamente utilizado, a fim de justificar o procedimento da linearização.

A carga efetiva definida pela relação (3.29) é uma função da carga de fundo Z_{back} utilizada em (3.22), bem como da carga Z_{bare} do colóide central: $Z_{eff} = Z_{eff}(Z_{bare}, Z_{back})$. A condição de auto consistência é então imposta pela exigência de que a carga de fundo coincida com a carga efetiva, ou seja:

$$Z_{back} = Z_{eff}(Z_{back}, Z_{bare}), \quad (4.30)$$

para uma dada carga Z_{bare} conhecida *a priori*. Como veremos, essa condição pode ser facilmente implementada numericamente, estabelecendo um valor Z_{eff} para cada carga Z_{bare} do colóide central.

É importante observar que a renormalização da carga efetiva descrita acima automaticamente implica na renormalização de κ , devido à condição de eletroneutralidade (3.25). Outra consequência direta da condição de auto consistência (3.30) é o fato de que os perfis de densidade obtidos no modelo de Jellium representam densidades *efetivas* de microíons. Isso ocorre porque a renormalização auto consistente da carga de fundo faz com que esta represente não apenas a carga dos demais colóides, mas também a carga dos contraíons a eles associados. Isso pode ser visto diretamente da condição de eletroneutralidade:

$$\int (\rho_+(r) - \rho_-(r) - Z_{eff}\rho) d\mathbf{r} = Z_{bare}, \quad (4.31)$$

onde já usamos (3.30). Por outro lado, a condição de eletroneutralidade do sistema original, não renormalizado, pode ser traduzida na forma:

$$n_+ - n_- = Z_{bare}\rho, \quad (4.32)$$

onde $n_{\pm} = \frac{1}{V} \int \rho_{\pm}(r) d\mathbf{r}$ são as concentrações de coíons e contraíons na suspensão. Uma vez que a quantidade de coíons (que é determinada pela concentração de sal no reservatório) não deve ser alterada pela renormalização, podemos dividir ambos os lados de (3.31) por V , e usar n_- dado por (3.32) para obter [37]:

$$\frac{1}{V} \int \rho_+(r) d\mathbf{r} - n_+ + (Z_{bare} - Z_{eff})\rho = \frac{Z_{bare}}{V}. \quad (4.33)$$

No limite termodinâmico ($V \rightarrow \infty$) o lado direito dessa igualdade se anula, de modo que:

$$\frac{1}{V} \int \rho_+(r) d\mathbf{r} = n_+ - (Z_{bare} - Z_{eff})\rho \quad (4.34)$$

Essa relação permite visualizar de forma clara como a densidade $\rho_+(r)$ derivada do modelo de Jellium pode ser interpretada como a densidade de contraíons ‘livres’, ou seja, não associados a nenhum macroíon. Ainda assim, essa densidade descreve a condensação na superfície do colóide central, visto que em geral $Z_{bare} \gg Z_{eff}$, o que faz com que a interação eletrostática desse colóide com os microíons ‘livres’ seja muito mais forte do que a produzida pelos demais colóides. De fato, vemos de (3.25) que para $r \gg a$ as densidades de microíons saturam nos valores $\rho_{\pm} = c_s e^{\mp\phi_D}$, mostrando que longe do colóide central as correlações espaciais desaparecem.

Uma característica importante do modelo de Jellium é o fato de que o potencial de interação de DLVO (2.19) surge naturalmente como potencial de pares assintótico dentro das aproximações assumidas pelo modelo. Para obtê-lo, devemos substituir o potencial (3.29) no tensor de Maxwell, e integrá-lo sobre a superfície de um colóide [10]. O mesmo não ocorre no modelo de cela, onde deve ser *assumido* que o potencial de interação assintótico tem essa forma. De fato, no modelo de cela até mesmo a definição precisa de um potencial de interação entre colóides é difícil de ser estabelecida, uma vez que a condição de eletroneutralidade das celas faz com que a interação entre elas seja nula.

Outro aspecto importante do modelo é que ele, a exemplo do modelo cela, permite determinar uma equação de estado para o sistema. Essa equação é obtida usando-se o teorema de contato, juntamente com o fato de que o campo elétrico se anula para $r \rightarrow \infty$, e tem a seguinte forma [36]:

$$\beta P = \rho_+(\infty) + \rho_-(\infty), \quad (4.35)$$

onde P é a pressão, e $\rho_{\pm}(\infty)$ são as densidades assintóticas de contraíons e coíons na suspensão. É importante observar que essa pressão não leva em conta a contribuição devida aos

macroíons. Isso é bem justificado no limite de pouco sal adicionado, quando os contraíons dominam, dado que $Z_{bare} \gg 1$. A pressão osmótica é obtida subtraindo-se desta a pressão no reservatório, $\beta P_r = 2c_s$. No caso de sal monovalente adicionado, a pressão osmótica é obtida usando-se (3.23):

$$\beta\Pi = 2c_s (\cosh(\phi_D) - 1) = 2c_s \left(\sqrt{1 + \sinh(\phi_D)^2} - 1 \right) = \sqrt{4c_s^2 + (Z_{eff}\rho)^2} - 2c_s, \quad (4.36)$$

onde Π é a pressão osmótica, e a última igualdade é obtida usando-se (3.25) e (3.30).

Tendo assim estudado as propriedades básicas do modelo, vamos agora ver como ele é implementado na prática, nos restringindo ao caso mais simples de suspensões deionizadas.

4.2.1 Implementação do modelo

Vamos agora exemplificar o procedimento numérico utilizado na implementação do modelo de Jellium. Para simplificar, consideramos o caso de suspensões na ausência de sal. Veremos como a carga efetiva e a pressão osmótica são obtidas, e ao final vamos comparar os resultados do modelo de Jellium com aqueles obtidos na aproximação de cela. Como sempre, estaremos considerando microíons monovalentes. No caso de suspensões deionizadas, a equação de PB no modelo de Jellium assume a forma:

$$\nabla^2\psi(r) = -\frac{4\pi e}{\epsilon} \left(n_0 e^{-\beta e\psi(r)} - Z_{back}\rho \right), \quad (4.37)$$

onde n_0 é a concentração de contraíons na suspensão. Escolhendo o calibre tal que $\psi(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$, a condição de eletroneutralidade se traduz na forma:

$$-Z_{back}\rho + n_0 = 0. \quad (4.38)$$

Usando essa condição em (3.37), e o potencial adimensional $\phi(r) = \beta e\psi(r)$, resulta:

$$\nabla^2\phi(r) = 4\pi\ell_b\rho Z_{back} \left(1 - e^{-\phi(r)} \right). \quad (4.39)$$

Para fins computacionais, é conveniente usarmos ainda a distância adimensional $\tilde{r} = r/a$, de modo que:

$$\frac{d^2\phi(\tilde{r})}{d\tilde{r}^2} - \frac{2}{\tilde{r}} \frac{d\phi(\tilde{r})}{d\tilde{r}} = (\kappa a)^2 \left(1 - e^{-\phi(\tilde{r})} \right), \quad (4.40)$$

onde $(\kappa a)^2 \equiv 4\pi a^2 \ell_b \rho Z_{back} = 3\eta \frac{Z_{back} \ell_b}{a}$ é o comprimento de Debye adimensional no sistema.

Com essas definições, as condições de contorno do problema são escritas como:

$$\phi(\tilde{r} \rightarrow \infty) \rightarrow 0 \quad (4.41)$$

$$\left. \frac{d\phi}{d\tilde{r}} \right|_{\tilde{r}=1} = \frac{Z_{bare} \ell_b}{a}. \quad (4.42)$$

As condições acima, em conjunto com a equação (3.40), definem um problema não linear, que deve ser tratado numericamente. Veremos agora de que maneira isso é feito, e como obter a carga efetiva a partir de soluções desse problema.

Na prática, a equação (3.40) é resolvida para um sistema finito de raio \tilde{R} . Esse raio precisa ser grande o suficiente para que a solução não dependa de seu valor. Isso é garantido impondo-se a condição $\tilde{R} \gg \kappa a$, uma vez que o comprimento de Debye é a distância característica que mede o alcance das interações eletrostáticas na suspensão. Feito isso, o primeiro passo para a implementação do modelo consiste em substituir o problema de valor de contorno definido acima por um problema de valor inicial, a fim de facilitar o cálculo numérico. Isso é feito substituindo-se a condição (3.41) por uma condição na borda do sistema \tilde{R} do sistema, de modo que as duas condições se refiram ao mesmo ponto. Essa troca pode ser feita de duas maneiras, das quais resultam dois métodos distintos de implementação. Estudaremos agora cada um desses métodos em separado.

Método 1: Para uma fração de volume η fixa, é escolhido um valor inicial para $\tilde{Z}_{back} \equiv Z_{back} \ell_b / a$, e a condição (3.41) é repostada pela condição $\phi(\tilde{R}) = \phi_{\tilde{R}}$, onde $\phi_{\tilde{R}}$ tem um valor inicial pré-estabelecido. Esse valor deve ser suficientemente pequeno (na prática, próximo de zero) para que o problema admita solução. O valor associado à carga de fundo permite determinar o comprimento de Debye κ correspondente.

Definidos esses parâmetros, o problema de valor inicial é resolvido com o uso de um algoritmo numérico adequado. A carga do colóide, que a princípio não é conhecida, é então determinada a partir dessa solução usando-se $\phi'(\tilde{r} = 1) = Z_{bare} \ell_b / a$. Se o valor resultante não corresponde ao valor desejado, usa-se um novo valor de $\phi(\tilde{R})$ para resolver a equação. Esse processo é então repetido até que a carga do colóide se ajuste ao valor pré-estabelecido. É importante observar que, para Z_{back} e η fixos, existe um valor de $\phi(\tilde{R})$ a partir do qual

o sistema não admite solução. Logo abaixo desse valor, a carga do colóide torna-se muito grande $\tilde{Z}_{bare} \equiv Z_{bare}\ell_b/a \gg 1$, refletindo o efeito da saturação da carga efetiva.

Uma vez encontrada a carga do colóide, a carga efetiva é deduzida do comportamento assintótico da solução obtida, que deve então ter o formato (3.29), com $\phi_D = 0$. Isso é feito analisando o comportamento da carga efetiva através da expressão:

$$\tilde{Z}_{eff} \equiv \frac{Z_{eff}\ell_b}{a} = (1 + \kappa a)\tilde{r}e^{-\kappa a(\tilde{r} - 1)}(\phi_{\tilde{R}} - \phi(\tilde{r})), \quad (4.43)$$

onde $\phi(\tilde{r})$ é a solução numérica do problema. A largas distâncias, esse valor deve saturar, de forma que o gráfico dessa função deve apresentar um platô bem definido para $\tilde{r} \gg 1$. O valor desse platô de saturação é então identificado com a carga efetiva para os parâmetros definidos.

