

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**CORRELAÇÕES ELETROSTÁTICAS E DE TAMANHO
EM UM MODELO DE CELA PARA DISPERSÕES
COLOIDAIS**

Alexandre Guimarães Derivi

Tese realizada sob orientação da Professora Dra. Marcia C. Barbosa e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

28 de Março de 2008.

Resumo

Dispersões coloidais estão presentes em muitas aplicações industriais e biológicas, tais como indústria de alimentos, cosméticos, produtos farmacêuticos e nanoestruturas. Devido a efeitos entrópicos, macromoléculas, quando imersas em uma solução de partículas pequenas, tendem a se aglomerar. Para evitar este fenômeno, cargas são adicionadas à superfície do colóide. Conseqüentemente, para manter o sistema neutro, a solução contém uma série de pequenos contraíons que neutralizam a carga do colóide. A inclusão de cargas pode evitar a aglomeração dos colóides, mas incorpora ao problema uma série de novos efeitos de natureza eletrostática. Todos estes efeitos, bem como o comportamento termodinâmico do sistema, no entanto, podem ser compreendidos analisando-se a distribuição de contraíons ao redor do colóide. Uma teoria muito simples que fornece esta distribuição de contraíons é a teoria de Poisson Boltzmann, na qual os contraíons são partículas pontuais e as interações eletrostáticas entre os íons são obtidas via potencial médio criado por todos os íons sobre um determinado contraíon, desconsiderando, desta forma, as correlações. Nesta tese respondemos à pergunta: quando correlações eletrostáticas e de tamanho são relevantes? Propusemos que correlações eletrostáticas são relevantes quando as interações eletrostáticas entre íons superam os efeitos entrópicos, ou seja, quando o parâmetro de plasma está acima de um certo limiar, $\Gamma_{2d} > 2$. Sugerimos, também, que o tamanho dos íons torna-se relevante quando a fração de volume dos contraíons na superfície do colóide está acima de um limiar, ou seja, $\phi_s > 0,2$. As duas propostas são testadas comparando-se os resultados obtidos via teoria de Poisson Boltzmann com os resultados provenientes de simulações. Em seguida, empregamos a teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade para incorporar correlações eletrostáticas. Comparamos os resultados obtidos via esta teoria com os resultados de simulações. Mostramos que a incorporação dos efeitos de correlações eletrostáticas resultam em um maior número de contraíons próximos à superfície do macroíon do que o observado via teoria de Poisson Boltzmann. Depois, introduzimos duas teorias de funcionais de densidade ponderada que incluem efeitos de correlações de tamanho: funcional de densidade ponderada com um peso baseado na teoria Debye-Hückel Buraco Cavidade e uma funcional de densidade ponderada com um peso constante. Comparamos os resultados obtidos através destas duas teorias com simulações, e observamos que a segunda teoria apresenta uma melhor concordância com as simulações. De maneira geral, as correlações de tamanho deixam os íons mais afastados do colóide do que o predito via teoria de Poisson Boltzmann. Finalmente, propusemos uma combinação da teoria Debye-Hückel-Buraco-Cavidade e funcional de densidade ponderada com um peso constante para tratar de problemas onde tanto correlações eletrostáticas como de tamanho se façam presentes. Observamos que para $\Gamma_{2d} < 2$ e $\phi_s < 0,2$ a teoria mista fornece os mesmos resultados que a teoria de Poisson Boltzmann; para $\Gamma_{2d} > 2$ e $\phi_s < 0,2$ a teoria mista fornece os mesmos resultados que a teoria Debye-Hückel-Buraco-Cavidade, pois somente correlações eletrostáticas são relevantes; para $\Gamma_{2d} < 2$ e $\phi_s > 0,2$ a teoria mista oferece o mesmo resultado que a teoria funcional de densidade ponderada com um peso constante; para $\Gamma_{2d} \approx 2$ e $\phi_s \approx 0,2$ ocorre uma compensação entre efeitos e a teoria mista fornece o mesmo resultado que a teoria de Poisson Boltzmann. Para $\Gamma_{2d} > 2$ and $\phi_s > 0,2$ efeitos de tamanho dominam e a teoria mista oferece os mesmos resultados que a teoria da funcional de densidade ponderada com um

peso constante.

Palavras-chave: Física da Matéria Condensada, Colóides, Gel, Emulsão, Estrutura de líquidos, Simulação de líquidos.

PACS Nos.: 62.20.-p; 61.20.Gy; 61.20.ja; 61.25.Hq; 61.46.Df; 82.70.Dd, 82.70.Gg; 82.70.Kj

Abstract

Colloidal dispersions are present in many industrial and biological applications going from food, cosmetics, pharmaceutical and nanostructures. Due to entropic effects the large macromolecules in a solvent made of small particles, agglomerate. In order to avoid this effect, charged groups are added to the colloidal surface. Consequently in order to keep the charge neutrality the solution is full of counterions. The addition of charges might stop agglomeration but adds a number of new phenomena that are deeply related to the distribution of the counterions around the macroion. One simple theory that describes this distribution is the Poisson Boltzmann approach in which the counterions are assumed to be point ions and where the electrostatic interactions between the counterions are taken into account as the average field on a single ion, ignoring correlations. In this thesis we address the question; when does electrostatic correlations and the size of the counterions are relevant? We propose that electrostatic correlations are relevant when the electrostatic interactions between the ions are bigger than the entropic effects. This assumption can be expressed by the plasma parameter being above a certain threshold, $\Gamma_{2d} > 2$. We also propose that the size of the counterions become relevant when the volume fraction of ions at the surface of the colloid is above a certain threshold $\phi_s > 0.2$. These two propositions are tested comparing results obtained with the PB theory with simulations. We then propose a theory to take into account the electrostatic correlations, the Debye-Hückel-Hole-Cavity and test this approach with simulations. The electrostatic correlation leads to more ions close to the colloid than the Poisson Boltzmann predicts. Next, we present two different approaches to account for size effects, the Weight Density Approximation based in the Debye-Hückel-Hole-Cavity theory and the Weight Density Approximation based in a constant weight. Comparison with simulations show that the second approach gives a better agreement. The size correlations lead to less ions close to the colloid than the Poisson Boltzmann approach predicts. Finally we propose a combination of the Debye-Hückel-Hole-Cavity and the Weight Density Approximation based in a constant weight to be the theory able to take into account both electrostatic and size correlations. Our result shows that for $\Gamma_{2d} < 2$ and $\phi_s < 0.2$ electrostatic and size correlations are irrelevant so Poisson Boltzmann is a good approach; for $\Gamma_{2d} > 2$ and $\phi_s < 0.2$ electrostatic correlations dominate and Debye-Hückel-Hole-Cavity gives a good approach; $\Gamma_{2d} < 2$ and $\phi_s > 0.2$ the Weight Density Approximation based in a constant weight gives the correct behavior; for $\Gamma_{2d} \approx 2$ and $\phi_s \approx 0.2$ the electrostatic correlation effects cancel the size effects and Poisson Boltzmann gives a good approximation. For $\Gamma_{2d} > 2$ and $\phi_s > 0.2$ size effects dominate.

Keywords: Colloids, gels, emulsions, Structure of liquids, Theory and models of liquid structure, Computer simulation of liquid structure, Structure of simple liquids, biological materials.

PACS Nos.: 62.20.-p; 61.20.Gy; 61.20.ja; 61.25.Hq; 61.46.Df; 82.70.Dd, 82.70.Gg; 82.70.Kj

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABELAS	1
1 Introdução	2
2 Teoria de Poisson-Boltzmann	14
2.1 Introdução	14
2.2 Aproximação de Poisson-Boltzmann	14
2.2.1 O Cálculo do Perfil de Densidades	15
2.2.2 Aplicações	21
2.2.3 Teste da Teoria de Poisson-Boltzmann frente à Correlações Eletrostáticas	25
2.2.4 Teste da Teoria de Poisson-Boltzmann Frente à Correlações de Volume Excluído	27
2.3 Resumo	33
3 Correlações Eletrostáticas	34
3.1 Teoria de Debye-Hückel Buraco - DHH	34
3.2 Teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade - DHHC	41
3.2.1 Resumo	44
4 Correlações de Tamanho	46
4.1 Funcionais de Densidade Local	46
4.2 Funcionais de Densidade Ponderadas	48

4.2.1	Prescrições para a Função Peso - DHHC	52
4.2.2	Prescrições para Função Peso ω_{const} - peso constante	57
4.3	Resumo	59
5	Correlações Eletrostáticas e de Tamanho	68
5.1	Introdução	68
5.2	Teoria de [(WDA - W0) + DHHC]	69
5.3	Resumo	73
6	Conclusões	80
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
	APÊNDICES	86
	Apêndice A – Simulação Monte Carlo (MC) para os Sistemas Estudados	86
A.1	Simulação de Monte Carlo para Íons de Tamanho Pontual	86
A.2	Simulação de Monte Carlo para Íons de Tamanho Finito	88
	Apêndice B – Implementação Numérica do método das Funcionais de Densidade	89
B.1	Método da Funcional de Densidade	89

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1	Aproximação entre um par de colóides e formação de agregado coloidal mais contraíon. A linha tracejada descreve o volume excluído ao redor das duas esferas.	3
1.2	Macroíon, contraíon, e a região de exclusão localizada entre a superfície do colóide e a linha tracejada. S_A representa a entropia desta configuração.	3
1.3	Aproximação entre um par de colóides e formação de agregado coloidal mais contraíon. A linha tracejada descreve o volume excluído ao redor das duas esferas. S_B representa a entropia desta configuração.	4
1.4	Distribuição de íons (contraíons) ao redor do macroíon central, e gráfico da concentração de íons $n(r)$ em função da distância ao centro do colóide, perfil de densidade de íons.	5
1.5	Blindagem da interação repulsiva entre macroíons, pela introdução de contraíons e eletrólitos, e conseqüente formação de agregado.	6
1.6	Ação do campo elétrico sobre o sistema, devido ao fenômeno de reversão de carga, gerando movimentação do colóide em sentido contrário ao que seria esperado.	7
1.7	Macro e contraíons espacialmente organizados sob a forma de uma estrutura periódica.	7
1.8	Estrutura da cela de Wigner-Seitz (WZ), mais meio neutralizador.	8
1.11	Contraíons formam uma camada difusa próximo a superfície do macroíon. Podemos identificar a dupla camada elétrica e o comprimento de Gouy-Chapman - λ_z . A superfície do macroíon é caracterizada pela densidade de carga σ^- , os contraíons possuem valência v e carga $+q$	9
1.9	Estrutura da cela de Wigner-Seitz (WZ) para simetria planar, macroíon infinito, plano, mais meio neutralizador. (b) Perfil de densidades esquemático proveniente da solução de Gouy-Chapman.	10

1.10	(a) Estrutura da cela de Wigner-Seitz (WZ) para simetria cilíndrica, macroíon cilíndrico, infinito, mais meio neutralizador. (b) Perfil de densidades de contraíons em função da distância ao macroíon (Solução esquemática).	11
2.1	Modelo de colóide para contraíons pontuais. Neste caso, verificamos que $r_c = r_0$, conforme observado na figura 1.8	21
2.2	Modelo de eletrólito primitivo de interação superfície - superfície entre planos de densidade de carga σ , separados por uma distância h , com contraíons de valência v	26
2.3	Distribuição de contraíons $P(r)$ para os sistemas 1, 2, 3 definidos na tabela 2.1. As curvas sólidas são os resultados das simulações de Monte Carlo (ver apêndice A); as curvas ponto tracejadas correspondem a predição da teoria de PB. Os contraíons são monovalentes, e os valores dos parâmetros de plasma Γ_{2d} estão indicados (as linhas tracejadas e pontilhadas serão analisadas no próximo capítulo).	27
2.4	Modelo de colóide, onde contraíons apresentam tamanho.	28
2.5	Densidade reduzida de partículas versus distância à superfície do colóide. Comparação entre a teoria de PB e Simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 1$. A linha pontilhada representa o resultado via predição de Poisson-Boltzmann, e a linha tracejada representa o resultado de simulação.	29
2.6	Distribuição de Contraíons versus distância à superfície do colóide. Comparação entre a teoria de PB e Simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 1$. A linha pontilhada representa o resultado via predição de Poisson-Boltzmann, e a linha tracejada representa o resultado de simulação.	30
2.7	Densidade de partículas versus distância à superfície do colóide. Comparação entre a teoria de PB e Simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 5$. A linha pontilhada representa o resultado via predição de Poisson-Boltzmann, e a tracejada resultado de simulação.	31
2.8	Distribuição de contraíons versus distância à superfície do colóide. Comparação entre a teoria de PB e Simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 5$. A linha pontilhada representa o resultado via predição de Poisson-Boltzmann, e a tracejada resultado de simulação.	32
3.1	OCP - Modelo para Plasma de Uma Componente: Carga pontual positiva distante h de outra em meio neutralizador negativo.	37