Todo esse processo define um passo da iteração. O passo seguinte é realizado da mesma forma, tomando-se agora $\tilde{Z}_{back} = \tilde{Z}_{eff}$ para a carga de fundo (aqui, \tilde{Z}_{eff} é o valor da carga efetiva encontrado no passo anterior). Novamente, é determinada outra carga efetiva, e a mesma condição é utilizada sucessivamente, até que as cargas efetivas obtidas em dois passos consecutivos sejam iguais (dentro dos limites de tolerância). Usualmente, essa iteração produz uma convergência rápida, atingida em poucos passos. A figura 3.1 mostra a dependência da carga efetiva com a carga de fundo, para $\eta = 10^{-2}$ e $\tilde{Z}_{bare} = 4$. Esse gráfico é obtido usando-se vários valores ‘tentativas’ para Z_{back} , e calculando a carga efetiva resultante em um passo de iteração. A fraca dependência de \tilde{Z}_{eff} com relação a \tilde{Z}_{back} reflete a rápida convergência do procedimento. A solução auto consistente corresponde ao ponto de intersecção desse gráfico com a primeira bissetriz. Vemos pelo gráfico que no limite $\tilde{Z}_{back} \rightarrow 0$ a carga efetiva coincide com a carga do colóide ($\tilde{Z}_{eff} = \tilde{Z}_{bare} = 4$). Nesse limite, o problema linear recai no problema não blindado ($\kappa = 0$), governado pela equação de Laplace, cuja solução é $\phi(\tilde{r}) = -\tilde{Z}_{bare}/\tilde{r}$, o que justifica o comportamento observado. Nos casos em que as soluções de passos consecutivos oscilam entre dois valores, é conveniente substituir a condição $\tilde{Z}_{back} = \tilde{Z}_{eff}$, tomando-se uma média ponderada das cargas efetivas de passos anteriores para definir o valor associado a um novo passo.

Método 2: Uma forma mais rápida de se obter a carga efetiva usando a renormalização de Jellium consiste em assumir explicitamente a condição $Z_{back} = Z_{eff}$. Isso é feito da seguinte

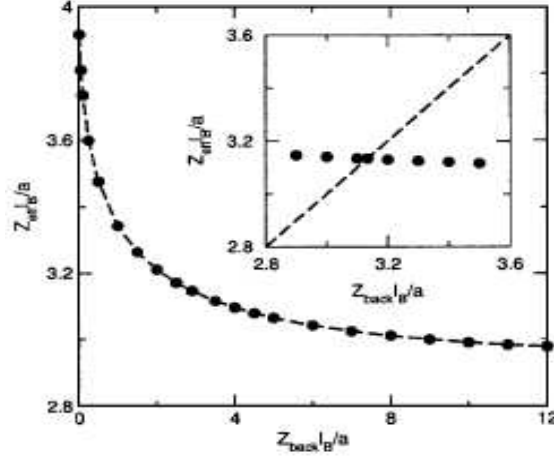


Figura 4.1: Carga efetiva em função da carga de fundo para $\eta = 10^{-2}$ (colóides esféricos, sem sal). A solução auto consistente, correspondente à condição $Z_{back} = Z_{eff}$, é mostrada na figura interna.

forma. Primeiramente, fixamos um valor para a fração de volume η . Então, *definimos* uma carga efetiva \tilde{Z}_{eff} e *impomos* a condição de que a carga de fundo seja igual a essa carga efetiva, o que permite o cálculo do inverso do comprimento de Debye efetivo, κ_{eff} . A fim de que a carga efetiva assim definida coincida com a carga efetiva real do sistema, modificamos as condições de contorno (3.41) e (3.42) de modo a forçar a solução numérica de (3.39) a ter a forma assintótica (3.29). Para isso, impomos as seguintes condições de contorno na borda do sistema ($\tilde{r} = \tilde{R}$):

$$\phi(\tilde{R}) = \frac{\tilde{Z}_{eff}}{(1 + \kappa a)} \frac{e^{-\kappa a(\tilde{R} - 1)}}{\tilde{R}} \quad (4.44)$$

$$\left. \frac{d\phi}{d\tilde{r}} \right|_{\tilde{R}} = -\frac{\tilde{Z}_{eff}}{(1 + \kappa a)} \frac{e^{-\kappa a(\tilde{R} - 1)}}{\tilde{R}} \left(\kappa a + \frac{1}{\tilde{R}} \right) = -\phi(\tilde{R}) \left(\kappa a + \frac{1}{\tilde{R}} \right), \quad (4.45)$$

onde agora $\kappa a = 3\eta\tilde{Z}_{eff}$ é o inverso do comprimento de Debye devidamente renormalizado.

As condições definidas acima são a exigência de que a solução numérica e sua derivada coincidam com os resultados obtidos da linearização da equação original, com ambas as cargas do colóide central e de fundo sendo substituídas pela carga efetiva. Se o valor de \tilde{R} tomado não for muito grande, essa exigência garante que o comportamento assintótico da solução não linear tem a forma (3.29). Novamente, a confirmação de que isso de fato ocorre é obtida pela análise gráfica de (3.43), que deve apresentar um platô de saturação no valor da carga efetiva.

Feito isso, a carga do colóide central é calculada a partir da relação $\tilde{Z}_{bare} = \phi'(\tilde{r} = 1)$. Isso determina então um passo da iteração. Se a carga do colóide obtida não corresponder ao valor desejado, o valor de \tilde{Z}_{eff} é modificado, e o processo é repetido até que a carga do colóide coincida com um valor estabelecido.

É importante observar que o valor atribuído à carga efetiva não pode exceder o valor real da carga efetiva de saturação do sistema. Se isso ocorre, o problema passa a não ter solução. Isso faz com que na prática os valores definidos para \tilde{Z}_{eff} sejam cuidadosamente ajustados a cada passo, a fim de evitar essa situação. Esse ajuste pode ser feito mediante uma análise do comportamento de \tilde{Z}_{bare} como função de \tilde{Z}_{eff} . Para valores pequenos de \tilde{Z}_{bare} , a carga efetiva correspondente é também pequena, visto que a condensação de contraíons é fraca nesse regime. De fato, para valores baixos da carga do colóide, a relação $\tilde{Z}_{bare} \approx \tilde{Z}_{eff}$ é verificada. Contudo, na medida em que aumentamos o valor da carga do colóide, a carga efetiva correspondente cresce cada vez menos. Isso é consequência do aumento das correlações eletrostáticas com o aumento de \tilde{Z}_{bare} , o que acarreta em uma maior condensação. De fato, existe um limiar a partir do qual a carga efetiva satura em função da carga do colóide, de modo que para $\tilde{Z}_{bare} \gg 1$, a carga efetiva assume um valor fixo, independente de \tilde{Z}_{bare} . Todo esse comportamento é evidenciado na figura 3.2, que mostra o gráfico de \tilde{Z}_{eff} versus \tilde{Z}_{bare} para $\eta = 10^{-2}$ (suspensão deionizada).

Assim, é conveniente começar a iteração com um valor pequeno de \tilde{Z}_{eff} , e a cada passo acrescentar valores cada vez menores a essa quantidade, até que a carga do colóide assumo o valor esperado. Para investigar cargas efetivas saturadas, por exemplo, podemos considerar um acréscimo a \tilde{Z}_{eff} que seja uma função (crescente) da quantidade ($\tilde{Z}_{eff}/\tilde{Z}_{bare}$). Uma vez que essa quantidade é aproximadamente um para \tilde{Z}_{eff} pequeno e torna-se cada vez menor a medida que \tilde{Z}_{bare} cresce, podemos garantir assim que \tilde{Z}_{eff} atinge o valor de saturação, sem exceder esse valor.

Embora os dois métodos ilustrados acima produzam os mesmos resultados, o método 2 é computacionalmente mais acessível, pois envolve apenas um ciclo de interação. Isso ocorre porque esse método assume explicitamente a condição de renormalização da carga de fundo. Uma vez definida a fração de volume, apenas a carga efetiva precisa ser ajustada a um valor desejado. Já no método 1, a carga de fundo não é conhecida *à priori*, de modo que é necessário um ciclo de iteração a mais para determinar seu valor (dado pela condição de

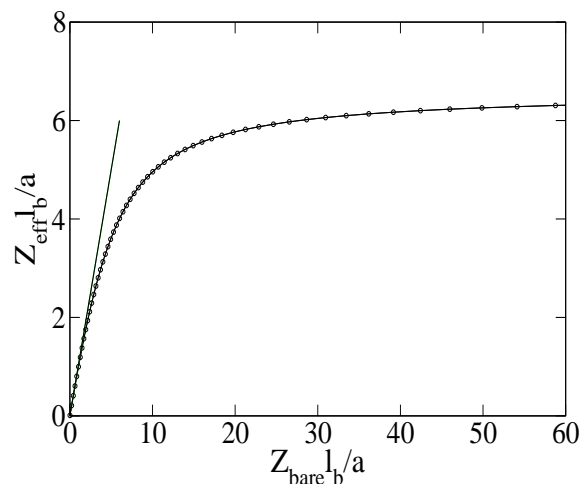


Figura 4.2: Carga efetiva em função da carga do colóide Z_{bare} , para $\eta = 10^{-2}$ (solução deionizada). Na região de baixa condensação (valores pequenos da carga do colóide), a curva se ajusta na reta $\tilde{Z}_{\text{eff}} = \tilde{Z}_{\text{bare}}$. Quando $\tilde{Z}_{\text{bare}} \gg 1$, a carga efetiva satura no valor $\tilde{Z}_{\text{eff}} \approx 6.0$.

auto consistência). O outro ciclo é utilizado, como vimos, para encontrar a carga efetiva, ajustando-se a cada passo o potencial de borda $\phi_{\tilde{R}}$.

É importante notar que, embora as metodologias de implementação do modelo tenham sido aqui expostas para suspensões deionizadas, no caso de sal adicionado os procedimentos são essencialmente os mesmos. De fato, as únicas mudanças consideráveis são a introdução de um potencial de Donnan e de uma concentração não nula de sal do reservatório (que entra como um parâmetro fixo pré-estabelecido).

Tendo estudado os métodos e aproximações utilizados nos modelos de cela e do Jellium renormalizado, vamos agora comparar os resultados obtidos em cada um desses modelos, considerando algumas situações específicas.

Na figura 3.3, vemos as cargas efetivas obtidas em ambos os modelos, para suspensões deionizadas com $\eta = 10^{-2}$ e $\tilde{Z}_{\text{bare}} = 6.0$. Essas cargas diferem bastante para $\eta > 10^{-3}$, enquanto que para baixas densidades a concordância entre os dois modelos segue do fato de nessa região a condensação de contraíons é inexpressiva¹ ($\tilde{Z} \rightarrow \tilde{Z}_{\text{bare}} = 6.0$ em ambos os modelos). O desacordo a altas densidades ocorre porque o modelo de Jellium pressupõe

¹Esse comportamento é uma particularidade apenas de sistemas onde os colóides têm geometria esférica, e não é observado em colóides com geometria cilíndrica.

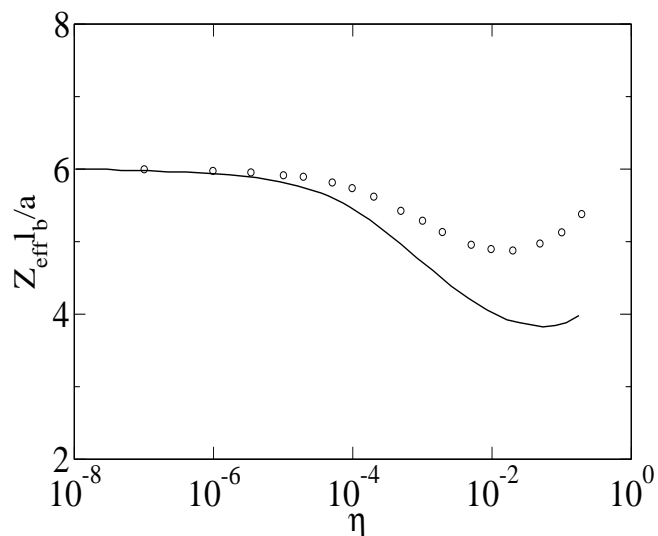


Figura 4.3: Comparação entre as cargas efetivas previstas pelos modelos de cela (curva pontilhada) e Jellium renormalizado (curva sólida) para uma solução deionizada (colóides esféricos), como função da fração de volume η , para $\tilde{Z}_{bare} = 6.0$.

uma estrutura desordenada, o que passa a não ser mais válido nesse limite. Uma vez que a estrutura ordenada é devidamente levada em conta no modelo de cela, esperamos que esse modelo descreva com mais precisão os valores da carga efetiva nessa região.

Embora os modelos em questão apresentem diferenças quantitativas quanto aos valores previstos para \tilde{Z}_{eff} , podemos ver que o comportamento qualitativo da carga efetiva como função da densidade é o mesmo nos dois casos. De fato, a figura 3.3 mostra que em ambos os casos esse comportamento é não monotônico: a carga efetiva é uma função decrescente da densidade até $\eta \approx 10^{-2}$, atingindo um mínimo nesse ponto. O fato de que a carga efetiva diminui na medida em que aumentamos a densidade de colóides para $\eta < 10^{-2}$ pode ser facilmente entendido se observarmos que a maior concentração de macroíons faz com que os contraíons ocupem regiões mais próximas aos colóides, o que acaba por aumentar o número de contraíons condensados. Além disso, a condição de eletroneutralidade faz com que a concentração de contraíons aumente quando a densidade de colóides é maior. Já o comportamento crescente da carga efetiva para $\eta > 10^{-2}$ é mais complexo, e ocorre devido ao maior número de contraíons que são atraídos com a mesma intensidade por dois colóides vizinhos, e acabam assim ficando na região intermediária entre eles. Conseqüentemente, a condensação de contraíons nesses colóides diminui, de modo que a carga efetiva aumenta.

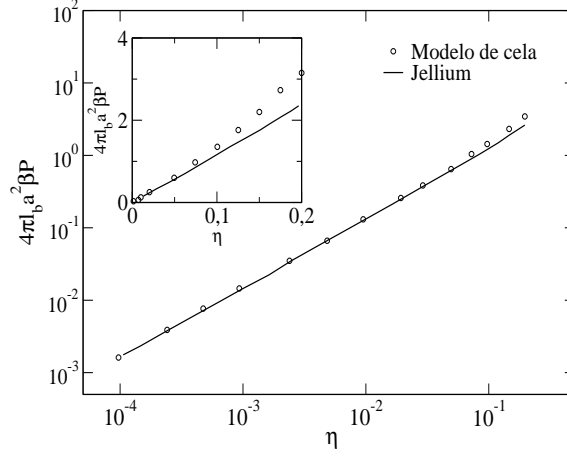


Figura 4.4: Pressão $\tilde{P} = 4\pi\ell_b a^2 \beta P$ como função da fração de volume η (escala log-log) para os modelos de cela (círculos abertos) e Jellium renormalizado (curva contínua), com $\tilde{Z}_{bare} = 6.0$. No gráfico interno, vemos as mesmas curvas em escala linear.

Isso ilustra como a carga efetiva leva também em conta os efeitos de correlação entre os colóides.

Vamos agora analisar a pressão obtida nos dois modelos, para o mesmo sistema descrito na figura 3.3, ($\eta = 10^{-2}$, $\tilde{Z}_{bare} = 6$, sem sal adicionado). Usando a condição de eletro-neutralidade, podemos escrever a pressão (3.35) do modelo de Jellium para uma suspensão deionizada como:

$$\beta P = \rho_+(\infty) = Z_{eff}\rho, \quad (4.46)$$

ou ainda, usando grandezas adimensionais:

$$\tilde{P} \equiv 4\pi\ell_b a^2 \beta P = 3\eta\tilde{Z}_{eff}. \quad (4.47)$$

Vemos assim que a pressão resultante do modelo de Jellium é, nesse caso, uma função linear da carga efetiva. Isso não ocorre no modelo de cela, onde a pressão (3.21) tem uma forma menos explícita, e não envolve diretamente a carga efetiva. Ainda assim, a figura 3.4 mostra que as pressões obtidas através dos dois modelos são essencialmente iguais para $\eta < 0.1$. Uma concordância similar é também encontrada no limite de saturação $\tilde{Z}_{bare} \gg 1$, bem como na presença de sal [37]. É importante observar que a pressão prevista por esses modelos apresenta ótima concordância com os resultados obtidos usando-se simulações de Monte Carlo do modelo primitivo [36, 37].

Capítulo 5

Aprimoramentos no modelo de Jellium

No capítulo anterior, vimos que o modelo de Jellium renormalizado assume, através de sua condição de auto consistência, que $g(r) = 1$ para todo valor de r . Isso significa que os macroíons são completamente descorrelacionados, e portanto se comportam de forma similar a um gás de partículas não interagentes. Assim, o modelo não leva em conta o fato de que as interações entre os macroíons devem induzir uma correlação espacial não trivial entre os mesmos.

Isso sugere que a função de correlação seja devidamente modificada de forma a considerar os efeitos da interação entre os colóides. Estudaremos agora algumas dessas modificações, analisando a maneira como cada uma delas influencia na determinação dos parâmetros efetivos do sistema. A carga efetiva será encontrada usando o mesmo critério de renormalização auto consistente proposta para o modelo de Jellium original, de modo que os procedimentos de implementação discutidos no capítulo anterior serão novamente utilizados. Dessa forma, a única alteração relevante no modelo consiste em modificar a função de correlação entre os colóides. Particularmente, estudaremos os efeitos provocados pela introdução de regiões de exclusão ao redor do colóide central, provenientes das interações de caroço duro eletrostáticas. Depois, seguindo uma abordagem mais elaborada, usaremos as ferramentas discutidas no capítulo 1 para determinar as funções de correlação em um processo iterativo, com base no potencial de DLVO e nos parâmetros efetivos derivados da teoria.

5.1 Efeitos de tamanho

A forma mais simples de alterar a função de correlação uniforme do modelo de Jellium consiste em fazer com que essa leve em conta o efeito da interação de hard corcaroço duros macroíons. Essa interação reflete a impenetrabilidade entre os colóides que, ao contrário dos microíons, são tratados como uma componente de tamanho não nulo na teoria. Como consequência, a distância mínima de aproximação entre o centro de dois colóides esféricos deve ser $r = 2a$, quando então as superfícies desses colóides entram em contato uma com a outra. Isso faz com que a função de correlação seja nula para $r < 2a$. Considerando uma distribuição uniforme além dessa região, podemos escrever a função de correlação como $g(r) = \Theta(r - 2a)$, onde $\Theta(r)$ é a função de Heaviside, definida como:

$$\Theta(r) = \begin{cases} 0, & r < 0 \\ 1, & r > 0. \end{cases} \quad (5.1)$$

Antes de prosseguirmos, é interessante analisarmos as situações nas quais os efeitos desse tipo de interação tornam-se relevantes. Na verdade, devido à grande repulsão eletrostática entre os macroíons, é realmente improvável que dois colóides se aproximem a ponto de que a interação de carocoço duro, de menor alcance, passe a agir sobre eles. Existem, contudo, dois limites nos quais os efeitos dessa interação devem tornar-se de fato presentes. O primeiro deles consiste no limite em que o acoplamento eletrostático tende a zero. No caso de suspensões com microíons monovalentes, esse acoplamento pode ser medido pela grandeza ℓ_b/a . Assim, o limite de acoplamento nulo ($\ell_b/a \rightarrow 0$) ocorre quando $a \rightarrow \infty$ (tamanho infinito) ou $kT \rightarrow \infty$ (energia térmica infinita). De fato, quando o tamanho dos colóides é muito grande, espera-se que a interação de carocoço duro passe a desempenhar um papel importante nas interações. Analogamente, quando a energia cinética é grande o suficiente para romper a barreira imposta pela repulsão eletrostática, os colóides podem se aproximar o suficiente para que a interação de carocoço duro atue sobre eles.

O outro limite corresponde a situação oposta, onde $\ell_b/a \rightarrow \infty$. Nesse caso, o forte acoplamento eletrostático faz com que a condensação de contraíons nas superfícies dos colóides seja muito grande, de modo que a carga efetiva a eles associada torna-se muito pequena. Como consequência, a interação eletrostática efetiva entre os colóides é consideravelmente diminuída, de modo que a interação de carocoço duro torna-se relevante.

Considerando suspensões deionizadas, e substituindo a função de correlação considerada acima na equação de PB (em unidades adimensionais), obtemos:

$$\nabla^2 \phi(\tilde{r}) = (\kappa^2 a)^2 \left(\Theta(\tilde{r} - 2) - e^{-\phi(\tilde{r})} \right), \quad (5.2)$$

onde $\kappa^2 = 3\eta \tilde{Z}_{back}$, e as grandezas adimensionais são as mesmas definidas no capítulo anterior. Vemos que a equação acima é idêntica à (3.40), exceto na região $\tilde{r} < 2$, onde a exclusão se faz presente. As equações de contorno não se modificam, e são dadas por (3.41) e (3.42). Da mesma forma, a condição de renormalização exige que $Z_{back} = Z_{eff}$, e é obtida por meio da implementação dos métodos já descritos.