3.2	Distribuição de contraíons versus distância à superfície do colóide para as teoria de Poisson-Boltzmann , DHH e Simulação Monte Carlo (ver apêndice A) para o sistema (a) da tabela 3.1	41
3.3	Distribuição de contraíons versus distância à superfície do colóide para as teoria de Poisson-Boltzmann , DHH e Simulação Monte Carlo (ver apêndice A) para o sistema (b) da tabela 3.1	42
3.4	Ilustração do modelo de Debye-Hückel Buraco . Neste modelo, h define o tamanho do buraco de exclusão.	43
3.5	Distribuição de contraíons $P(r)$ para os sistemas 1, 2, 3 definidos na tabela 3.2. As curvas sólidas são os resultados das simulações de Monte Carlo (ver apêndice A), as curvas ponto tracejadas correspondem à predição da teoria de PB; e as linhas tracejadas correspondem à teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade . A linha pontilhada corresponde ao limite $T=0$ da teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade	44
4.1	Cela coloidal utilizada como sistema modelo.	48
4.2	Comparação entre a distribuição de contraíons versus r/λ_B , calculada, utilizando-se as teorias de Poisson-Boltzmann, funcional local e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 1$	49
4.3	Comparação entre o perfil de densidade de íons versus distância à superfície do colóide, calculado utilizando-se as teorias de Poisson-Boltzmann, funcional local e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 1$	50
4.4	Comparação entre a distribuição de contraíons, calculada utilizando-se as teorias de Poisson-Boltzmann, funcional local e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 5$	51
4.5	Comparação entre o perfil de densidade de íons versus distância à superfície do colóide, calculado utilizando-se as teorias de Poisson-Boltzmann, funcional local e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 5$	52
4.6	Representação gráfica do Peso DHHC. h é função de $ \mathbf{r} - \mathbf{r}' $	53
4.7	Comparação entre o perfil de densidade, calculado utilizando-se a teoria de Poisson-Boltzmann, funcional ponderada e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 1$	54

4.8	Comparação entre a carga integrada calculada utilizando-se a teoria de Poisson-Boltzmann, funcional ponderada e simulação para $\hat{a} = 1$	55
4.9	Comparação entre a carga integrada calculada utilizando-se a teoria de Poisson-Boltzmann, duas prescrições de funcionais ponderadas e simulação para $\hat{a} = 1$. . .	56
4.10	Ampliação da figura 4.9, comparação entre a carga integrada calculada utilizando-se a teoria de Poisson-Boltzmann, funcional ponderada e simulação para $\hat{a} = 1$. . .	57
4.11	Comparação entre o perfil de densidade calculado utilizando-se a teoria de Poisson-Boltzmann, funcional ponderada e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 5$	58
4.12	Comparação entre a carga integrada calculada utilizando-se as teorias de Poisson-Boltzmann, funcional ponderada e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 5$	59
4.13	Distribuição de íons versus distância para as diversas prescrições: PB, PY - WDA, CS - WDA, para $\hat{a} = 5$	60
4.14	Ampliação da figura (4.13). Observa-se as diferenças entre as diversas prescrições .	61
4.15	Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, funcional local - LDA, funcional ponderada - peso constante, e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 5$	61
4.16	Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, funcional ponderada - peso DHHC, e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 2$	62
4.17	Comparação entre a distribuição de partículas calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, funcional ponderada - peso DHHC, e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 3$	62
4.18	Comparação entre a distribuição de partículas calculada utilizando-se a teorias de Poisson Boltzmann, de funcionais ponderadas - peso DHHC, e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 4$	63
4.19	Comparação entre o perfil de densidade calculado utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, funcional ponderada - peso DHHC, e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 2$	63

4.20	Comparação entre o perfil de densidade calculado utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, funcional ponderada - peso DHHC, e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 3$	64
4.21	Comparação entre o perfil de densidade calculado utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, funcional ponderada - peso DHHC, e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 4$	64
4.22	Representação gráfica do Peso W_0 . Nesta representação a é constante.	65
4.23	Comparação entre a distribuição de partículas calculada, utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, funcional ponderada - peso constante, e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 1$	65
4.24	Comparação entre o perfil de densidade calculado, utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, funcional ponderada - peso constante, e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 1$	66
4.25	Comparação entre a distribuição de partículas calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, funcional ponderada - peso constante, e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 5$	66
4.26	Comparação entre o perfil de densidade calculado utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, funcional ponderada - peso constante, e simulação para $\hat{a} = 5$	67
5.1	Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W_0) e mistura de prescrições [($WDA-W_0$) + DHHC] para o sistema 1.1 descrito na tabela 5.2.	72
5.2	Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W_0) e mistura de prescrições [($WDA-W_0$) + DHHC] para o sistema 1.2 descrito na tabela 5.2.	73
5.3	Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W_0) e mistura de prescrições [($WDA-W_0$) + DHHC] para o sistema 1.3 descrito na tabela 5.2.	74

5.4	Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W_0) e mistura de prescrições [($WDA-W_0$) + DHHC] para o sistema 1.4 descrito na tabela 5.2.	75
5.5	Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W_0) e mistura de prescrições [($WDA-W_0$) + DHHC] para o sistema 2.1 descrito na tabela 5.3.	75
5.6	Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W_0) e mistura de prescrições [($WDA - W_0$) + DHHC] para o sistema 2.2 descrito na tabela 5.3.	76
5.7	Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W_0) e mistura de prescrições [($WDA-W_0$) + DHHC] para o sistema 2.3 descrito na tabela 5.3.	76
5.8	Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W_0) e mistura de prescrições [($WDA-W_0$) + DHHC] para o sistema 2.4 descrito na tabela 5.3.	77
5.9	Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W_0) e mistura de prescrições [($WDA-W_0$) + DHHC] para o sistema 3.1 descrito na tabela 5.4.	77
5.10	Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W_0) e mistura de prescrições [($WDA-W_0$) + DHHC] para o sistema 3.2 descrito na tabela 5.4.	78
5.11	Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W_0) e mistura de prescrições [($WDA-W_0$) + DHHC] para o sistema 3.3 descrito na tabela 5.4.	78

5.12	Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W_0) e mistura de prescrições [(WDA- W_0) + DHHC] para o sistema 3.4 descrito na tabela 5.4.	79
A.1	Modelo de cela utilizado nas simulações dos sistemas onde os contraíons não apresentam tamanho (pontuais).	87
A.2	Modelo de cela utilizado nas simulações dos sistemas estudados para contraíons apresentando tamanho finito a.	88

ÍNDICE DE TABELAS

2.1	Descrição dos Parâmetros dos Sistemas de Partículas Pontuais Estudados	26
2.2	Descrição dos Parâmetros dos Sistemas de acordo com o Tamanho dos Íons Estudados	30
3.1	Descrição dos Parâmetros dos Sistemas de íons pontuais e correlações Estudados .	40
3.2	Descrição dos Parâmetros dos Sistemas Estudados. A fração de volume utilizada $\phi = \left(\frac{r_0}{R}\right)^3 = 0,8\%$ é a mesma para os 3 sistemas.	44
4.1	Descrição dos Parâmetros dos Sistemas, com íons com tamanho, Estudados	48
4.2	Descrição dos Parâmetros dos Sistemas Estudados em que os íons apresentam Tamanhos.	54
5.1	Classificação de sistemas estudados. O sistemas estão classificados de acordo com os valores de seus parâmetros de plasma Γ_{2d}	70
5.2	Tabela referente aos sistemas do Tipo I	71
5.3	Tabela referente aos sistemas do Tipo II	71
5.4	Tabela referente aos sistemas do Tipo III	72
5.5	Resultados Gerais	74

1 Introdução

As dispersões coloidais estão presentes em muitas aplicações industriais [1] e biológicas [2]. Na indústria alimentícia encontram-se nos laticínios, sopas e em bebidas como a cerveja [3]. Na indústria de cosméticos e farmacêutica estão presentes na composição de quase todos os produtos manipulados, servindo como base para cremes, loções, xampus e outros materiais nanoestruturados [4–6]. Presentes também em nosso corpo, constituem os líquidos intra e extracelulares. No sangue, um exemplo típico é o colesterol. Lipídios de longa cadeia e grande massa molecular, quando diluídos em nosso plasma sanguíneo, em altas concentrações, tendem a aproximar-se formando agregados coloidais que constituem o colesterol. É o colesterol, por sua propriedade de adesão à parede dos vasos sanguíneos, um dos principais responsáveis pela diminuição ou completa obstrução do fluxo sanguíneo em determinados tecidos e ou órgãos [7]. Na indústria petrolífera, um grave problema encontrado na produção e transporte de petróleo está no acúmulo de asfaltenos, que formam agregados. Estas macromoléculas aderem às paredes dos oleodutos, bloqueando a passagem de outros derivados de petróleo [8]. Recentemente, em medicina, colóides metálicos nanoestruturados, como o ouro coloidal, têm sido empregados como agentes marcadores para células malignas [9].

Mas afinal, o que são colóides? Colóides são misturas heterogêneas com, no mínimo, duas fases distintas. Uma das fases (sólida, líquida ou gasosa), denominada fase dispersa, apresenta-se misturada com a fase contínua (sólida, líquida ou gasosa), denominada meio de dispersão. Estas misturas estão relacionadas com o estudo dos sistemas nos quais pelo menos um dos componentes da mistura apresenta uma dimensão no intervalo de 1 a 1.000 nanômetros. Soluções de macromoléculas são misturas homogêneas e também são consideradas colóides, porque a dimensão das macromoléculas está situada no intervalo de tamanho coloidal e, como tal, apresentam as propriedades características dos colóides. As propriedades destes sistemas estão fortemente relacionadas ao tamanho e elevada relação área/volume de suas partículas. Como a área de superfície da fase dispersa é elevada devido ao pequeno tamanho das partículas do meio de dispersão (solvente), as propriedades da interface entre as duas fases (dispersa e de dispersão) determinam o comporta-

mento dos diferentes sistemas coloidais.

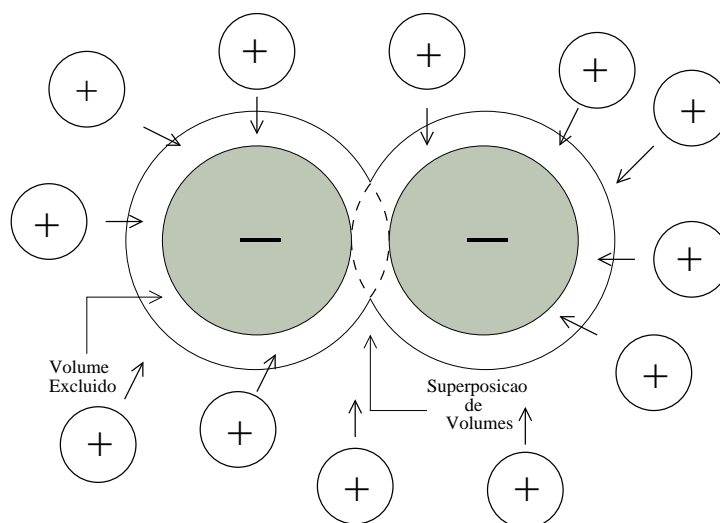


Figura 1.1: Aproximação entre um par de colóides e formação de agregado coloidal mais contraído. A linha tracejada descreve o volume excluído ao redor das duas esferas.

As diferentes interações entre as fases dispersa (partículas) e a de dispersão (solvente) constituem um dos pontos críticos do comportamento e da estabilidade dos colóides. São as propriedades físico-químicas de ambas as fases que controlam estas interações. Tais interações de superfície incluem as coulombianas de repulsão eletrostática; as de atração de van der Waals, resultantes de flutuações quânticas da densidade de carga do elétron na superfície da partícula; as de repulsão estéricas; e as de solvatação, assim como efeitos devidos a difusão. As interações entre as partículas dependem da distância de separação e da quantidade de partículas coloidais dispersas. A força gravitacional e/ou a força de cisalhamento também influencia a interação.

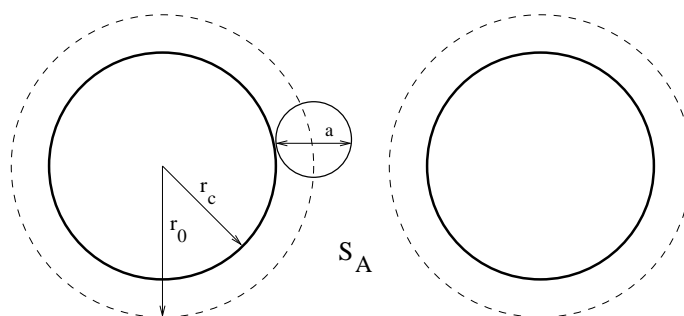


Figura 1.2: Macroíon, contraído, e a região de exclusão localizada entre a superfície do colóide e a linha tracejada. S_A representa a entropia desta configuração.