Analogamente, para suspensões com sal monovalente adicionado, a equação de PB nesse caso assume a forma:

$$\nabla^2 \phi(\tilde{r}) = (\kappa_{res} a)^2 \sinh(\phi(\tilde{r})) + 3\eta Z_{eff} \Theta(\tilde{r} - 2), \quad (5.3)$$

onde $\kappa_{res}^2 = 8\pi \ell_b c_s$. As condições de contorno são as mesmas usadas no modelo de Jellium original, e garantem a eletroneutralidade e um valor fixo para a carga do colóide central.

Uma vez que a equação de estado obtida no modelo de Jellium resulta apenas do fato de que o campo elétrico tende assintoticamente a zero, a expressão (3.35) pode ser ainda utilizada para calcular a pressão do sistema no caso em questão, pois essa condição é também satisfeita nesse caso. Vamos passar agora a discutir as alterações na carga efetiva provocadas pela inclusão da exclusão de caroço duro em $r < 2a$.

A figura 4.1 mostra as cargas efetivas renormalizadas obtidas usando-se $g(r) = 1$ e $g(r) = \Theta(r - 2a)$, para suspensões deionizadas (a) e com sal monovalente adicionado (b), no regime de saturação ($Z_{bare} \rightarrow \infty$). Embora ambas as aproximações coincidam para baixas densidades, vemos um desacordo muito grande entre elas no regime de altas densidades. Surpreendentemente, a introdução da região de exclusão em $\tilde{r} < 2$ modifica completamente o valor da carga efetiva nesse regime, de modo que o comportamento não monotônico observado no modelo de Jellium original é substituído por um comportamento estritamente decrescente. Assim, o mínimo da carga efetiva, presente também no modelo de cela, é inexistente nessa aproximação. Esse mínimo reflete a competição entre as interações eletrostáticas provenientes de colóides próximos, e deveria portanto estar presente na curva da carga efetiva, produzindo o comportamento não monotônico. A ausência desse comportamento exige então uma análise crítica dos resultados obtidos.

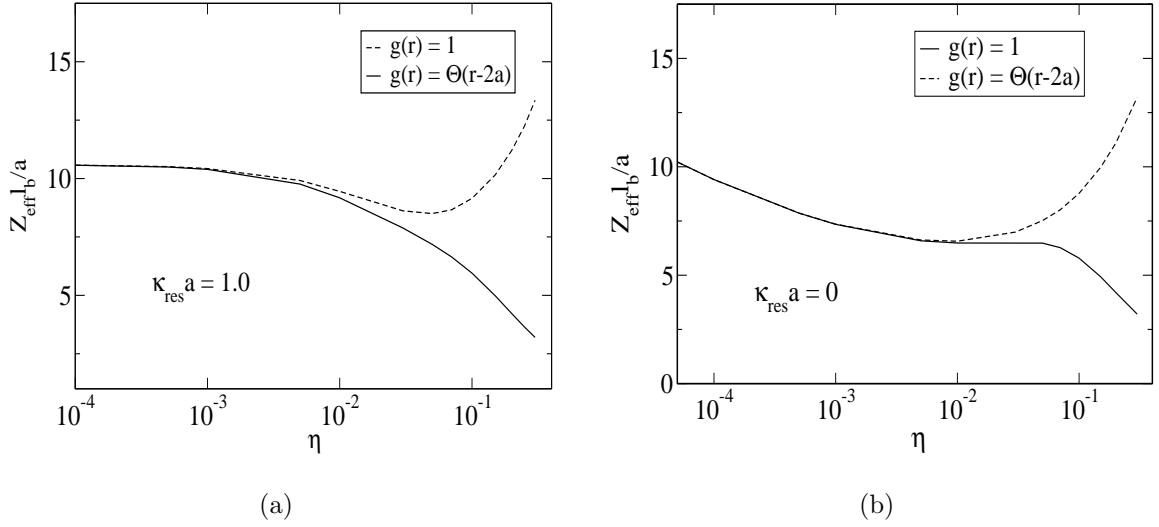


Figura 5.1: Cargas efetivas como função da fração de volume no limite de saturação ($Z_{\text{bare}} \rightarrow \infty$) para (a) $\kappa_{\text{res}} a = 1.0$ e (b) $\kappa_{\text{res}} a = 0$. Vemos que o caso onde $g(r) = \Theta(r - 2a)$ (curva contínua) difere bastante do caso em que $g(r) = 1$ (linha tracejada), sobretudo na região de altas densidades. O mínimo da carga efetiva, presente no modelo de Jellium original, deixa de existir quando a região de exclusão é introduzida no modelo.

Na figura 4.2, comparamos a pressão obtida usando $g(r) = \Theta(r - 2a)$ com a pressão resultante do modelo de Jellium original, ambas para suspensões deionizadas no limite de saturação. Novamente, vemos que as duas aproximações concordam para baixas densidades, apresentando comportamentos notavelmente distintos em densidades mais altas. Isso é reflexo da grande diferença entre as cargas efetivas encontradas em cada um dos modelos.

Vemos assim que a inclusão de uma região de exclusão em $\tilde{r} < 2$ faz com que a carga efetiva decaia indefinidamente como função da fração de volume. Isso ocorre porque, na medida em que aumentamos a densidade de colóides, a concentração de contraíons deve também aumentar a fim de satisfazer a condição de eletroneutralidade global. Em particular, a concentração de contraíons na região de exclusão $1 < \tilde{r} < 2$ passa a ser maior quando aumentamos a densidade de macroíons. Uma vez que a carga desses contraíons não é contrabalançada pela presença da carga de fundo (de sinal oposto) na região próxima ao colóide central, a carga efetiva a ele associada torna-se menor. Como consequência, o valor da carga efetiva diminui com o aumento da densidade, reproduzindo o comportamento monotonicamente decrescente observado. Esperamos que esse problema seja contornado pela

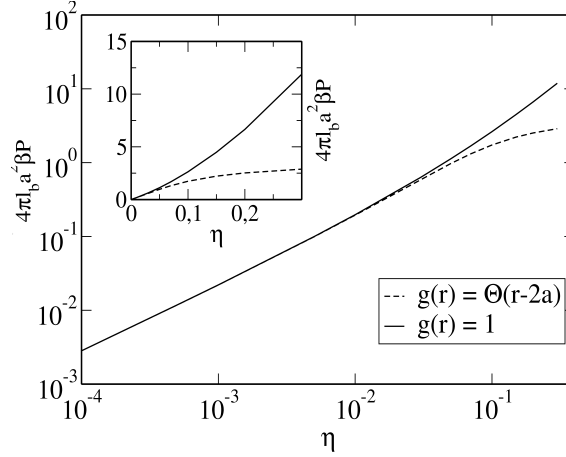


Figura 5.2: Pressão $\tilde{P} = 4\pi a^2 \ell_b \beta P$ como função da fração de volume no regime de saturação, para suspensões deionizadas ($\kappa = 0$), em escala log – log. Vemos que a introdução da região de exclusão modifica completamente a forma da pressão em relação ao modelo de Jellium original (curva contínua). Isso é consequência do comportamento distinto da carga efetiva previsto pelos dois modelos. O gráfico interno mostra as mesmas curvas em escala linear.

introdução de uma região de exclusão que *decreça* com o aumento da densidade. Veremos agora de que maneira isso é feito.

5.2 Efeitos de exclusão eletrostática

Como vimos no capítulo anterior, os modelo de cela e de Jellium assumem situações opostas. No primeiro deles, a forte repulsão eletrostática produz um ordenamento típico de estado sólido, o que permite definir uma região de exclusão ao redor de cada colóide. Já o modelo de Jellium pressupõe uma estrutura desordenada, mais típica de um estado líquido, de forma a considerar uma correlação homogênea $g(r) = 1$. Nesse sentido, podemos dizer que os dois modelos são complementares um ao outro. Isso sugere a elaboração de um modelo intermediário, que reúna as principais características de cada um deles. Para isso, vamos agora considerar a modificação no modelo de Jellium que consiste em definir uma região de exclusão eletrostática na qual $g(r) = 0$, supondo uma distribuição homogênea $g(r) = 1$ além dessa região. Novamente, vamos utilizar a renormalização de carga auto consistente, $Z_{back} = Z_{eff}$, de modo que a única alteração em relação ao modelo de Jellium original está na forma da função de correlação.

Definimos a região de exclusão com base na observação de que, em situações típicas, o ponto de máximo da função de correlação colóide-colóide (que corresponde à distância de separação de maior probabilidade entre dois colóides) é situada aproximadamente no ponto $r_c = \rho^{-1/3}$ [40]. Assim, assumimos que a função de correlação $g(r)$ em (3.2) tem a seguinte forma:

$$g(r) = \Theta(r - r_c), \quad (5.4)$$

onde $r_c = \rho^{-1/3} = (4\pi/3\eta)^{1/3}$ é a distância típica de separação entre dois colóides em uma suspensão na ausência de sal. É importante observar que essa região de exclusão, de natureza eletrostática, diminui de tamanho a medida em que aumentamos a densidade.

Originalmente, esse modelo foi proposto por Lobaskin *et al.*, e foi intitulado m-Jellium (*modified Jellium*) [41]. Embora os resultados por eles obtidos concordem muito bem com medidas experimentais [42], esses resultados foram aparentemente obtidos através de uma reescala espacial da função de correlação (4.4) por um fator 2. Uma vez que não há, a princípio, uma justificativa física para a introdução dessa reescala, a validade do modelo proposto deve ser posta em dúvida, até que tal justificativa seja estabelecida¹. Mais tarde, discutiremos com mais detalhes o papel da reescala na função de correlação. Veremos agora os resultados obtidos usando-se a correlação (4.4) em combinação com a renormalização auto consistente. Mais uma vez, os procedimentos usados para encontrar a carga efetiva são os mesmos utilizados no modelo de Jellium.

A figura 4.3 compara as cargas efetivas obtidas através do modelo de Jellium original ($g(r) = 1$) com aquelas resultantes da introdução da exclusão eletrostática ($g(r) = \Theta(r - r_c)$), para suspensões deionizadas, no limite de saturação. Vemos agora um desacordo enorme entre os dois casos, para todos os valores de densidade. Embora o comportamento qualitativo das duas curvas seja similar (como podemos visualizar pelo gráfico interno da figura), os valores das cargas efetivas derivados da correlação de exclusão são muito inferiores aqueles previstos pelo modelo de Jellium. De fato, até mesmo a dependência da carga efetiva com a densidade torna-se muito mais fraca nessa aproximação.

O desacordo é ainda maior quando comparamos os valores da carga efetiva resultantes da aproximação (4.4) com aqueles produzidos no modelo de cela. Como mostra a figura 3.3,

¹De fato, o uso da reescala nem mesmo é mencionado no trabalho original, e só foi conhecido após sua publicação, quando nossas tentativas de reproduzir esses resultados falharam.