Quando pequenas esferas em grande número e grandes esferas em número menor estão confinadas em uma cela, as pequenas esferas bombardeiam as grandes por todos os lados (choques causados pelo efeito da energia térmica - movimento Browniano). Quando duas grandes esferas se aproximam uma da outra, as pequenas são excluídas do volume entre estas. Logo, as pequenas exercerão

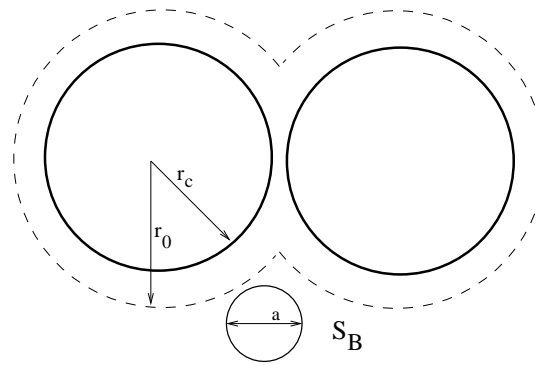


Figura 1.3: Aproximação entre um par de colóides e formação de agregado coloidal mais contraído. A linha tracejada descreve o volume excluído ao redor das duas esferas. S_B representa a entropia desta configuração.

uma força, sem oposição, equivalente às suas pressões osmóticas e em lados opostos das grandes esferas a fim de mantê-las próximas, conforme figura 1.1. Este efeito osmótico dependerá do volume que está inacessível às pequenas esferas, pois se as pequenas esferas pudessem acessar novamente este volume (depletado), estas poderiam forçar as duas grandes esferas a se separarem.

Conseqüentemente, na ausência de interações de longo alcance as interações entre colóides, assim como entre partículas do solvente, são modeladas como do tipo van der Waals. Neste caso, a minimização da energia livre do sistema como um todo é dominada pela entropia, e torna-se entropicamente favorável para o sistema que os colóides se agrupem formando aglomerados. Para ilustrar tomemos um colóide de raio r_c , imerso em um solvente de partículas de diâmetro a , como ilustrado na figura 1.2. A região limitada pela linha tracejada da figura 1.2 representa a região de exclusão, inacessível ao solvente. Na figura 1.3 a região de exclusão é menor, devido à junção dos dois colóides. Comparando a entropia do sistema ilustrado na figura 1.2, S_A com a da figura 1.3, S_B , observa-se que, devido ao aumento do volume acessível para mobilidade das partículas de solvente, em maior número em S_B , temos $S_B > S_A$. Conseqüentemente colóides em suspensão tendem a aglomerar. Se forem mais densos que o solvente, estes aglomerados, sob ação do campo gravitacional, precipitam; caso contrário, flutuam. A presença de aglomerados de macropartículas não dispersas em solução não é interessante em muitos casos da produção industrial, principalmente nas áreas alimentícia e cosmética.

Uma forma de obter a estabilização de uma suspensão de partículas é obtida através da introdução de uma interação repulsiva entre os macroíons. A presença de cargas nas partículas é um meio de gerar a força repulsiva necessária para manter sob controle as interações desestabilizadoras que atuam sobre o sistema. As partículas coloidais armazenam carga elétrica na superfície quando expostas ao contato com um solvente polar (água), por diferentes mecanismos, como a dissociação

de grupos da superfície e adsorção ou a dissolução de íons da superfície. Neste caso, infelizmente, a superfície do colóide apresenta uma carga $-Zq$ e Z íons de carga $+q$ ficam dispersos na solução. Como resultado da presença de cargas no sistema outros tipos de instabilidades podem surgir, como, por exemplo, o aparecimento de uma separação de fases líquido-gás semelhante àquela presente em líquidos moleculares.

Ponto Técnico 1.1 - Macroíons, contraíons, e colóides

Todas as soluções aquosas, inclusive água pura, apresentam íons. Por exemplo, note que o pH 7,0 da água significa, por definição, que a concentração de íons H^+ (na prática íons hidrônio, H_3O^+) é $10^{-7}M$. A concentração de OH^- para o específico pH é a mesma. Na prática sempre existem íons livres em soluções aquosas. Neste contexto, colóide é a macromolécula de soluto, neutra, formada pelo sistema macroíon central e (Z/v) contraíons de carga $+vq$ (ou $-vq$). Infelizmente, são, freqüentemente, confundidos apenas com o macroíon (macromolécula), desprezando-se os contraíons. Macroíons e contraíons são íons de cargas de sinais opostos. Macroíons e coíons são íons de cargas de mesmo sinal.

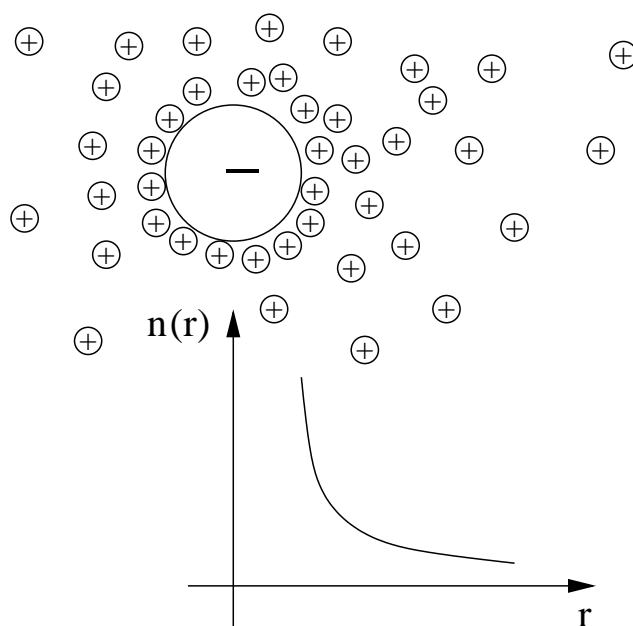


Figura 1.4: Distribuição de íons (contraíons) ao redor do macroíon central, e gráfico da concentração de íons $n(r)$ em função da distância ao centro do colóide, perfil de densidade de íons.

A carga da superfície do macroíon influencia a distribuição de íons da solução na sua vizinhança, atraindo contraíons (íons de carga de sinal oposto à carga do colóide). Este comportamento pode ser observado na figura 1.4 (ver, igualmente, o ponto técnico 1.1). Esta distribuição de íons, desde a superfície do macroíon até o interior da solução, adicionada à carga do colóide, determina a interação entre partículas. Por exemplo o potencial na interface entre a superfície do macroíon e o interior da solução, do meio de dispersão, diminui mais rapidamente para contraíons divalentes do que para monovalentes. A carga localizada ao redor do colóide é comprimida em

direção à superfície do macroíon como resultado do aumento da valência dos contraíons [10, 11]. Além da valência, a distribuição de íons ao redor do colóide depende também do tipo de solvente, da temperatura e da densidade superficial de cargas na superfície do colóide. Se a distribuição de cargas for tal que uma quantidade elevada de contraíons estiver nas proximidades do colóide (a dupla camada), dois colóides de mesma carga próximos se atraem [12–14] (ver figura 1.4); se a distribuição de contraíons ao redor do colóide for menos concentrada, dois colóides colocados próximos se repelem. A atração entre colóides é proveniente do arranjo correlacionado dos contraíons próximos ao colóide (ver figura 1.5). Em resumo, a formação ou não de aglomerados coloidais vem do balanço entre interações de curto alcance, eletrostáticas, entre os colóides e entre os contraíons.

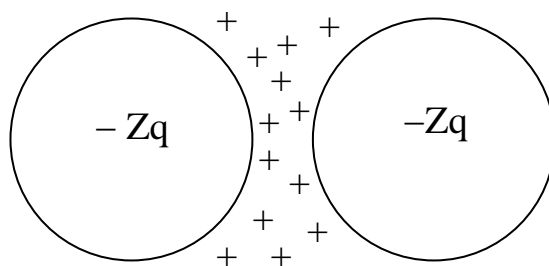


Figura 1.5: Blindagem da interação repulsiva entre macroíons, pela introdução de contraíons e eletrólitos, e conseqüente formação de agregado.

A introdução de sal (contraíons e coíons), eletrólitos mono ou multivalentes, ao sistema acrescenta um novo grau de complexidade ao problema [13, 14]. Como no caso sem sal, a competição entre a repulsão eletrostática blindada, a entropia (forças de van der Waals atrativas) e as correlações entre os íons de sal desempenham um papel fundamental. A presença de contraíons e coíons, em abundância, dá origem a fenômenos como a reversão de carga. A mesma ocorre quando um colóide negativamente carregado, em uma solução de eletrólitos sob ação de um campo elétrico, se comporta como se estivesse positivamente carregado, ou seja, frente a um campo externo se move como se fosse positivo (ver figura 1.6). Este comportamento ainda não possui uma razoável explicação teórica. Resultados teóricos predizem uma reversão de carga somente em casos de altíssima concentração de sal [15], enquanto experimentalmente [16] é observada uma reversão com baixa concentração de sal. Apesar de não existir uma teoria que explique o fenômeno de reversão de carga de maneira satisfatória, simulação [17] e resultados analíticos [15, 18] indicam que correlações eletrostáticas e o tamanho dos íons são ingredientes fundamentais.

Com o objetivo de adquirir algum conhecimento sobre a relevância das várias fontes de correlações entre os contraíons, nesta tese, trataremos de explorar duas formas de correlações entre contraíons: eletrostáticas e de tamanho. Vamos estudar um caso específico, o de uma dispersão

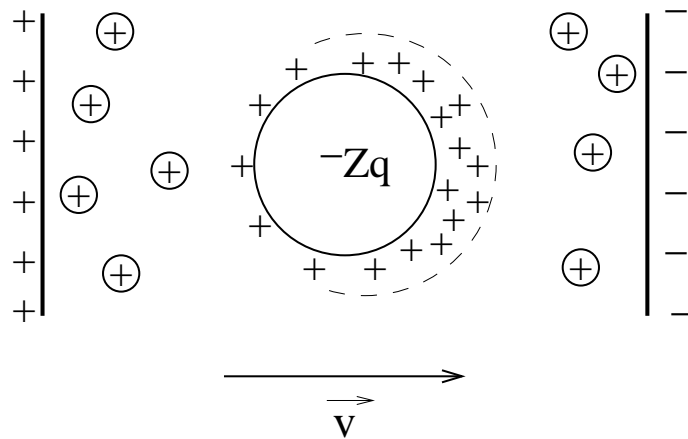


Figura 1.6: Ação do campo elétrico sobre o sistema, devido ao fenômeno de reversão de carga, gerando movimentação do colóide em sentido contrário ao que seria esperado.

coloidal de alta densidade de macromoléculas. Vamos tentar esclarecer qual o papel que as correlações eletrostáticas e de volume excluído dos contraíons tem na formação do perfil de densidades. A descrição desta mistura é muito simples porque quando a fração de volume dos contraíons é alta, os macroíons se auto-organizam em uma estrutura regular. Deste modo, usaremos a invariância translacional da rede e supondo que cada um dos macroíons e seus contraíons estão confinados em uma cela de Wigner-Seitz (WS) (ver figura 1.7) [10]. Logo, as propriedades termodinâmicas do sistema estão completamente determinadas pela distribuição dos contraíons no interior da cela.

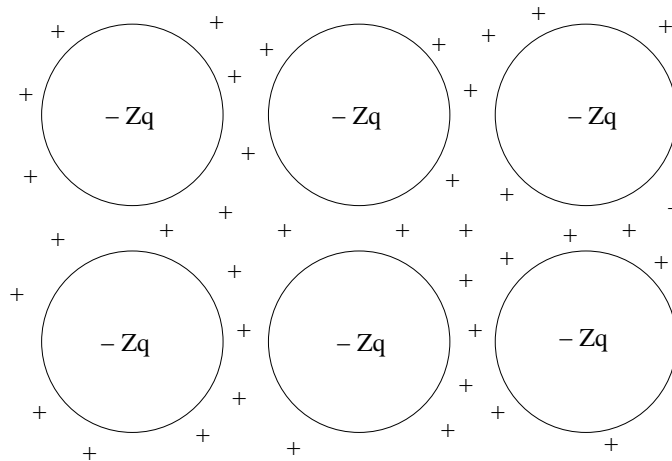


Figura 1.7: Macro e contraíons espacialmente organizados sob a forma de uma estrutura periódica.