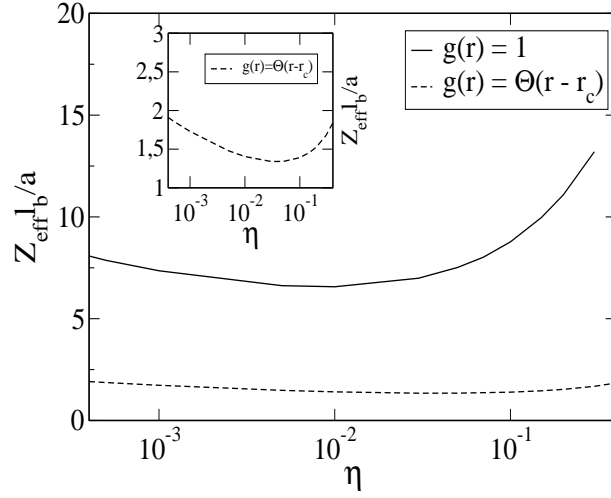


Figura 5.3: Carga efetiva como função da fração de volume para colóides esféricos em solução deionizada ($\kappa_{res} = 0$) no regime de saturação ($Z_{bare} \rightarrow \infty$). A inclusão da exclusão eletrostática produz cargas efetivas (curva tracejada) muito inferiores às resultantes do modelo de Jellium (curva contínua). O gráfico interno mostra que a curva inferior, em menor escala, apresenta comportamento semelhante ao da curva superior.

as cargas efetivas derivadas na aproximação de cela são superiores às obtidas no modelo de Jellium, e portanto muito maiores do que as encontradas usando-se a correlação (4.4). Esse não é, obviamente, o resultado esperado. Na verdade, esperávamos que a introdução de uma exclusão eletrostática no modelo de Jellium renormalizado representasse uma aproximação intermediária entre os modelos de cela e de Jellium, e que portanto os resultados obtidos nessa aproximação deveriam ser também intermediários aos resultados desses dois modelos, ou pelo menos próximo a eles. Porém, vemos que inclusão da região de exclusão aumenta a condensação de contraíons, subestimando o valor da carga efetiva. Diferentemente do modelo de cela, que impõe a eletroneutralidade na região de exclusão, essa aproximação exige a eletroneutralidade no sistema global. Aparentemente, essa condição faz com que a concentração de contraíons na região de exclusão seja maior quando comparada ao modelo de cela, de modo que a carga efetiva torna-se menor.

Para finalizar, mostramos na figura 4.4 como a reescala da função de correlação por um fator 2 resulta em um aumento no valor das cargas efetivas (suspensão deionizada, regime de saturação). Vemos que esse procedimento produz um resultado mais razoável, pois a curva da carga efetiva está agora mais próxima às curvas obtidas nos outros dois modelos. Resta

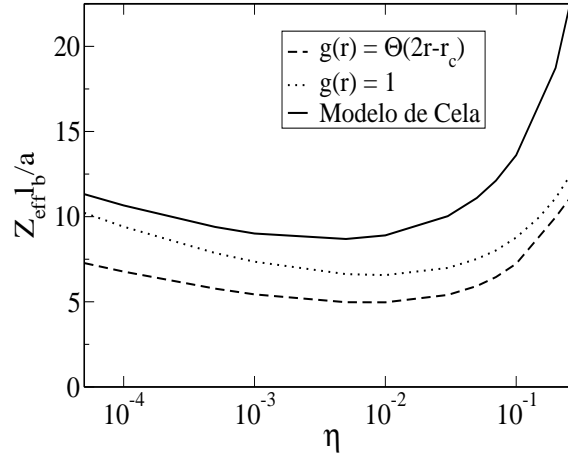


Figura 5.4: Cargas efetivas \tilde{Z}_{eff} como função da fração de volume para suspensão deionizada ($\kappa_{res} = 0$) no regime de saturação ($Z_{bare} \rightarrow \infty$). A curva superior (linha contínua) corresponde ao modelo de cela, a curva do meio (linha pontilhada) ao modelo de Jellium, e a curva inferior é obtida pelo procedimento auto consistente com $g(r) = \Theta(2r - r_c)$.

saber se esse ajuste é apenas acidental, ou se existe de fato uma causa física que justifique a reescala da $g(r)$. Se existir, deve-se então questionar qual o fator de escala mais adequado a ser utilizado, uma vez que a escolha do fator 2 em [41] parece ter sido feita de forma arbitrária.

5.3 Correlações auto consistentes

Vimos nas seções anteriores que as modificações do modelo de Jellium baseadas na inclusão de uma região de exclusão, além da qual a distribuição de macroíons é homogênea, parece não produzir bons resultados. Na tentativa de compreender melhor os efeitos das correlações entre os macroíons nos parâmetros efetivos do sistema, seguiremos agora uma abordagem mais completa, a qual faz uso de todos os conceitos introduzidos nos capítulos anteriores (equações integrais, equação de PB, potencial de DLVO, carga efetiva e renormalização de Jellium) para estudar propriedades do sistema de maneira auto consistente.

A figura 4.5 mostra as funções de correlação obtidas usando-se o potencial de DLVO com os parâmetros efetivos extraídos do modelo de Jellium renormalizado (suspensões deionizadas, regime de saturação). Essas curvas resultam da resolução da equação de OZ (1.27)

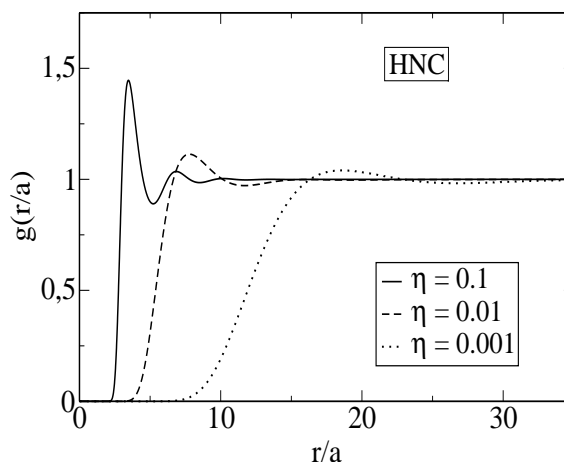


Figura 5.5: Funções de correlação $g(\tilde{r})$ para partículas interagindo via potencial DLVO, com parâmetros efetivos do Jellium. A relação de clausura utilizada é a HNC, e as frações de volume $\eta = 0.01$ (linha pontilhada), $\eta = 0.05$ (linha tracejada) e $\eta = 0.1$ (linha contínua).

com a relação de clausura HNC (1.31). Podemos observar, a partir dessa figura, uma clara inconsistência no modelo de Jellium: *partindo-se* da hipótese de que a correlação entre os macroíons pode ser representada por uma distribuição homogênea $g(r) = 1$, e usando-se os parâmetros efetivos daí resultantes para determinar a interação efetiva entre esses macroíons, *conclui-se* que as correlações têm a forma inhomogênea ilustrada na figura. Essa contradição tem origem no fato de que, uma vez que fixamos um macroíon na origem do sistema de coordenadas, a distribuição dos demais macroíons ao redor dele vai depender da forma como esses macroíons interagem com o macroíon fixo. O modelo de Jellium, ao assumir uma correlação homogênea em torno do colóide fixo, parte do princípio de que as interações são fracas o suficiente para que os demais colóides sejam indiferentes à sua presença. Contudo, sabemos que as interações eletrostáticas, governadas (aproximadamente) pelo potencial de DLVO, e a interação de caroço duro (a curtas distâncias) devem desempenhar um papel não trivial nas correlações entre os colóides.

A fim de eliminar essa contradição, propomos uma forma auto consistente de se determinar as funções de correlação e os parâmetros efetivos do sistema, usando para isso um procedimento iterativo. Sabemos que a correlação entre os colóides depende da maneira como esses colóides interagem entre si. A interação entre eles depende, por sua vez, dos parâmetros efetivos do sistema. Para dadas condições fixas (como concentração de ma-

croíons, carga do colóide e concentração de sal), esses parâmetros estão relacionados com a função de correlação via equação de PB (3.2). Essas relações de interdependência sugerem que uma solução auto consistente pode ser encontrada se ajustarmos iterativamente a carga efetiva, a função de correlação e o potencial de pares. Desde já, é importante observar que a solução auto consistente não é, necessariamente, a solução real do problema (embora o contrário seja verdadeiro). De fato, o critério de auto consistência é uma condição necessária, porém não suficiente, para se estabelecer uma solução para o problema. Veremos agora os procedimentos que permitem encontrar as correlações auto consistentes.

Primeiramente, fixamos um macroíon na origem do sistema de coordenadas. Como uma primeira aproximação, supomos que a distribuição dos demais macroíons ao redor dele segue a distribuição homogênea proposta no modelo de Jellium, $g_0(r) = 1$. Usando o critério de renormalização auto consistente $Z_{eff} = Z_{back}$, resolvemos a equação de PB, da mesma forma como é feito no modelo de Jellium original. Encontramos assim, como primeira aproximação, os parâmetros efetivos do modelo de Jellium renormalizado, $Z_{eff}^{(0)}$ e $\kappa_{eff}^{(0)}$.

O próximo passo consiste em supor que a interação entre os macroíons é, além da região de exclusão caroço duro $r < 2a$, descrita pelo potencial *efetivo* de DLVO:

$$\beta v(\tilde{r}) = \begin{cases} \infty, & \tilde{r} < 2 \\ \frac{a}{\ell_b} \frac{\tilde{Z}_{eff}^2}{(1 + a\kappa_{eff})^2} \frac{e^{-a\kappa_{eff}(\tilde{r} - 2)}}{\tilde{r}}, & \tilde{r} > 2. \end{cases} \quad (5.5)$$

Nesse ponto, o sistema originalmente composto de microíons e macroíons é mapeado em um sistema de uma componente (macroíons mais contraíons condensados), cuja interação é descrita por meio de parâmetros efetivos. Assim, substituindo no potencial acima os parâmetros encontrados pela renormalização auto consistente ($Z_{eff}^{(0)}$ e $\kappa_{eff}^{(0)}$), podemos usar as técnicas de equações integrais para sistemas de uma componente, descritas no capítulo 1, para determinar uma nova função de correlação $g_1(r)$. A unicidade dessa função com respeito aos parâmetros efetivos é garantida pelo teorema de Henderson, o qual estabelece que a relação entre o potencial de interação de pares e a função de correlação é unívoca [43].

Esses procedimentos definem um passo do processo iterativo. Uma vez obtida a nova função de correlação $g_1(r)$, essa é substituída na equação de PB (3.2), e novamente o critério de auto consistência permite determinar parâmetros efetivos $Z_{eff}^{(1)}$ e $\kappa_{eff}^{(1)}$, a partir dos quais uma nova função de correlação é encontrada. O processo é então repetido até que o critério

de auto consistência $Z_{eff}^{(i+1)} = Z_{eff}^{(i)}$ seja satisfeito. Essa condição automaticamente implica que as relações $g_i = g_{i+1}$, e $u_{eff}^{(i+1)} = u_{eff}^{(i)}$ são também verificadas.

É interessante observar o caráter de *coarse graining* desse procedimento: um colóide é colocado na origem do sistema de coordenadas, produzindo uma distribuição média *fixa* dos demais macroíons ao redor dele. Para essa distribuição fixa, a equação de PB permite integrar os graus de liberdade dos microíons, resultando em uma renormalização dos parâmetros que determinam a interação entre os colóides. Com base nessa renormalização, integramos então os graus de liberdade dos $(N - 1)$ colóides distribuídos em torno do colóide fixo (usando agora equações integrais para o sistemas de uma componente), o que gera outra distribuição média $g(r)$. Esse procedimento de integrar os graus de liberdade dos microíons para uma configuração média fixa dos macroíons, até satisfazer a condição de auto consistência, é muito semelhante àquele realizado em [20]. A diferença fundamental é que nesse trabalho os graus de liberdade dos microíons são integrados através da equação de OZ para o sistema composto, ao passo que aqui essa integração é feita pela resolução da equação de PB, partindo-se do princípio que o potencial de interação é o de DLVO.

Outro aspecto importante que deve ser mencionado é que, ao integrar os graus de liberdade dos microíons por meio da equação de PB para uma distribuição fixa $g(r)$, estamos supondo implicitamente que interação entre microíons e macroíons é descrita por um “campo externo” provocado pela distribuição de macroíons, e que esse campo tem ainda a forma (2.9) se a distribuição (2.15) for substituída por uma distribuição *média*. Esperamos essa aproximação seja justificada pela renormalização auto consistente $Z_{eff} = Z_{back}$. Se isso for verdade, a distribuição média $g(r)$ deve se referir à média de colóides mais contraíons condensados, ao passo que a densidade de contraíons $\rho_+(r)$ deve representar a distribuição de contraíons “livres” (não condensados).

Vemos pela forma do potencial (4.5) que a aproximação em questão introduz um novo parâmetro: o fator de acoplamento ℓ_b/a . Como vimos, esse fator mede a intensidade das interações eletrostáticas, quando comparadas à energia térmica kT . Intuitivamente, sabemos que a função de correlação deve, de fato, depender desse parâmetro. Para $\ell_b/a \ll 1$, a energia térmica é muito maior que a energia de interação eletrostática, de forma que o sistema deve se comportar de forma similar a um gás ideal, apresentando uma estrutura tipicamente desordenada. O mesmo ocorre no limite oposto, quando $\ell_b/a \gg 1$, onde então o grande

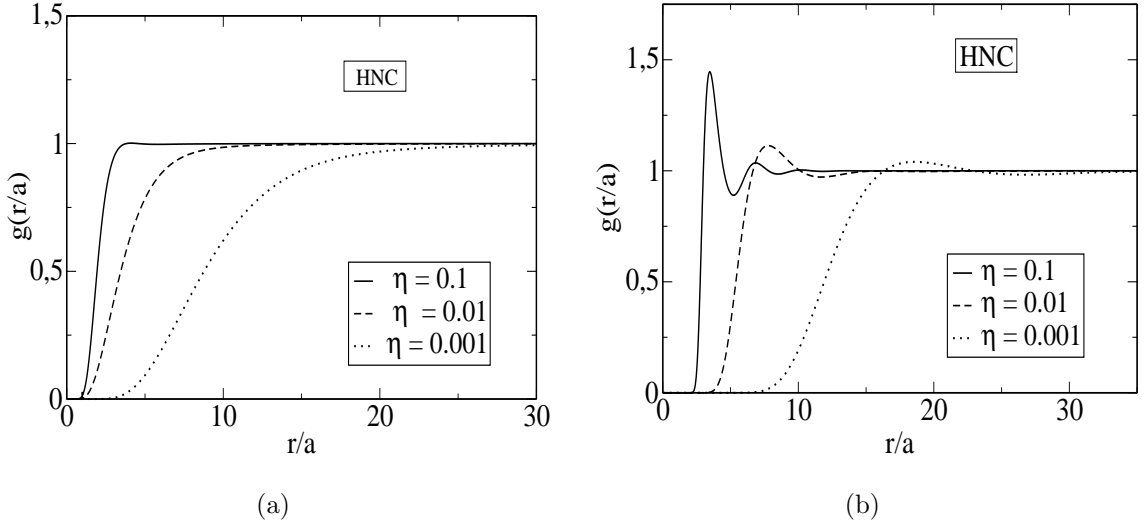


Figura 5.6: Funções de correlação em suas configurações a) inicial (parâmetros do Jellium) e b) final (solução auto consistente) para suspensões coloidais deionizadas no regime de saturação. Essas curvas são obtidas usando-se HNC com $\ell_b/a = 0.3558$. As curvas pontilhadas são para $\eta = 0.001$, curvas tracejadas para $\eta = 0.01$ e as curvas contínuas representam $\eta = 0.1$. As cargas efetivas encontradas ao fim do procedimento auto consistente são $\tilde{Z}_{eff} = 2.918$ ($\eta = 0.001$), $\tilde{Z}_{eff} = 1.651$ ($\eta = 0.01$) e $\tilde{Z}_{eff} = 1.602$ ($\eta = 0.1$).

acoplamento eletrostático aumenta a condensação de contraíons, diminuindo a interação eletrostática entre os colóides. Nas situações intermediárias, as correlações eletrostáticas são em geral mais fortes, fazendo com que o sistema apresente uma estrutura ordenada. Nos modelos de Jellium e de cela, esse fator não aparece explicitamente, pois a estrutura do sistema é definida implicitamente, assumindo-se regimes de altas ou baixas densidades. Já nessa aproximação, o uso explícito desse parâmetro permite obter cargas efetivas distintas para cada valor a ele associado. Isso é particularmente útil quando comparamos os resultados aqui obtidos com resultados de simulações de Monte Carlo ou dinâmica molecular, onde esse parâmetro também é considerado explicitamente [45].

Antes de apresentarmos os resultados dessa aproximação, é interessante discutirmos brevemente os detalhes de implementação do modelo. Para uma dada função de correlação $g(r)$, a equação de PB é resolvida numericamente, e a carga efetiva segue da aplicação do critério de renormalização auto consistente. O método usado na implementação desse passo é o método 2 discutido no capítulo anterior. Os parâmetros efetivos que daí resultam são

usados no potencial (4.5), e a função de correlação é calculada numericamente resolvendo as equações integrais com uma dada relação de clausura. No apêndice A, ilustramos o método utilizado para resolver a equação de OZ. Um cuidado especial deve ser tomado quando usamos a relação de Roger Young (1.33) como relação de clausura. A razão disso é que em sistemas onde as interações são descritas por potenciais efetivos derivados de processos de *coarse graining*, a pressão de virial (1.14) falha ao descrever a compressibilidade real do sistema. Contudo, no caso de suspensões deionizadas, onde a pressão total do sistema é devida predominantemente à contribuição dos contraíons [44], podemos substituir a compressibilidade de virial pela compressibilidade resultante da aplicação de (1.15) em (3.46), ou seja:

$$4\pi a^2 \ell_b \beta \chi^{-1} = 3\eta \tilde{Z}_{eff}. \quad (5.6)$$

Essa relação é então usada, juntamente com a compressibilidade de flutuações (1.16) para estabelecer o critério de consistência da relação de RY.

Vamos agora analisar os resultados obtidos através dessa aproximação. A figura 4.6 mostra as funções de correlação em suas configurações iniciais (com parâmetros do Jellium), e as configurações finais correspondentes (obtidas através da condição de auto consistência), obtidas para uma suspensão deionizada no regime de saturação, com $\ell_b/a = 0.3558$, e usando a relação de HNC. Claramente, vemos um desacordo muito grande entre as configurações inicial e final. A diferença é maior para $\eta = 0.1$, onde a configuração inicial, representada por uma correlação típica de estrutura ordenada, acaba por se transformar em uma configuração desordenada. De fato, vemos que para as três densidades consideradas, a solução auto consistente pode ser bem representada pela função de Heaviside $\Theta(r - r_c)$, estudada na seção anterior. Isso explica porque as cargas efetivas obtidas nas duas aproximações são bastante próximas.

A discordância das funções de correlação obtidas com resultados de simulação é ilustrada na figura 4.7a. Nessa figura, mostramos as funções de correlação auto consistentes obtidas nas aproximações de PY e HNC, para $\eta = 0.08$, $\ell_b/a = 0.3558$, $\kappa_{res} = 0$ e $Z_{bare} \rightarrow \infty$, bem como a curva “exata” correspondente, obtida por dinâmica molecular no modelo primitivo [45]. Vemos que as correlações auto consistentes diferem radicalmente da curva de simulação, que reproduz a estrutura ordenada do sistema. O procedimento auto consistente, por sua vez, subestima a estrutura do sistema, fazendo com que a função de correlação se assemelhe

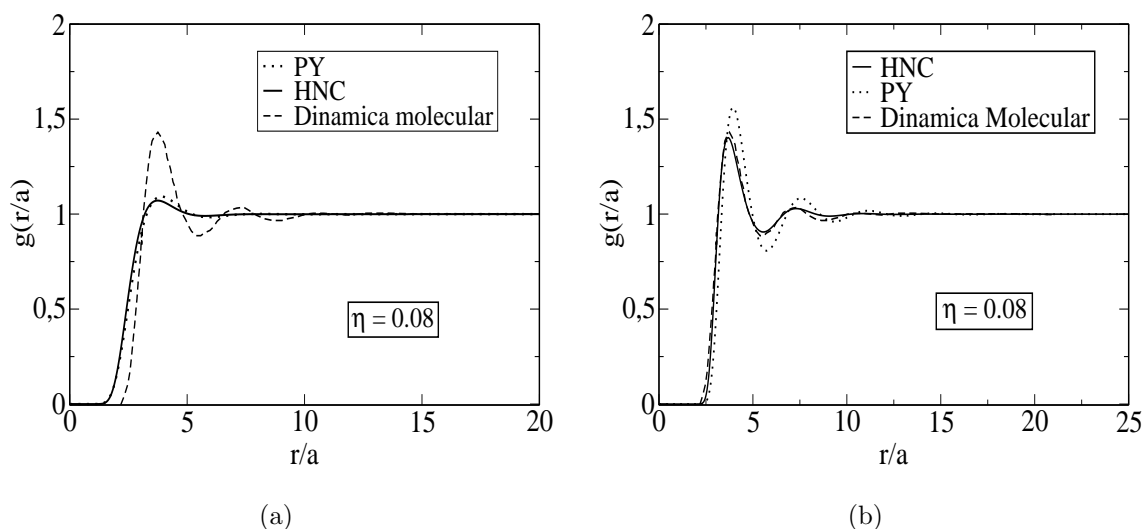


Figura 5.7: Funções de correlação para suspensões deionizadas no regime de saturação, para $\ell_b/a = 0.3558$ e $\eta = 0.08$. Em a) a função de correlação obtida em simulação de dinâmica molecular (curva tracejada) é comparada com as correlações auto consistentes obtidas nas aproximações de PY (curva pontilhada) e HNC (curva contínua). Em b), o resultado da simulação é comparado com as funções de correlação obtidas usando-se os parâmetros efetivos de Jellium para PY (curva pontilhada) e HNC (curva contínua).