O sistema a ser estudado é a cela de WS, de raio R , ilustrada na figura 1.8. A mesma contém o macroíon no seu centro, e os contraíons que garantem a neutralidade da cela dispersos ao redor. No caso de adição de sal, a carga total dentro da cela deve permanecer nula. Na teoria de WS, a distribuição de contraíons (perfil de densidade) nas vizinhanças dos macroíons determina completamente a termodinâmica do sistema. Neste sentido, muito esforço tem sido feito com o

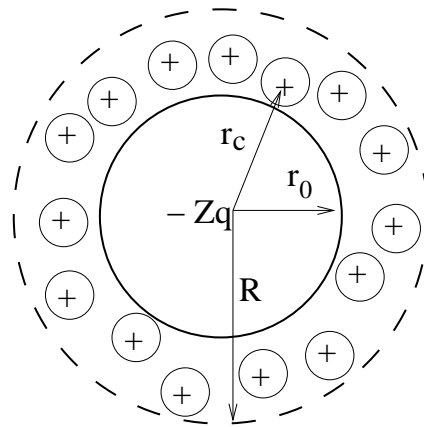


Figura 1.8: Estrutura da cela de Wigner-Seitz (WZ), mais meio neutralizador.

objetivo de desenvolver uma teoria que possibilite obter a distribuição de contraíons em torno de um macroíon, para diferentes geometrias do macroíon. Uma destas teorias, que fornece resultados significativos, quando comparada a simulações, é a aproximação de Poisson-Boltzmann PB. Sua versão para geometria planar, denominada teoria de Gouy-Chapman [19, 20] possui solução exata (ver figura 1.9 e ponto técnico 1.1). Esta teoria também apresenta solução analítica para um macroíon livre, infinitamente longo, confinado a uma cela cilíndrica [21, 22] (ver figura 1.10), enquanto que somente soluções numéricas podem ser obtidas no caso de geometria esférica [10]. A aproximação de PB considera os contraíons cargas pontuais, dispersas em solução e interagindo via um potencial médio. Em resumo, esta aproximação desconsidera correlações oriundas de efeitos eletrostáticos e de tamanho. Comparações entre resultados obtidos para a distribuição de íons ao redor do colóide, $n(r)$, via teoria de Poisson-Boltzmann [10], e via simulações mostram que a teoria não apresenta uma boa concordância com resultados numéricos se os macroíons forem grandes [23], ou se o sistema apresentar elevada força iônica [24]. No primeiro caso, os efeitos de tamanho desprezados pela teoria de Poisson-Boltzmann se tornam relevantes; no segundo, correlações eletrostáticas passam a ser importantes. Para tentar contornar estes problemas, teorias mais sofisticadas, baseadas em equações integrais, foram desenvolvidas. Estas aproximações consideram de forma parcial tanto efeitos de correlações eletrostáticas quanto os de volume excluído [11, 25, 26]. No entanto, nestas teorias, estes dois efeitos encontram-se misturados, sendo impossível determinar qual deles é o mais relevante para uma determinada aplicação física. Um outro problema envolvido no emprego desta metodologia é o de que esta só é válida para tratar com eficácia os sistemas com elevadas concentrações de sal [17].

Com o objetivo de compreender separadamente o efeito de correlações eletrostáticas e de tamanho na distribuição de íons ao redor do macroíon, vamos aplicar a metodologia de funcionais de densidade, onde diferentes correlações podem ser introduzidas de forma aditiva [27–32].

Ponto Técnico 1.2 - Solução de Gouy-Chapman

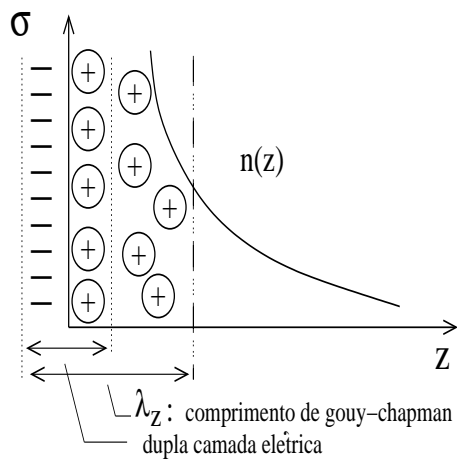


Figura 1.11: Contraíons formam uma camada difusa próximo a superfície do macroíon. Podemos identificar a dupla camada elétrica e o comprimento de Gouy-Chapman - λ_z . A superfície do macroíon é caracterizada pela densidade de carga σ^- , os contraíons possuem valência v e carga $+q$.

Neste ponto vamos considerar a distribuição de contraíons entre duas superfícies planas carregadas em um líquido puro, água pura. Além de H_3O^+ e OH^- , os outros íons presentes em solução são aqueles provenientes da própria superfície da macromolécula. Tais sistemas ocorrem quando grupos ionizáveis, presentes na superfície de partículas coloidais, interagem em água. A equação fundamental que descreve o comportamento da distribuição dos contraíons é a equação de Poisson-Boltzmann. O objetivo é obter uma expressão analítica para a distribuição do potencial e concentração de íons na presença de uma superfície plana carregada, dupla camada elétrica, em um meio dielétrico de permissividade ϵ na ausência de sal, contendo cargas livres sem nenhuma outra aproximação adicional. A dupla camada é uma estrutura que surge na superfície de um objeto quando este é imerso em um líquido. Esta estrutura consiste de duas camadas paralelas de íons. Uma camada (positiva ou negativa) coincide com a superfície do objeto e corresponde a carga superficial. No caso muito simplificado de uma macromolécula plana infinita existe uma alternativa para o modelo de Poisson-Boltzmann não-linear,

dentro da teoria de Poisson-Boltzmann, o problema de um plano infinito de cargas em equilíbrio eletrostático com contraíons de valência v foi primeiramente estudado por Gouy [19] e Chapman [20]. A equação de Poisson-Boltzmann para este sistema é dada por:

$$\frac{d^2 \psi(z)}{dz^2} = -\frac{vqn(z)}{\epsilon} = -\frac{vqn_0}{\epsilon} e^{-\beta vq\psi(z)}, \quad (1.1)$$

onde $\psi(z)$ é o potencial eletrostático e n é a densidade de íons de valência v em um ponto qualquer distante z da superfície da macromolécula. A expressão do potencial tem a forma

$$\psi(z) = -2\frac{k_B T}{vq} \ln(z + \lambda_z) + \psi_0 \quad (1.2)$$

onde ψ_0 e λ_z são, respectivamente, dados por

$$\psi_0 = -2\frac{k_B T}{vq} \ln \lambda_z, \quad e \quad \lambda_z = \frac{q}{2\pi v \lambda_B \hat{\sigma}}, \quad (1.3)$$

onde $\hat{\sigma}$ é a densidade superficial de carga do macroíon ($\hat{\sigma} = q\sigma$ onde σ é a densidade superficial de carga por carga unitária). O parâmetro λ_z é conhecido como comprimento de Gouy-Chapman e mede a distância na qual a energia térmica se equivale em intensidade a energia de interação entre os contraíons e a superfície. A distribuição de densidades é

$$n(z) = \frac{1}{2\pi \lambda_B} \frac{1}{(z + \lambda_z)^2} \quad (1.4)$$

onde

$$\lambda_B = \frac{q^2}{\epsilon k_B T} \quad (1.5)$$

é o comprimento de Bjerrum.

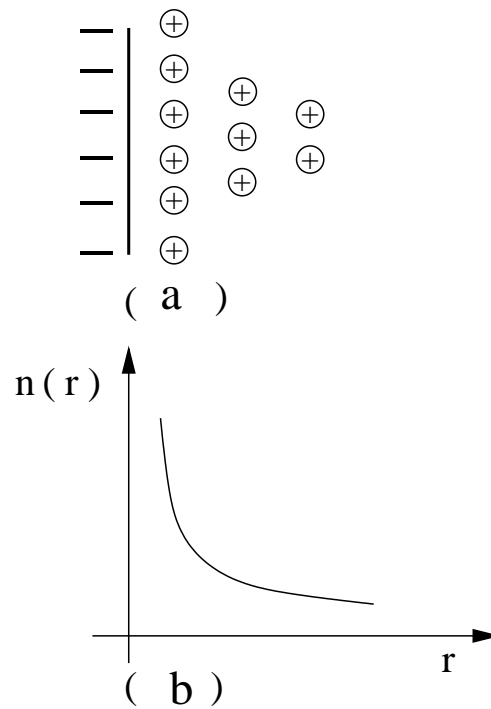


Figura 1.9: Estrutura da cela de Wigner-Seitz (WZ) para simetria planar, macroíon infinito, plano, mais meio neutralizador. (b) Perfil de densidades esquemático proveniente da solução de Gouy-Chapman.

Nesta teoria é possível, rigorosamente, escrever a função de partição de um sistema coloidal carregado como uma funcional de densidade. Esta funcional pode ser aproximada por uma expressão mais simples, (PB e GC), onde correlações entre os contraíons e entre o tamanho dos mesmos são ignoradas. Devido a estrutura da funcional é possível adicionar-se termos que levem em conta correlações eletrostáticas e de tamanho dos íons. A funcional dos termos de correlação é, a priori, desconhecida e dependente de um "ansatz" baseado em intuição e conhecimento do sistema. O método de funcionais de densidade tem sido bastante aplicado para incorporar correlações eletrostáticas e de tamanho [23, 33–38].

No caso das correlações eletrostáticas, recentemente [37] mostrou-se que as mesmas só são relevantes quando o parâmetro adimensional, parâmetro de plasma, $\Gamma_{2d} = \sqrt{\pi\sigma\lambda_B^2 v^3} > 2$, onde σ é a densidade superficial de carga dos macroíons por carga unitária, v é a valência dos contraíons e λ_B é o comprimento de Bjerrum ($\lambda_B = q^2/\epsilon k_B T$) onde ϵ é a constante dielétrica do meio e q a carga do contraíon. De forma similar, a referência [38] mostra que para uma fração de volume dos contraíons $\phi_s > 0,2$, as correlações de tamanho são importantes. Nestes dois casos, faz-se necessário corrigir a teoria de Poisson-Boltzmann.

Uma primeira tentativa de corrigir a falta de correlações eletrostáticas na teoria de Poisson-Boltzmann via funcionais de densidade foi feita por Groot [24]. Este inclui um novo termo local

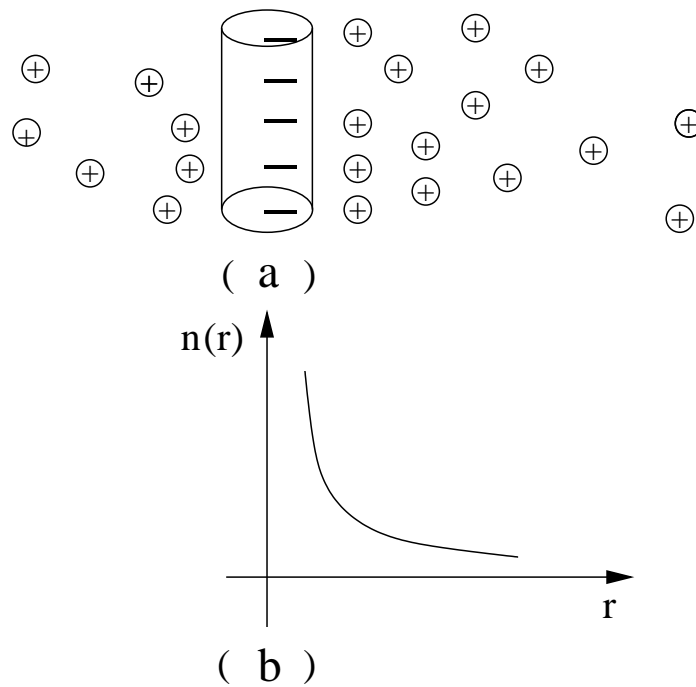


Figura 1.10: (a) Estrutura da cela de Wigner-Seitz (WZ) para simetria cilíndrica, macroíon cilíndrico, infinito, mais meio neutralizador. (b) Perfil de densidades de contraíons em função da distância ao macroíon (Solução esquemática).

na funcional de energia. Este termo é proveniente da teoria de Debye-Hückel [39], DH, aplicada ao modelo de plasma de uma componente, OCP [40]. Esta teoria denomina-se Debye-Hückel Buraco (DHH), pois corrige os problemas oriundos da linearização, presentes na teoria original de Debye-Hückel [39], pela introdução de região de exclusão, buraco, de íons [35, 41]. No entanto, se utilizamos a energia correlacional local de DHH como uma funcional local, a não convexidade da energia gera não linearidades e o perfil de densidades diverge [24, 35–37]. Para solucionar esta divergência, em princípio, pode-se usar teorias eletrostáticas não locais [23, 33, 34]. Estas teorias, no entanto, dependem de um peso cuja definição é arbitrária.

Recentemente Barbosa *et al.* [35] sugeriram uma funcional local baseada na teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), que introduz uma cavidade sem carga alguma que resolve os problemas de não convexidade da teoria de DHH [41, 42]. Esta teoria local (não necessita de um peso) mostrou-se eficiente para descrever o perfil de densidades, nas vizinhanças do colóide nas geometrias esférica [36, 37] e cilíndrica [35], em sistemas onde os contraíons são partículas pontuais.