à de um gás ideal ($g(r) \approx 1$) além de uma região de exclusão. O caráter oscilatório da função de correlação, com um máximo bem definido que caracteriza o ponto de maior probabilidade de encontrar outro macroíon, seguido de uma vale de menor probabilidade, desaparece completamente. Na figura 4.7b vemos que o modelo de Jellium, por outro lado, reproduz bem a função de correlação original do sistema, sendo a concordância quase exata na aproximação de HNC.

Concluimos então que o procedimento auto consistente aqui utilizado para encontrar a função de correlação e os parâmetros efetivos apresenta resultados que obviamente não reproduzem o comportamento real do sistema, como fica evidente pelas figuras 4.6 e 4.7. O motivo principal motivo dessa discordância parece ser o fato de que a presença de uma região de exclusão (onde $g(r) = 0$) na vizinhança do colóide central subestima o valor da carga efetiva, como já visto nas seções anteriores. Como consequência, as interações eletrostáticas entre os macroíons são também subestimadas, fazendo com que a solução auto consistente seja mais característica de um sistema desordenado. Como já vimos, esse

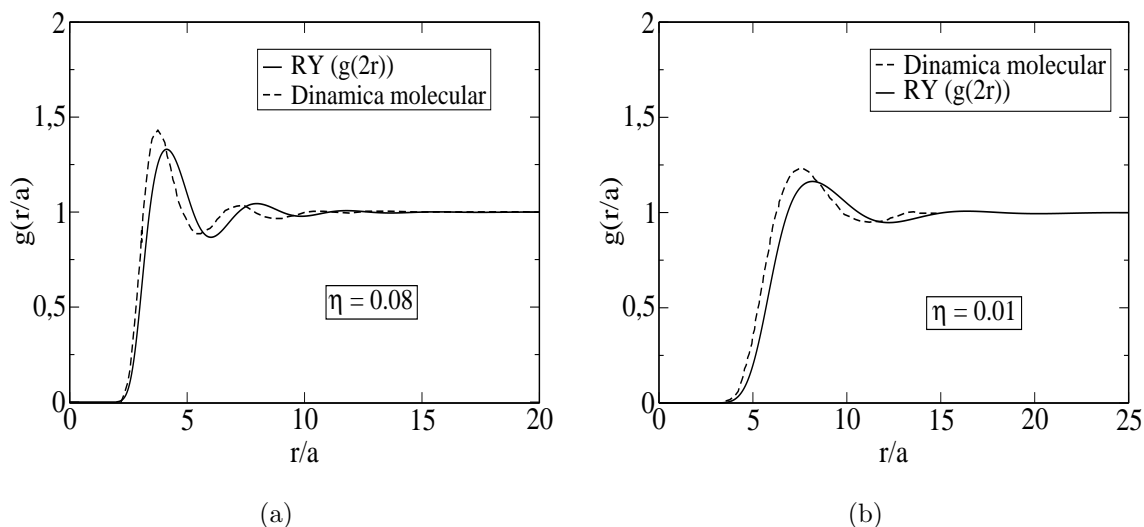


Figura 5.8: Comparação entre as funções de correlação obtidas pelo procedimento auto consistente com reescala por um fator 2 na função de correlação (curva contínua), e as curvas resultantes de simulação de dinâmica molecular (curvas tracejadas), para a) $\eta = 0.08$ e b) $\eta = 0.01$. A relação de clausura utilizada é a de RY. Ambas a figuras se referem a suspensões deionizadas no regime de saturação, com $\ell_b/a = 0.3558$ e $\eta = 0.08$. Podemos ver claramente que a reescala de fator 2 produz uma função de correlação que se ajusta muito melhor aos resultados de simulação, quando comparada ao procedimento sem a reescala.

efeito pode ser atenuado introduzindo-se um fator de reescala na função de correlação. Isso sugere que o procedimento auto consistente deva ser realizado em conjunto com uma reescala em $g(r)$, produzindo cargas efetivas maiores, e portanto uma solução auto consistente que reproduza adequadamente as características estruturais do sistema. Para investigar esse efeito, realizamos o procedimento auto consistente substituindo a $g(r)$ original por $g(2r)$. O resultado, ilustrado na figura 4.8 para $\eta = 0.08$, $\eta = 0.01$ e $\ell_b/a = 0.3558$, mostra que de fato a reescala produz curvas de correlação mais próximas aquelas obtidas nas simulações.

Embora apresente melhores resultados, o procedimento da reescala é muito artificial, e não deve ser considerado correto até que seja dada uma razão clara que justifique seu uso. Antes de procurar outras modificações que possam aprimorar o modelo aqui proposto, é conveniente enumeramos as principais hipóteses que fundamentam esse modelo. São elas:

- 1) A validade do potencial de DLVO.
- 2) O fato de que a distribuição *fixa* de macroíons (2.14) pode ser substituída por uma

distribuição *média* $\rho g(r)$ se a carga efetiva for devidamente renormalizada.

3) A carga efetiva deve ser renormalizada segundo a condição de auto consistência ($Z_{back} = Z_{eff}$).

4) A unicidade de uma solução auto consistente.

Essas são as premissas básicas assumidas pelo modelo. A não verificação de uma ou mais dessas condições pode justificar a falha observada na tentativa de descrever o comportamento real do sistema.

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas

Em resumo, nosso trabalho consistiu em investigar os efeitos da inclusão de correlações não homogêneas no modelo de Jellium renormalizado. Infelizmente, vimos que nenhuma das correlações aqui estudadas produziram resultados melhores do que aqueles obtidos dentro dos modelos clássicos de cela e do Jellium renormalizado original. Essa parece ser uma característica comum na teoria de sistemas carregados: em geral, modelos mais simples descrevem melhor as características essenciais do sistema, quando comparados a modelos mais elaborados [10]. Esperamos contudo que, através de uma devida modificação dos procedimentos aqui utilizados, possamos levar em conta adequadamente os efeitos de uma correlação não homogênea na determinação das interações efetivas do sistema.

Mostramos que uma possível alteração que pode ser realizada com sucesso consiste em reescalar a função de correlação por um fator $\alpha > 1$. De fato, vimos que todas as tentativas de introduzir uma região de exclusão no modelo de Jellium renormalizado resultam em valores muito pequenos para as cargas efetivas. O uso da correlação reescalada $g(\alpha r)$, contudo, faz com que a região de exclusão seja menor, o que produz cargas efetivas maiores. Aqui, mostramos que a escolha $\alpha = 2$ já altera consideravelmente os resultados obtidos. Não sabemos, entretanto, se essa é a escolha mais adequada, nem mesmo se existe uma justificativa para o uso de um fator de reescala. Assim, o primeiro passo seria estabelecer um critério, fundamentado nas bases da teoria da mecânica estatística do estado líquido, que permita associar um valor a esse parâmetro. Se o valor encontrado for igual a um, significa que não há justificativa teórica para o uso da reescala na $g(r)$. Uma possível forma de realizar

esse procedimento seria, por exemplo, integrar o funcional de energia livre que resulta da substituição de $g(r)$ por $g(\alpha r)$, e então minimizar a energia livre com respeito a α .

Existe também a possibilidade de que a renormalização auto consistente da carga efetiva $Z_{back} = Z_{eff}$ não seja compatível, por alguma razão, com o uso de uma correlação não homogênea. Isso exigiria então a substituição dessa condição por um outro critério de renormalização. Novamente, surge a dúvida de como se estabelecer esse critério, que provavelmente deve introduzir, assim como a reescala da $g(r)$, a presença de um novo parâmetro na teoria. Outra possibilidade seria ainda representar as interações do sistema de uma componente por meio de algum outro potencial efetivo. Como vimos, o potencial de DLVO tem sua origem em uma teoria de campo médio linear, e seu uso para descrever interações a curtas distâncias deve ser considerado com cautela.

Embora não tenha apresentado bons resultados no sentido de reproduzir propriedades reais de suspensões coloidais carregadas, esperamos que esse trabalho possa contribuir, de alguma forma, para desenvolver a compreensão teórica do comportamento desses complexos sistemas.

Apêndice A

Solução numérica da equação de Ornstein-Zernike

Ilustraremos aqui os procedimentos numéricos usados na resolução a equação de Ornstein-Zernike (OZ) para sistemas de uma componente. Partimos da hipótese de que o sistema é descrito por um potencial de pares isotrópico. O método que utilizamos para encontrar a solução dessa equação, para um conjunto fixo de parâmetros, é baseado em um processo iterativo. Esse não é o método mais seguro, e métodos mais elaborados podem ser também utilizados. Contudo, é simples de implementar e apresenta, em geral, rápida convergência.