Para incorporar efeitos de tamanho dos contraíons na teoria de PB, Borukhov *et al.* [43, 44] propuseram uma nova teoria local. Esta teoria, no entanto, como no caso da teoria de DHH, é instável [38]. Para corrigir o problema da instabilidade das teorias locais, foram propostas duas

prescrições simples para levar em conta as correlações de tamanho [38, 45]. Em uma delas [45], proposta por nós, as correlações de tamanho entram com um peso baseado na teoria de DHHC. Esta prescrição, apesar de concordar com os resultados obtidos via simulações realizadas para sistemas de baixa força iônica ($\Gamma_{2d} \leq 2$) e fração de volume $\phi_S > 0,2$, não concorda com simulação para sistemas onde os contraíons possuem fração de volume muito elevada. A prescrição, proposta por Barbosa *et al.* [38], usa um peso constante, baseado na teoria de esferas rígidas neutras, e apresenta uma boa concordância com simulação para sistemas de baixa força iônica ($\Gamma \leq 2$) e fração de volume $\phi_S \geq 0,2$.

Em resumo, iremos introduzir neste trabalho os efeitos de correlações de tamanho e correlações eletrostáticas, em funcionais de densidade, utilizando duas teorias simples:

- uma densidade local, DHHC, para incluir correlações de origem eletrostáticas, e
- uma energia livre ponderada, para incluir correlações de tamanho.

Neste último caso, usamos dois pesos e testamos a eficiência de cada um destes. Os efeitos de tamanho e eletrostático estão, em uma primeira etapa, analisados independentemente.

Em uma etapa posterior, analisamos o efeito conjunto de correlações eletrostáticas e de tamanho. A cada novo passo, nossos resultados são comparados com os resultados de simulações do tipo Monte Carlo, realizadas pelo grupo do MPIP em Mainz, Alemanha.

Este trabalho está dividido em 6 capítulos. No capítulo 2 é apresentada uma revisão da teoria de Poisson-Boltzmann e aplicação para colóides esféricos, onde é analisado o limite de validade desta teoria para um aumento da força iônica e do tamanho dos contraíons. No capítulo 3 trabalhamos com duas energias livres locais, que tentam incorporar efeitos de correlação eletrostática entre contraíons, baseadas no modelo de plasma de uma componente (OCP), Debye-Hückel Buraco (DHH) e Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC). Ainda neste capítulo mostramos que a teoria de DHHC incorpora corretamente o efeito das correlações. No capítulo 4 mostramos que efeitos de correlações de tamanho não podem ser incorporados através de uma teoria local. Recorremos, então, a uma teoria de funcional de densidade ponderada, baseada na energia livre de volume excluído. Utilizamos duas prescrições para o peso, uma delas por nós introduzida [45]. No capítulo 5 analisamos sistemas onde tanto correlações eletrostáticas como de tamanho estão presentes. A parte original desta tese encontra-se no capítulo 4, que deu origem a uma publicação [45], e no capítulo 5 cujos resultados estão sendo organizados em uma publicação. Usamos para analisar estes sistemas a teoria DHHC, para correlações eletrostáticas, e uma teoria não-local,

para efeitos resultantes do tamanho dos contraíons. Nas conclusões, realizamos uma análise dos resultados.

2 *Teoria de Poisson-Boltzmann*

2.1 Introdução

Neste capítulo iremos mostrar como é possível descrever a distribuição de contraíons ao redor de um macroíon central através de uma funcional de densidade local, simples, que negligencia flutuações. Para tanto vamos comparar os resultados obtidos via teoria de funcionais de densidade de Poisson-Boltzmann com simulações do tipo Monte Carlo. As simulações estão descritas no apêndice A. Detalhes numéricos sobre o cálculo de funcionais são apresentados no apêndice B. Na primeira seção vamos derivar a aproximação de campo-médio onde os contraíons serão considerados pontuais e correlações entre íons livres serão desconsideradas. Na segunda seção iremos mostrar que esta aproximação falha quando as interações eletrostáticas se tornam relevantes frente à energia térmica ($\Gamma_{2d} \gtrsim 2$). Neste caso devemos introduzir uma nova funcional que leva em consideração as correlações, o que será feito no capítulo 3. Na terceira seção vamos mostrar que a aproximação de íons pontuais falha quando a fração de volume ocupada pelos contraíons - (fração de empacotamento), localizados próximos à superfície do macroíon excede o valor de $\phi_s > 0,2$. Neste caso, uma série de funcionais que levem em conta as correlações de tamanho serão propostas e testadas no capítulo 4.

2.2 Aproximação de Poisson-Boltzmann

O que torna o cálculo da função de partição de um sistema no qual contraíons interagem no interior de uma cela, sob ação de um macroíon central, neutralizador, tão difícil? Essa dificuldade advém do fato de que as interações eletrostáticas são de longo alcance e, conseqüentemente, todos os íons interagem entre si, implicando que suas posições estejam mutuamente correlacionadas. Neste caso, a função de distribuição de muitas partículas não se fatoriza em funções de distribuição de uma única partícula, e portanto, a função de partição não fatoriza nas coordenadas dos íons. Para solucionar este problema, faz-se uma aproximação na qual:

- (a) consideram-se os contraíons como partículas pontuais;
- (b) as interações eletrostáticas entre o macroíon os contraíons são tomadas exatamente, mas correlações entre os contraíons não serão consideradas.

Nas seções 2.2.3, e 2.2.4, veremos quais as limitações impostas pelas condições (a) e (b), respectivamente.

2.2.1 O Cálculo do Perfil de Densidades

Para descrever o macroíon central e seus contraíons em uma cela parte-se da aproximação de Gibbs-Bogoliubov, que relaciona a energia de Helmholtz do sistema ao valor médio do hamiltoniano, à temperatura T , e a entropia S_0

$$F \leq \langle H \rangle_0 - TS_0, \quad (2.1)$$

onde $\langle \rangle_0$ representa o valor médio do hamiltoniano do sistema, qual seja

$$\langle H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \rangle_0 = \int d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{p}^N H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) f_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N), \quad (2.2)$$

tomado sob uma distribuição tentativa, f_0 , dada por

$$f_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{e^{-\beta H_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}}{\int d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{p}^N e^{-\beta H_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}}, \quad (2.3)$$

onde H_0 é um hamiltoniano mais simples. A entropia S_0 , igualmente é calculada para esta distribuição mais simples

$$S_0 = -k_B \int d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{p}^N f_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \ln f_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N). \quad (2.4)$$

A expressão (2.1) é conhecida como desigualdade de Gibbs-Bogoliubov e fornece um caminho geral e poderoso para derivar teorias de campo-médio a partir de um princípio variacional [13].

Foi considerado um sistema de N partículas pontuais de carga vq , massa m , em um volume V , confinadas no interior de uma cela de volume V sob a ação de um macroíon central, estático,

neutralizador, de carga $-Zq$, conforme figura 2.1 . A neutralidade de carga é assegurada pela condição de que $N=Z/v$.

O hamiltoniano H , deste sistema, é composto pela soma da energia cinética $K(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ e da energia potencial $U(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)$ dos N contraíons. A energia potencial contém a interação efetiva entre os contraíons e entre o macroíon e os contraíons, ou seja

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j=1}^N \frac{q^2 v^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \int_V d^3r \sum_{i=1}^N \frac{v^2 n_F(\mathbf{r}) q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\
 H &= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j=1}^N \frac{q^2 v^2}{4\pi\epsilon |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \int_V d^3r \sum_{i=1}^N \frac{v^2 n_F(\mathbf{r}) q^2}{4\pi\epsilon |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\
 H &= \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}}_I + \underbrace{qv \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \psi(\mathbf{r}_i) + \psi_F(\mathbf{r}_i) \right)}_{II}, \tag{2.5}
 \end{aligned}$$

onde ϵ_0 e ϵ_r correspondem a permissividade do vácuo e relativa, respectivamente, e $\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r$ é a permissividade do meio. Os termos I e II na Eq.(2.5) referem-se a parte cinética e potencial, respectivamente. ψ e ψ_F correspondem aos potenciais eletrostáticos gerados pelos íons e pela densidade de carga fixa, respectivamente, e $n_F(\mathbf{r})$ é a distribuição do macroíon que, no caso estudado, é dada por $Z\delta(r)/4\pi r^2$. Em uma descrição clássica, posição e momentum são observáveis comutantes; desse modo, a parte correspondente ao momentum na função de partição canônica pode ser fatorada. Portanto, podemos reescrever o Hamiltoniano do sistema como:

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = K(\mathbf{p}^N) + U(\mathbf{r}^N), \tag{2.6}$$

onde

$$(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) \tag{2.7}$$

localiza um ponto no espaço de fase num sistema de N -partículas.

A função de partição canônica para o sistema de N -partículas indistinguíveis, descrito pelo hamiltoniano da Eq. (2.5) assume a forma

$$Z(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{C}{N!} \int d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{p}^N e^{-\beta H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}. \tag{2.8}$$

O fator C presente na Eq.(2.8) requer algum comentário. Para tornar $Z(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ adimensional, a inclusão de uma constante da dimensão de (joule \times segundo) $^{-3N}$ é necessária. Um particular valor escolhido, no contexto clássico, é puramente arbitrário. De um modo geral, a escolha é feita de forma a manter contato com a teoria semi-clássica de Bohr-Sommerfeld. De acordo com esta teoria, a regra de quantização para um único grau de liberdade é $\oint pdq = rh$, onde r é um inteiro. Um volume no espaço de fase $W = \int_W dqdp$, o qual é grande o suficientemente para que a discretização dos níveis seja irrelevante, conterá em média W/h estados quânticos. Dessa afirmação, podemos fazer a generalização de que um volume

$$\int_W dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} \quad (2.9)$$

conterá, em média, W/h^{3N} estados.

Da Eq.(2.7) podemos rescrever a Eq.(2.8) como

$$Z(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{p}^N e^{-\beta[K(\mathbf{p}^N) + U(\mathbf{r}^N)]}. \quad (2.10)$$

Como cada um dos termos no argumento da exponencial é independente, podemos reescrever a função de partição como o produto de duas integrais da forma

$$Z(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \underbrace{\int d\mathbf{r}^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}}_{Z_U} \underbrace{\int d\mathbf{p}^N e^{-\beta K(\mathbf{p}^N)}}_{Z_p}, \quad (2.11)$$

onde o termo Z_p corresponde a uma integral exata de fácil integração, enquanto Z_U é uma integral de difícil integração, devido a física do problema. Dessa forma, a função de partição pode ser reescrita como um produto de duas funções independentes

$$Z = Z_p Z_U. \quad (2.12)$$

Da Eq. (2.12) obtém-se a expressão para energia livre do sistema dada por

$$\beta F = -\ln(Z) = \beta F_p + \beta F_U, \quad (2.13)$$

que particiona a energia livre em dois termos, um correspondente à parte de momentum linear do sistema e o outro à parte de energia potencial.

Conseqüentemente, a parte correspondente ao termo de momentum da função de partição pode ser integrada

$$Z_p = \frac{1}{h^{3N}N!} \int d\mathbf{p}^N e^{(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m})} = \frac{1}{h^{3N}N!} \left[\int d\mathbf{p} e^{(-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m})} \right]^N = \frac{1}{\lambda_T^N N!}, \quad (2.14)$$

onde

$$\lambda_T = \left[\frac{h^2}{\sqrt{2\pi mkT}} \right]^{3N} \quad (2.15)$$

é o comprimento de onda térmico de de Broglie. Desse modo, podemos construir a parte da energia livre de momentum, no limite termodinâmico como

$$\beta F_p = -\ln \left(\frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \right) \approx N [\ln(N \lambda_T^3) - 1]. \quad (2.16)$$

Para obter-se a Eq. (2.16), empregou-se a aproximação de Stirling $\ln N! \simeq N \ln N - N$. As complicações surgem da parte radial da função de partição, ou mais especificamente, do fato de que os acoplamentos entre as posições r_i , presentes em U , oriundas da função de distribuição de N -partículas,

$$f_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \equiv \frac{e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}}{\int d\mathbf{r}^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}}, \quad (2.17)$$

serem, essencialmente, intratáveis. A proposta de qualquer aproximação de campo médio é remover essas correlações entre os contraíons e, torná-los pontuais. Um caminho para atingir esse objetivo é substituir a função de distribuição de N -partículas por um produto de N idênticas funções de distribuição de 1-partícula,

$$f_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \mapsto f_1(\mathbf{r}_1) f_1(\mathbf{r}_2), \dots, f_1(\mathbf{r}_N). \quad (2.18)$$

Evidentemente, na relação (2.18) a função de distribuição à esquerda é diferente da distribuição à direita, pois esta última desconsidera correlações. Utilizamos o produto à direita como um estado-teste na desigualdade de Gibbs-Bogoliubov, Eq.(2.1). Neste caso, calcula-se o valor médio da energia potencial como a média do termo II da Eq.(2.5), usando o produto como a distribuição-teste, logo

$$\begin{aligned}
\langle U \rangle_0 &= \int_V d^3 r_1 \dots \int_V d^3 r_N f_1(\mathbf{r}_1) f_1(\mathbf{r}_2), \dots, f_1(\mathbf{r}_N) qV \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \psi(\mathbf{r}_i) + \psi_f(\mathbf{r}_i) \right), \\
&= \int_V d^3 r_N f_1(\mathbf{r}) qV \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \psi(\mathbf{r}) + \psi_f(\mathbf{r}) \right). \tag{2.19}
\end{aligned}$$

Similarmente, a entropia S_0 da distribuição descorrelacionada, Eq.(2.18), é dada por

$$\begin{aligned}
S_0 &= -k_B \int_V d^3 r_1 \dots \int_V d^3 r_N f_1(\mathbf{r}_1) f_1(\mathbf{r}_2), \dots, f_1(\mathbf{r}_N) \ln(f_1(\mathbf{r}_1) f_1(\mathbf{r}_2), \dots, f_1(\mathbf{r}_N)) \\
&= -Nk_B \int_V d^3 r f_1(\mathbf{r}) \ln(f_1(\mathbf{r})). \tag{2.20}
\end{aligned}$$

Deste modo, percebemos que o principal efeito da fatorização realizada ao tomarmos a aproximação descrita pela Eq.(2.18) foi o de reduzir uma integral N-dimensional em N integrais idênticas, tornando o problema tratável. Ainda, podemos observar que por definição a função de distribuição de uma partícula é proporcional à densidade, ou seja,

$$f_1(\mathbf{r}) \equiv \frac{n(\mathbf{r})}{\int_V d^3 r n(\mathbf{r})} = \frac{n(\mathbf{r})}{N}. \tag{2.21}$$

Substituindo-se as equações (2.16), (2.19), (2.20) e (2.21) na Eq. (2.1) obtém-se um limite superior para energia-livre, ou seja,

$$F \leq F_{PB}[n(\mathbf{r})], \tag{2.22}$$

onde o F_{PB} é a Funcional de Densidade de Poisson-Boltzmann (PB), dada por

$$F_{PB}[n(\mathbf{r})] = \int_V d^3 r \left[qV n(\mathbf{r}) \left(\frac{1}{2} \psi(\mathbf{r}) + \psi_f(\mathbf{r}) \right) + k_B T n(\mathbf{r}) (\ln(n(\mathbf{r}) \lambda_T^3) - 1) \right]. \tag{2.23}$$

A aproximação entre F e F_{PB} é obtida usando-se um método variacional para determinar $n(\mathbf{r})$. Portanto, $n(\mathbf{r})$ deve ser tal que minimize a funcional F_{PB} , sob duas condições:

1. a densidade de carga e o potencial eletrostático estejam relacionados pela equação de Poisson-

Boltzmann para o sistema, ou seja,

$$\nabla^2 \psi_{tot} = \frac{-4\pi v q n(r)}{\epsilon} + \frac{4\pi n_F(r)}{\epsilon}; \quad (2.24)$$

onde $\psi_{tot} = \psi + \psi_F$ é o potencial total.

2. o número total de partículas sendo dado por $N = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, forneça a neutralidade de carga. ¹

De modo a satisfazer o segundo vínculo, vamos adicionar um termo à Eq.(2.23), ou seja

$$F_{id} = F_{PB} + \mu_0 \int d^3 r n(r) - \frac{N}{V} \mu_0, \quad (2.25)$$

gerando

$$F_{id}[n(\mathbf{r})] = \int_V d^3 r \left(q v n(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} \psi(\mathbf{r}) + \psi_f(\mathbf{r}) \right] + k_B T n(\mathbf{r}) [\ln(n(\mathbf{r}) \lambda_T^3) - 1] + \mu_0 \left[n(\mathbf{r}) - \frac{N}{V} \right] \right). \quad (2.26)$$

Da minimização de F_{id} , ou seja,

$$0 = \frac{\delta F_{id}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu(\mathbf{r}) = \mu_0 + v q \psi_{tot}(\mathbf{r}) + k_B T \ln(n(\mathbf{r}) \lambda_T^3), \quad (2.27)$$

resulta a melhor aproximação para F. Essa equação também poderia ter sido obtida através de uma análise mais detalhada da densidade de energia livre na Eq.(2.1), a qual consiste unicamente de dois termos: o primeiro sendo a energia eletrostática da distribuição de cargas em (\mathbf{r}) em seu próprio potencial e no potencial externo $\psi_F(\mathbf{r})$, e o segundo a entropia de um gás ideal com densidade $n(\mathbf{r})$. Apesar das partículas estarem carregadas, trata-se de um gás ideal. De fato, a metade direita da equação (2.23) é justamente o potencial eletroquímico local de um sistema de partículas carregadas na aproximação de um gás ideal, isto é, assumindo que o coeficiente de atividade é igual a 1. A condição $\mu(\mathbf{r}) = 0$ pode ser escrita num modo mais familiar como

$$n_{PB}(\mathbf{r}) = \lambda_T^{-3} e^{-\beta(vq\psi_{tot}(\mathbf{r}) + \mu_0)} = n_0 e^{-\beta v q \psi_{tot}(\mathbf{r})}, \quad (2.28)$$

onde μ_0 ou n_0 são fixados pela condição de conservação do número de partículas,

¹Notar a analogia matemática com a mecânica clássica, onde as equações de Euler-Lagrange correspondem ao princípio variacional de Hamilton de um funcional de ação.

$$\int d\mathbf{r} n_{PB}(\mathbf{r}) = N. \quad (2.29)$$

Note que n_0 é a densidade de partículas no ponto onde $\psi_{tot} = 0$. A Eq.(2.28) estabelece que a densidade iônica é localmente proporcional ao fator de Boltzmann. Apesar dessa equação aparentar ser muito natural, a qual é tomada como ponto de partida em muitas derivações da equação de Poisson-Boltzmann, a derivação acima mostra essa como resultado de um tratamento do tipo campo médio da função de partição. Combinando a equação (2.28) com a equação de Poisson, Eq.(2.23), onde $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$, obtemos a equação de Poisson-Boltzmann

$$\nabla^2 \psi_{tot}(\mathbf{r}) = \frac{-4\pi q}{\varepsilon} \left[z n_0 e^{-\beta v q \psi_{tot}(\mathbf{r})} - q n_F(\mathbf{r}) \right]. \quad (2.30)$$

A situação padrão corresponde aquela em que os contra-íons estão localizados em alguma região do espaço, fora da qual existe uma distribuição fixa de cargas. Nesse caso, podemos resolver a Eq.(2.30) para $r > r_0$, onde $n_F = 0$.

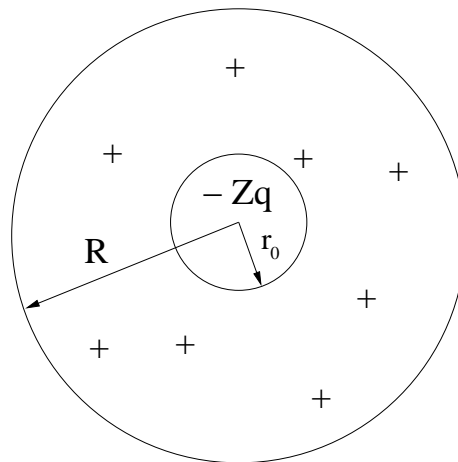


Figura 2.1: Modelo de colóide para contra-íons pontuais. Neste caso, verificamos que $r_c = r_0$, conforme observado na figura 1.8

2.2.2 Aplicações

Para exemplificar o uso da equação (2.28) analisamos um sistema formado por uma cela de raio R . No centro desta cela está localizado um colóide de carga $-Zq$ e raio r_0 . Ao redor do colóide estão localizados contra-íons de valência v e carga $+q$, conforme figura 2.1. O campo elétrico para este sistema é dado por

$$-\nabla^2 \psi = \nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi q v}{\varepsilon} n(\mathbf{r}) - \frac{\delta(\mathbf{r})}{\varepsilon r^2} Zq, \quad (2.31)$$

onde, por simplicidade, passamos a usar $\psi(\mathbf{r})$ no lugar de $\psi_{tot}(\mathbf{r})$,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla \psi(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

e

$$n_{PB}(\mathbf{r}) = n_0 e^{[-\beta q v \psi(\mathbf{r})]}. \quad (2.33)$$

A condição de neutralidade de cargas é dada pela expressão

$$\frac{Z}{v} = \int_{r_0}^R d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

e utilizada na determinação de n_0 em coordenadas polares,

$$n_0 = \frac{Z}{v \int_{r_0}^R dr 4\pi r^2 e^{(-\beta q v \psi(\mathbf{r}))}}. \quad (2.35)$$

Desta forma, a partir da equação (2.31), obtemos

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{\varepsilon} n(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{\varepsilon} \left\{ \frac{Zq}{\int_R^{r_0} e^{-\beta q v \psi(\mathbf{r})} 4\pi r^2 dr} e^{-\beta q v \psi(\mathbf{r})} - Zq \frac{\delta(\mathbf{r})}{4\pi r^2} \right\}, \quad (2.36)$$

e, utilizando a igualdade $-\nabla \psi(\mathbf{r}) = E(\mathbf{r})$, ou seja, o fato de que

$$\psi(\mathbf{r}) = - \int_{r_0}^r E d\mathbf{r}' + \psi_0, \quad (2.37)$$

onde escolhendo $\psi(r=0) = \psi_0 = 0$, podemos reescrever a equação (2.36) como

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{\varepsilon} \left\{ -\frac{Zq}{4\pi r^2} \delta(r) + Zq \frac{e^{+\beta q v \left[\int_{r_0}^r E(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right]}}{\int_{r_0}^R e^{+\beta q v \left[-\int_{r_0}^{r'} E(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}'' \right]} dr'} \right\}. \quad (2.38)$$

Então, utilizando a identidade

$$E(r)4\pi r^2 = \oint_S \mathbf{E}(\mathbf{r}') d\mathbf{A} \equiv \int_{V(r)} \nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}') d^3 r', \quad (2.39)$$

onde A é a área que limita o volume $V = 4/3\pi r^3$ e, realizando a integração no volume de ambos os lados da equação (2.38), obtemos

$$E(r)4\pi r^2 = \frac{4\pi}{\varepsilon} \left\{ -Zq + \frac{Zq \int_{r_0}^r 4\pi r'^2 dr' e^{+\beta q v} \left[\int_{r_0}^{r'} E(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}'' \right]}{\int_{r_0}^R 4\pi r'^2 dr' e^{+\beta q v} \left[- \int_{r_0}^{r'} E(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}'' \right]} \right\}. \quad (2.40)$$

A equação (2.40) define a expressão para o campo elétrico

$$E(r) = \frac{-Zq}{\varepsilon r^2} + \frac{Zq}{\varepsilon r^2} \frac{\int_{r_0}^r r'^2 dr' e^{+\beta q v} \left[\int_{r_0}^{r'} E(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}'' \right]}{\int_{r_0}^R r'^2 dr' e^{+\beta q v} \left[- \int_{r_0}^{r'} E(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}'' \right]}. \quad (2.41)$$

É conveniente reescrever a Eq.(2.41) de forma adimensional. Para tanto, propomos a seguinte mudança de variáveis:

$$u = \frac{\lambda_B}{r}, \quad (2.42)$$

onde

$$\lambda_B = \frac{q^2}{\varepsilon k_B T} \quad (2.43)$$

é o comprimento de Bjerrum (ver ponto técnico 2.2.2).