Para fins numéricos, é conveniente reescrevermos a equação de OZ no espaço recíproco em termos de uma nova variável $\Gamma(k)$, chamada função de correlação indireta, que é definida pela relação:

$$\Gamma(k) \equiv H(k) - C(k). \quad (\text{A.1})$$

Enquanto as funções de correlação direta e total apresentam descontinuidades nos pontos onde o potencial é descontínuo, o mesmo não ocorre, em geral, com a função de correlação indireta $\Gamma(k)$. Em termos dessa grandeza, a equação de OZ (1.28) assume a seguinte forma:

$$\Gamma(k) = \frac{\rho C^2(k)}{1 - \rho C(k)}. \quad (\text{A.2})$$

A relação entre $\Gamma(k)$ e sua representação no espaço real, $\gamma(r)$, é dada por uma transformada de Fourier:

$$\Gamma(k) = \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \gamma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 2\pi \int_0^\infty r^2 \gamma(r) dr \int_\pi^0 e^{ikr \cos \theta} d \cos \theta. \quad (\text{A.3})$$

A última integral do lado esquerdo pode ser facilmente resolvida, resultando:

$$k\Gamma(k) = 4\pi \int_0^\infty r\gamma(r) \sin(kr) dr. \quad (\text{A.4})$$

Assim, se definirmos as quantidades $\tilde{\Gamma}(k) \equiv k\Gamma(k)$ e $\tilde{\gamma}(r) \equiv r\gamma(r)$, vemos que essas grandezas estão relacionadas por meio de uma transformada de Fourier Seno. Tomando a transformação inversa, obtemos:

$$\tilde{\gamma}(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \tilde{\Gamma}(k) \sin(kr) dk. \quad (\text{A.5})$$

Relações equivalentes são também verificadas entre $\tilde{C}(k) \equiv kC(k)$ e $\tilde{c}(r) \equiv rc(r)$. Em termos dessas novas variáveis, a equação de OZ é escrita como:

$$\tilde{\Gamma}(k) = \frac{\rho\tilde{C}^2(k)}{k(1 - \tilde{C}(k))}. \quad (\text{A.6})$$

Analogamente, as relações de HNC (1.31) e PY (1.32) podem ser reescritas como:

$$\tilde{c}(r) = r(F(r) + 1)e^{(\tilde{\gamma}(r)/r)} - \tilde{\gamma}(r) - r \quad (\text{A.7})$$

e

$$\tilde{c}(r) = F(r)(\tilde{\gamma}(r) + r), \quad (\text{A.8})$$

respectivamente. Aqui, $F(r) \equiv e^{-\beta v(r)} - 1$ é a chamada função de Mayer. Da mesma forma, a relação de RY (1.33) assume a forma:

$$\tilde{c}(r) = -\tilde{\gamma}(r) - r + (F(r) + 1) \left(1 + \frac{e^{\tilde{\gamma}(r)} f(r, \alpha) - 1}{f(r, \alpha)} \right), \quad (\text{A.9})$$

com $f(r, \alpha) = 1 - e^{\alpha r}$.

A equação de OZ (A.6), em conjunto com uma das relações de clausura (A.7), (A.8) ou (A.9) deve então ser integrada numericamente. Ao final do processo, as funções $\tilde{\gamma}(r)$ e $\tilde{c}(r)$ são usadas para determinar a função de correlação $g(r)$ através da relação:

$$g(r) = h(r) + 1 = \frac{\tilde{\gamma}(r) + \tilde{c}(r)}{r} + 1. \quad (\text{A.10})$$

Os procedimentos que levam à solução de (A.6) são os seguintes. Primeiramente, consideramos uma função “tentativa” $\tilde{c}_0(r)$. Em geral, isso é feito tomando-se $\tilde{c}(r) = rF(r)$. Calculamos então a $\tilde{C}_0(k)$ correspondente, por meio da transformada de Fourier seno de

$\tilde{c}_0(r)$. Na prática, fazemos isso aproximando a integral em (A.4) por um somatório discreto, de modo que:

$$\tilde{C}_0(ldk) = 4\pi dr \sum_{j=1}^L \sin(kjldr) \tilde{c}_0(jdr), \quad (\text{A.11})$$

onde dr e dk são os diferenciais discretizados nos espaços real e recíproco, respectivamente, com $k = ldk$ e $r = jdr$. O somatório acima pode ser realizado de forma eficiente através de uma transformada de Fourier rápida. Nesse caso, devemos ter $dk = \pi/(Ldr)$, e L deve ser um potência de 2. Tecnicamente, a transformada de Fourier rápida pode ser implementada separadamente em um subprograma.

Uma vez obtida a função $\tilde{C}_0(k)$, essa é substituída na equação de OZ (A.6), o que permite determinar $\tilde{\Gamma}(k)$. Tomando então a transformada de Fourier inversa dessa função, obtemos $\tilde{\gamma}(r)$. Essa função é então substituída, juntamente com $c_0(r)$, em uma das relação de clausura (A.7), (A.8) ou (A.9) para encontrar uma nova função de correlação direta, $\tilde{c}_1(r)$.

Aqui termina uma iteração do procedimento. O processo é então repetido, até que a condição $\tilde{c}_i(r) = \tilde{c}_{i+1}(r)$ seja satisfeita, dentro de critérios de aproximação pré-estabelecidos. Em geral, a função de correlação direta $c_j(r)$ é definida em cada passo como uma média ponderada das funções de correlação direta dos passos anteriores: $c_{j+1}(r) = \xi c_j(r) + (1-\xi)c_{j-1}(r)$, com $0 \leq \xi \leq 1$. O valor de ξ é ajustado de forma a garantir mais rápida convergência.

Se a relação de clausura utilizada é a de Roger Young, devemos associar um valor “tentativa” também para α , e então usar a função de correlação resultante para verificar se a condição de consistência é satisfeita. No nosso caso, onde o potencial de pares depende da densidade, a aplicação da compressibilidade de virial não produz bons resultados. Contudo, para suspensões deionizadas, podemos aproximar a pressão total no sistema pela pressão devida aos contraíons, dada por $\tilde{P} = 3\eta\tilde{Z}_{eff}$. Assim, o critério de consistência exige a igualdade entre as compressibilidades de flutuações

$$\frac{\rho\chi}{\beta} = 3\eta \int \tilde{r}^2 h(\tilde{r}) d\tilde{r} \quad (\text{A.12})$$

e da aproximação de Jellium,

$$\frac{\rho\chi}{\beta} = Z_{eff} = \frac{\tilde{Z}_{eff}^a}{\ell_b}. \quad (\text{A.13})$$

Para um valor fixo de α , a $g(r)$ obtida é inserida nas expressões acima, a fim de verificar o critério de consistência. Caso esse não seja satisfeito, o valor de α é reajustado, e uma

nova função de correlação é então calculada. O procedimento é então repetido até encontrar um valor de α para o qual as compressibilidades acima coincidam.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Hara, ed., *Polyelectrolytes: Science and Technology* (Marcel Dekker, New York, 1993).
- [2] C. Holm, P. Kekicheff e R. Podgornik, eds., *Electrostatic Effects in Soft Matter and Biophysics*, vol. 46 of NATO Science Series II - Mathematics, Physics and Chemistry (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, NL, 2001).
- [3] A. P. Gast e W. B. Russel, *Phys. Today* 51, 4 (1998).
- [4] D. Frenkel, *Science* 296, 65 (2002).
- [5] O. D. Velev e E. W. Kaler, *Adv. Mater.* 12, 531 (2000).
- [6] R. J. Ellis e A. P. Minton, *Nature* 425, 27 (2003)
- [7] A. P. Minton, *Biophys. Chem.* 57, 1 (1995).
- [8] L. Belloni, *J. Phys.: Condens. Matter* 12, R549 (2000).
- [9] E. J. W. Verwey e J. Th. G. Overbeek, “Theory of the Stability of Lyophobic Colloids”, (Elsevier, New-York, 1948).
- [10] Y. Levin, *Rep. Prog. Phys.* 65, 1577 (2002).
- [11] J.-P Hansen e H. Löwen, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 51, 209 (2000).
- [12] Y. Levin, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004).
- [13] S. Pianegonda, Y. Levin e M. Barbosa, *Europhysics Letters* 71 (5), 831 (2005).

- [14] J.-P Hansen e I.R. McDonald, Theory os Simple Liquids. Lomdon: Academic. 2nd ed. (1986)
- [15] A. A. Louis, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 9187 (2002).
- [16] L. Blum e J. S. Hoye, J. Phys. Chem. **81**, 1311 (1977).
- [17] F. J. Rogers e D. A. Young, Phys. Rev. A **30**, 999 (1984).
- [18] L. Belloni, J. Chem. Phys **85**, 519 (1986).
- [19] P. González-Mozuelos e M. D. Carbajal-Tinoco, J. Chem. Phys **109**, 11074 (1998).
- [20] Juan A. Anta e Santiago Lago, J. Chem. Phys **116**, 10514 (2002).
- [21] B. Beresford-Smith, D. Y. C. Chan e D. J. Mitchell, J. Colloid Interface Sci. **105**, 216 (1985).
- [22] R. Evans em Fundamentals of Inomogenous Fluids, H. Henderson. New York: Dekker (1991).
- [23] R. van Roji, M. Dijkstra, e J. P. Hansen, Phys. Rev. E **59**, 2010 (1999).
- [24] D. Y. C. Chan, Phys. Rev. E, **63**, 061806
- [25] M. N. Tamashiro, Y. Levin e M. C. Barbosa, Eur. Phys. J. B. **1**, 337 (1998).
- [26] E. Trizac, J. P. Hansen, J. Phys. Condens. Matter **8**, 9191 (1996).
- [27] N. D. Mermin, Phys. Rev. **137**, A1441 (1964).
- [28] M. Fushiki, J. Chem. Phys. **97**, 6700 (1992).
- [29] H. Löwen, J.P. Hansen e P.A. Maddeen, J. Chem. Phys. **98**, 3275 (1993).
- [30] M.N Tamashiro, Y. Levin e M.C. Barbosa, Physica A **258**, 341 (1998).
- [31] J. Dobnikar, Y. Chen, R. Rzehak e H.H. von Grünberg, J. Chem. Phys. **119**, 4971 (2003); J. Dobnikar, D. Halozan, M. Brumen, H.H. von Grünberg e R. Rzehak, Comput. Phys. Commun. **159**, 73 (2004).

- [32] J. Dobnikar, R.Castañeda-Priego, H.H. von Grünberg e E. Trizac, *New J. Phys.* **8**, 277 (2006).
- [33] S. Alexander, P.M. Chaikin, P. Grant, G.J. Morales, P. Pincus e D. Hone, *J. Chem. Phys.* **80**, 5776 (1984).
- [34] E. Trizac, M. Aubouy, L. Bocquet e H.H. von Grünberg, *Langmuir* **19**, 4027 (2003).
- [35] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **23**, 1057 (1955).
- [36] E. Trizac e Y. Levin, *Phys. Rev. E* **69**, 031403 (2004).
- [37] S. Pianegonda, E. Trizac e Y. Levin, *J. Chem. Phys.* **126**, 014702 (2007).
- [38] B. Beresford-Smith, D.Y.C. Chan e D.J Mitchell, *J. Colloid Interface Sci.* **105**, 216 (1984).
- [39] F.G. Donnan, *Chem. Rev.* **1**, 73 (1924).
- [40] B. D'Aguzzo, U. Genz, e R. Klein, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, SA379 (1990).
- [41] R.Castañeda-Priego, L. F. Rojas-Ochoa, V. Lobaskin e J. C. Mixteco-Sánchez, *Phys. Rev. E* **74**, 051408 (2006).
- [42] L. F. Rojas-Ochoa, R. Castañeda-Priego, V. Lobaskin, A. Stradner, F. Scheffold, P. Schurtenberger, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 178304 (2008)
- [43] R. L. Henderson, *Phys. Lett. A* **49**, 197 (1974).
- [44] E. Trizac, J. Dobnikar, L. Belloni, H. H. von Grünberg, R. Castañeda-Priego, *Phys. Rev. E* **75**, 011401 (2007)
- [45] P. Linse, *J. Chem. Phys.* **113**, 4359 (2000).