Deste modo, obtém-se uma nova equação, adimensional, para o campo elétrico, dada por

$$\bar{E} = -Z + Z \frac{\int_u^{u_0} \frac{du'}{u'^4} e^{v \left[\int_{u'}^{u_0} \bar{E} du'' \right]}}{\int_u^{u_0} \frac{du'}{u'^4} e^{v \left[\int_{u'}^{u_0} \bar{E} du'' \right]}}, \quad (2.44)$$

onde utilizamos as seguintes definições:

$$\bar{E} = \frac{E\beta q r^2}{\lambda_B}, \quad u = \frac{\lambda_B}{R}, \quad u_0 = \frac{\lambda_B}{r_0}. \quad (2.45)$$

O perfil de densidades adimensional é obtido substituindo a Eq.(2.44) na Eq.(2.33)

Ponto Técnico 2.1 - Comprimento de Bjerrum, λ_B

O comprimento de Bjerrum é uma estimativa do alcance da interação entre dois íons que possuem energia de interação de mesma ordem de sua energia cinética (térmica), $k_B T$, em um meio particular e sob determinadas condições de temperatura e pressão. Em água pura, sob condições normais de temperatura (25°C) e pressão (1 atm), temos para um par de íons interagindo via um potencial coulombiano, $U(r)$, que

$$U(r) = \frac{q_1 q_2}{\epsilon r},$$

onde $q = 1,6 \times 10^{-19}\text{C}$ é a unidade fundamental de carga elétrica, $\kappa = 1/4\pi$, $\epsilon_0 \approx 9 \times 10^9 \text{ Nm}^2/\text{C}^2$, ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo, r é a distância entre os íons e $\epsilon \approx 80$ é a constante de permissividade da água. Igualando as expressões para ambas as energias, resulta

$$k_B T = \frac{q_1 q_2}{\epsilon r},$$

onde $k_B T \approx 4,11 \times 10^{-21}\text{J}$ é o produto da constante de Boltzmann, k_B , pela temperatura, T .

$$\lambda_B = \frac{q^2}{\epsilon k_B T}.$$

Substituindo os valores na expressão acima, obtemos um valor de referência para a constante adimensional, λ_B , denominada de comprimento de Bjerrum, da ordem de aproximadamente

$$\lambda_B \approx 7,2 \times 10^{-10}\text{m} = 0,72\text{nm}.$$

$$n(u) = \frac{Z}{V} \frac{e^{\nu \int_u^{u_0} \bar{E} du'}}{4\pi \int_u^{u_0} \frac{du'}{u'^4} e^{\nu \int_u^{u_0} \bar{E} du''}}, \quad (2.46)$$

onde $\hat{n}(r) = n(r)\lambda_B^3$.

Integrando-se o perfil de densidades, obtém-se a função de distribuição integrada de partículas ou, simplesmente, distribuição de partículas

$$P(r) = \int_u^{u_0} 4\pi \bar{n}(r) \frac{du'}{u'^4}. \quad (2.47)$$

Esta quantidade descreve o quão próximos à superfície do colóide estão os íons, informando a fração de íons até a distância r . Na fronteira da cela deve ser igual a 1. $P(r)$ também é denominada de carga integrada, quando multiplicada por um fator q , pois mede a fração total da carga devida aos contraíons a uma distância r .

Nas próximas seções vamos testar a teoria de Poisson-Boltzmann frente às suas duas aproximações fundamentais:

- (a) desconsiderar correlações eletrostáticas,
- (b) desconsiderar o tamanho dos contraíons.

2.2.3 Teste da Teoria de Poisson-Boltzmann frente à Correlações Eletrostáticas

Nesta seção iremos analisar a validade da aproximação de Poisson-Boltzmann frente à presença de correlações eletrostáticas que surgem em maior ou menor grau entre os contraíons. Para tanto, vamos comparar resultados obtidos via teoria de Poisson-Boltzmann com simulações. Detalhes das simulações são apresentados no apêndice A

Para testar a robustez da aproximação de Poisson-Boltzmann frente às correlações eletrostáticas precisamos, em primeiro lugar, de um parâmetro que sirva como medida das mesmas. Para tanto, vamos utilizar o parâmetro de plasma, que é um balanço entre a energia eletrostática e a térmica dos contraíons próximos à superfície do macroíon, definido em [46], e dado por (ver ponto técnico 2.2.3)

$$\Gamma_{2d} = \sqrt{\pi\sigma\lambda_B^2v^3}, \quad (2.48)$$

onde σ é a densidade superficial de carga do macroíon. O sub-índice 2d indica que estão sendo consideradas as correlações na superfície de um colóide esférico modelado como um plano bidimensional. Neste caso,

$$\sigma = \frac{Z}{4\pi r_0^2} \quad (2.49)$$

é a densidade de carga na superfície do colóide. Substituindo-se a Eq.(2.49) na Eq.(2.48), obtemos para o nosso sistema, ilustrado pela figura 2.1,

$$\Gamma_{2d} = \frac{\lambda_B}{2r_0} \sqrt{Zv^3}. \quad (2.50)$$

Uma maior correlação eletrostática implica maior Γ_{2d} (maior valência ou maior Z , maior λ_B ou menor r_0). Para melhor ilustrar a obtenção dos perfis de densidade, são estudados três sistemas distintos, cujos parâmetros estão definidos como função de $\lambda_B v^2 = \lambda$, na tabela 2.1, e pela figura 2.4. Estes sistemas consistem de um macroíon de raio r_0 e carga central negativa, $-Zq$. A neutralidade de cargas é assegurada pela presença de $N=Z/v$ contraíons pontuais de valência v ,

Ponto Técnico 2.2 - Parâmetro de plasma - Γ_{2d}

Da solução de Gouy-Chapman definimos um parâmetro relevante para medidas de correlação

$$\Gamma_{2d} = \frac{d}{2\lambda_z}, \quad (2.51)$$

onde d é a distância entre íons na camada próxima a superfície do plano carregado e λ_z é o comprimento de Gouy-Chapman definido no ponto técnico 2.1, que mede a espessura da dupla camada, conforme ilustrado na figura 2.2. Sistemas com maior correlação eletrostática apresentam λ_z menor do que Γ_{2d} . Como

$$\pi d^2 = \frac{vq}{\hat{\sigma}} \implies d = \sqrt{\frac{v}{\hat{\sigma}}}, \quad (2.52)$$

onde $\hat{\sigma} = q\sigma$ e λ_z é o comprimento de GC, analisado no ponto técnico 2.1, obtemos

$$\Gamma_{2d} = \sqrt{\pi\sigma v^3 \lambda_B^2}. \quad (2.53)$$

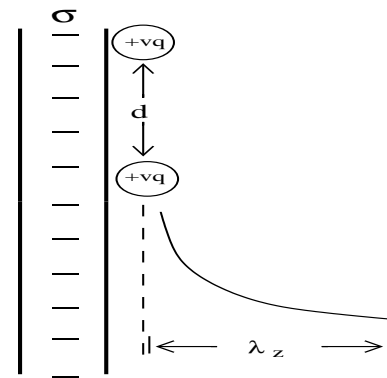


Figura 2.2: Modelo de eletrólito primitivo de interação superfície - superfície entre planos de densidade de carga σ , separados por uma distância h , com contraíons de valência v .

confinados no interior de uma cela impermeável de raio R .

Os sistemas estudados apresentam os mesmos valores para Z , N e v e diferem entre si pelo raio do colóide, raio da cela, e pelos valores de seus parâmetros de plasma. A figura 2.3 mostra a função de distribuição dos contraíons para os 3 sistemas estudados, obtida utilizando-se a Eq.(2.33) com o campo elétrico calculado via Eq.(2.41), e o potencial via Eq.(2.32).

Tabela 2.1: Descrição dos Parâmetros dos Sistemas de Partículas Pontuais Estudados

Sistema/Parâmetro	Z	N	v	r_0/λ_B	Γ_{2d}	$n_{PB}(r_0)\lambda_B^3$
1	120	120	1	5,477	1	0,4090
2	120	120	1	2,739	2	8,275
3	120	120	1	1,826	3	45,07

Na figura 2.3 são apresentadas as funções de distribuição dos contraíons $P(r)$ para os sistemas descritos na tabela 2.1, estudados em detalhe por Barbosa et al [37]. Estes são contraíons monovalentes e somente diferem entre si através dos valores de seus parâmetros de plasma bidimensionais Γ_{2d} . Cabe ressaltar que a fração de volume ocupada por contraíon, $\phi = \left(\frac{r_0}{R}\right)^3 = 0,8\%$, é a mesma para os 3 sistemas estudados. Comparando o resultado obtido via teoria Poisson-Boltzmann (linha ponto-tracejada) com o resultado da simulação (linha contínua), observamos que o desacordo entre as teorias de Poisson-Boltzmann e a simulação aumenta com o aumento do parâmetro de plasma (maior Γ_{2d} implica em maior correlação eletrostática). Esta observação é

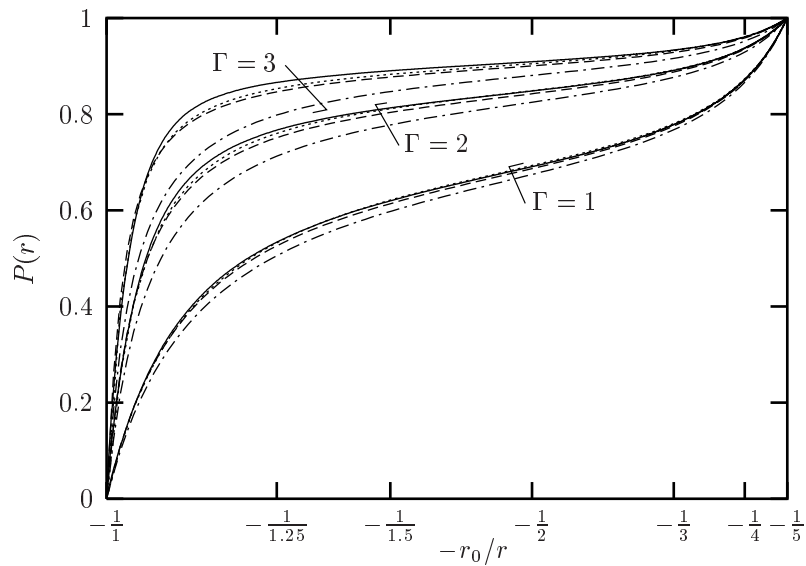


Figura 2.3: Distribuição de contraíons $P(r)$ para os sistemas 1, 2, 3 definidos na tabela 2.1. As curvas sólidas são os resultados das simulações de Monte Carlo (ver apêndice A); as curvas ponto tracejadas correspondem a predição da teoria de PB. Os contraíons são monovalentes, e os valores dos parâmetros de plasma Γ_{2d} estão indicados (as linhas tracejadas e pontilhadas serão analisadas no próximo capítulo).

coerente com as limitações da teoria de Poisson-Boltzmann, pois um maior valor do parâmetro de plasma representa o aumento da correlação eletrostática e da condensação da nuvem iônica. Portanto, o desvio existente entre a predição da teoria de Poisson-Boltzmann (curvas ponto-tracejadas) e os resultados da simulação, curvas contínuas, torna-se ainda mais acentuado com o aumento de Γ_{2d} .

Através da observação destes casos, podemos concluir que para pequenos valores do parâmetro de plasma, $\Gamma_{2d} \lesssim 2$, o efeito das correlações não é relevante, o que está de acordo com o observado em teoria e simulação [37].

2.2.4 Teste da Teoria de Poisson-Boltzmann Frente à Correlações de Volume Excluído

Nesta seção iremos discutir a validade da teoria de Poisson-Boltzmann para um sistema coloidal de partículas carregadas, não-pontuais e mostrar como os efeitos de tamanho podem ser relevantes [38]. Iremos comparar os resultados via teoria de Poisson-Boltzmann com simulações de Monte Carlo (ver apêndice A). Para tanto, foi considerado um colóide esférico, semelhante ao estudado na seção 2.2.3, de raio r_0 e carga negativa Z , o qual está localizado no centro de uma cela esférica de raio R , conforme figura 2.4. Os contraíons, neste modelo, estão representados por esfe-

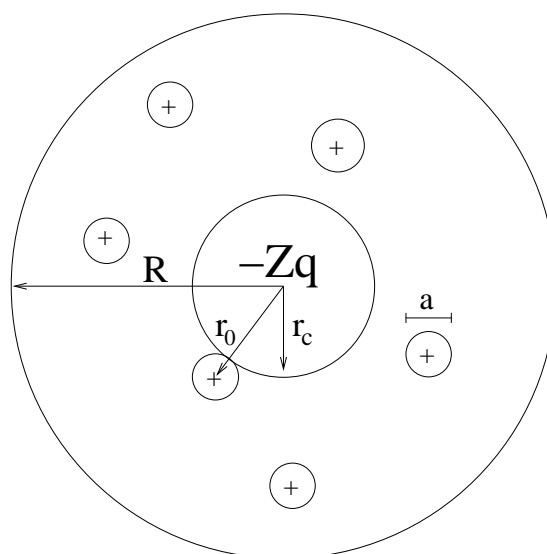


Figura 2.4: Modelo de colóide, onde contraíons apresentam tamanho.

ras rígidas positivamente carregadas de diâmetro a e valência v . Estas $N(=Z/v)$ partículas garantem a condição de neutralidade de carga da cela. O solvente é representado por um meio uniforme, de constante dielétrica ϵ , sendo que a intensidade das interações eletrostáticas é determinada pelo comprimento de Bjerrum, definido pela Eq.(2.39).

Diferentemente do proposto na aproximação de Poisson-Boltzmann já estudada, agora todos os contraíons possuem diâmetro a .

Sobre que condições os efeitos de tamanho, gerados pela adição da dimensão aos contraíons, são suficientemente significativos para alterar o perfil de densidades e a carga integrada do sistema coloidal? Sabemos que para um líquido uniforme de esferas rígidas a função de distribuição radial varia monotonicamente, perdendo sua monotonicidade para frações de volume da ordem de 0,2. Este valor será utilizado como referência. O exposto acima significa que para frações de volume desta ordem as funções termodinâmicas são significativamente afetadas pela dimensão das partículas. Neste caso, também será correto esperar que se para líquidos homogêneos frações de volume da ordem de 0,2 são relevantes, para líquidos não-homogêneos, o mesmo deverá ocorrer.

Conforme o ilustrado na figura 2.5, íons em líquidos confinados tendem a concentrarem-se nas proximidades da superfície do macroíon. Conseqüentemente, a fração de volume perto da superfície do colóide é significativa para considerar efeitos de volume excluído. Neste caso, podemos definir a fração de volume de íons, localizados na camada adjacente à superfície do macroíon, como

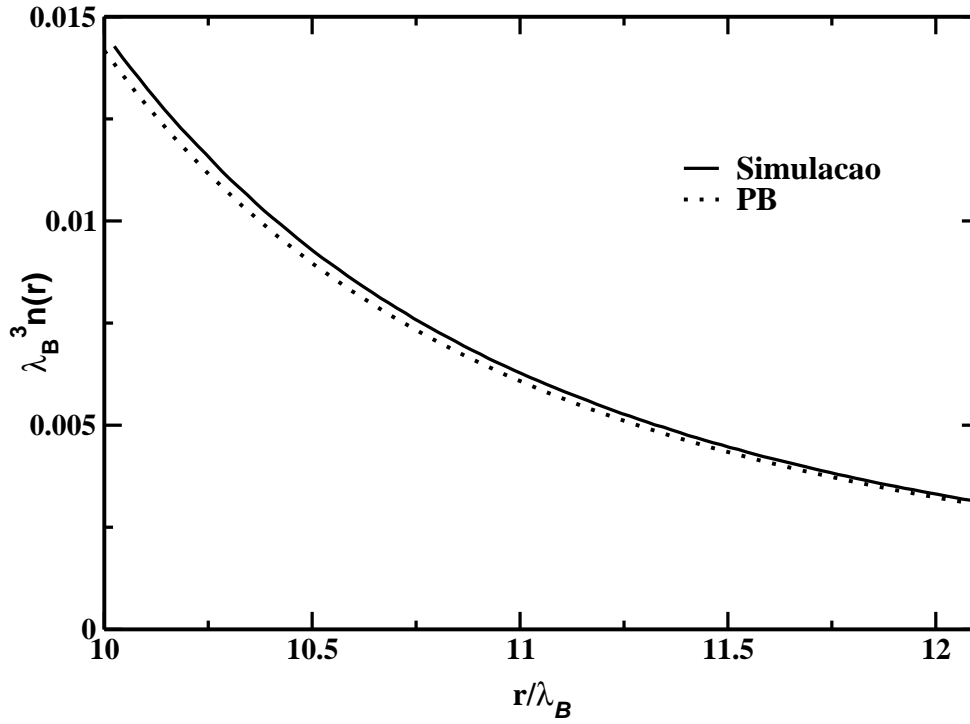


Figura 2.5: Densidade reduzida de partículas versus distância à superfície do colóide. Comparação entre a teoria de PB e Simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 1$. A linha pontilhada representa o resultado via predição de Poisson-Boltzmann, e a linha tracejada representa o resultado de simulação.

$$\phi_s = \frac{\pi a^2}{6} \int_0^a n_{PB}(x) dx. \quad (2.54)$$

Como o macroíon é muito maior que os contraíons, podemos aproximar o colóide por uma superfície plana. Neste caso, a densidade de contraíons é dada por [19, 20, 46]

$$\lambda_B^3 n_{PB}(x) = \frac{2\Gamma_{2d}^4}{\pi (2\bar{x}\Gamma_{2d}^2 + 1)^2}, \quad (2.55)$$

que corresponde à solução exata para a geometria planar. Aqui, consideramos $\bar{x} = x/\lambda_B$.

Após a integração, obtemos que a fração de volume próxima do macroíon é dada por

$$\phi_s = \frac{\hat{a}^3 \Gamma_{2d}^4}{3 (2\Gamma_{2d}^2 \hat{a} + 1)}, \quad (2.56)$$

onde $\hat{a} \equiv a/\lambda_B$.

Para verificarmos o limite da teoria de Poisson-Boltzmann frente ao aumento do tamanho

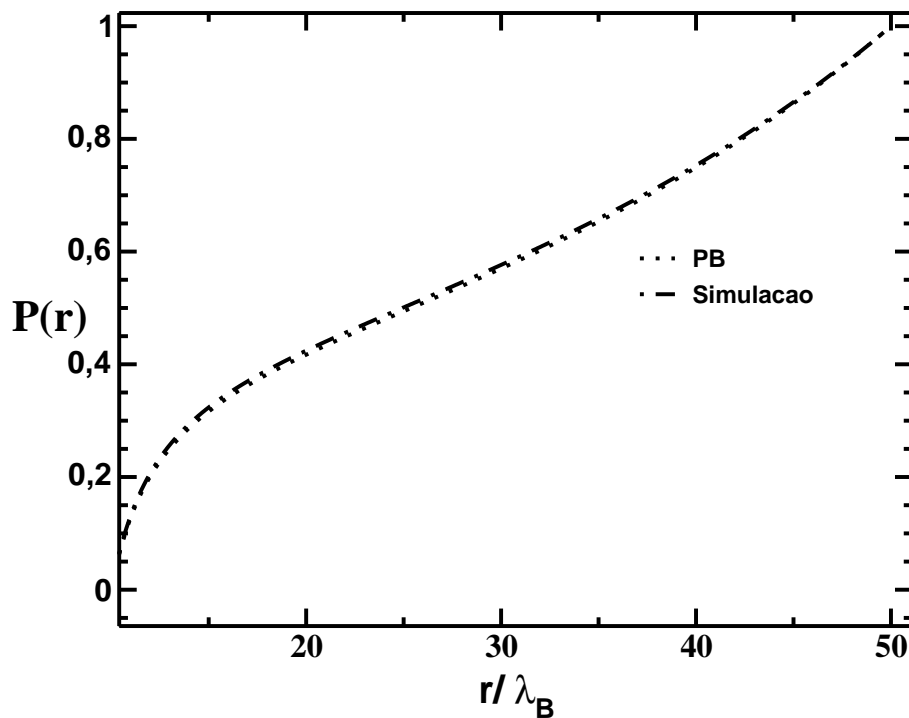


Figura 2.6: Distribuição de Contraíons versus distância à superfície do colóide. Comparação entre a teoria de PB e Simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 1$. A linha pontilhada representa o resultado via previsão de Poisson-Boltzmann, e a linha tracejada representa o resultado de simulação.

Tabela 2.2: Descrição dos Parâmetros dos Sistemas de acordo com o Tamanho dos Íons Estudados

N	$\hat{a} = 1,0$						$\hat{a} = 5,0$					
	r_0/λ_B	R/λ_B	ν	Z	Γ_{2d}	ϕ_s	r_0/λ_B	R/λ_B	ν	Z	Γ_{2d}	ϕ_s
100	10,0	50,0	1	100	0,5	0,01	10	50,0	1	100	0,5	0,74

dos contraíons, analisamos 2 sistemas, estudados anteriormente por Antypov et al [38], representados na tabela 2.2. Para não misturar efeitos de correlações eletrostáticas aos efeitos de tamanho, os dois sistemas apresentam o mesmo parâmetro de plasma $\Gamma_{2d} = 0,5$, mas diferem entre si por suas frações de volume ϕ_s . O primeiro sistema com $\hat{a} = 1,0$, possui $\phi_s = 0,01$, abaixo do limiar 0,2 sugerido como limite de validade para teoria de Poisson Boltzmann. A carga integral para este sistema, ilustrada na figura 2.6, apresenta concordância com a simulação.

Analisamos, então, um sistema onde o diâmetro dos contraíons é $\hat{a} = 5$, e a fração de volume ocupada nas proximidades do colóide é de aproximadamente $\phi_s = 0,74$. Neste caso, ilustrado nas figuras 2.7 e 2.8, observamos que o perfil de densidades e a carga integrada obtida via aproximação de Poisson-Boltzmann difere do resultado de simulações. Os íons, devido a efeitos

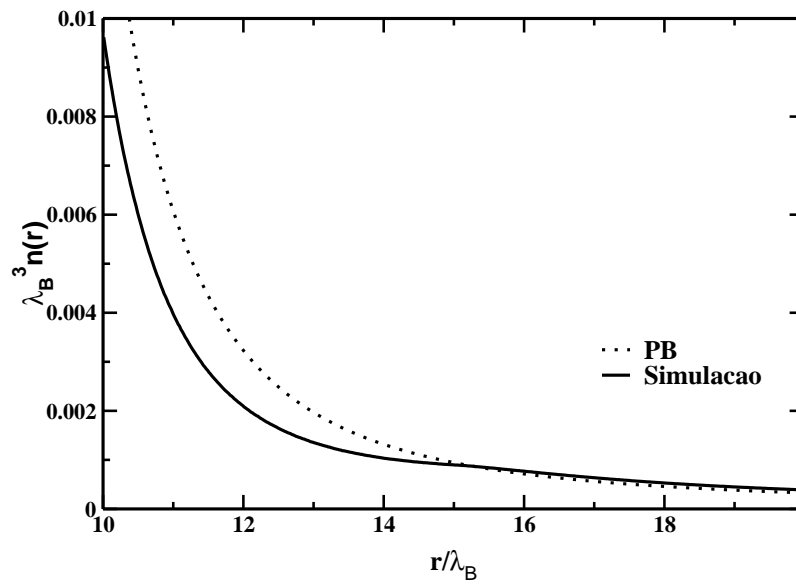


Figura 2.7: Densidade de partículas versus distância à superfície do colóide. Comparação entre a teoria de PB e Simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 5$. A linha pontilhada representa o resultado via predição de Poisson-Boltzmann, e a tracejada resultado de simulação.

de volume excluído, se afastam da superfície do colóide. Em resumo, somente para sistemas caracterizados por valores de $\phi_s \lesssim 0,2$ a teoria de Poisson-Boltzmann apresenta-se como uma boa aproximação.

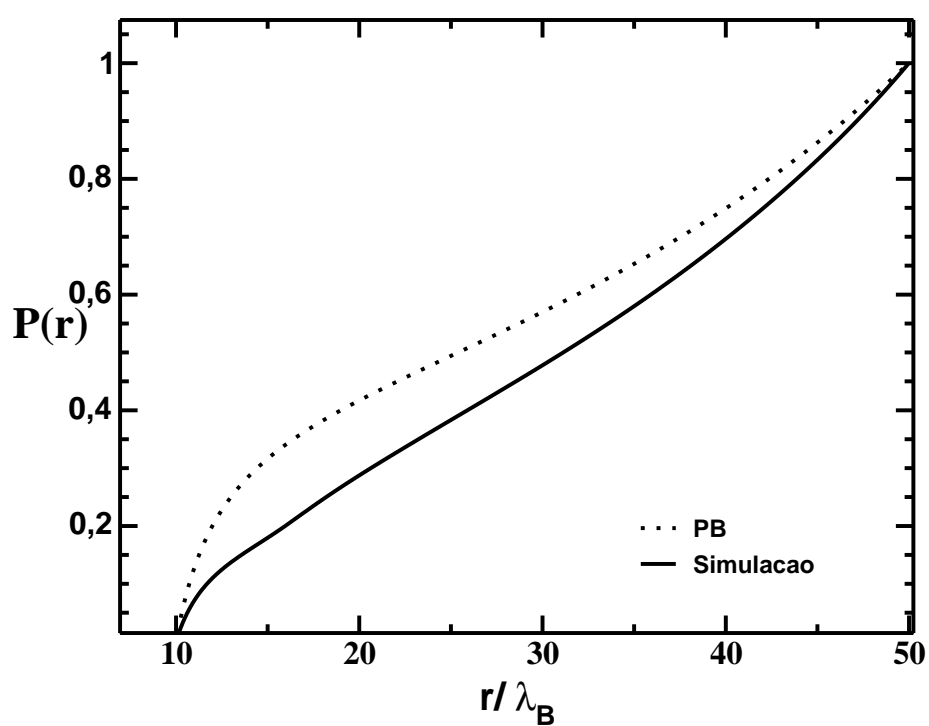


Figura 2.8: Distribuição de contraíons versus distância à superfície do colóide. Comparação entre a teoria de PB e Simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 5$. A linha pontilhada representa o resultado via predição de Poisson-Boltzmann, e a tracejada resultado de simulação.

2.3 Resumo

Neste capítulo, introduzimos uma teoria de campo médio, teoria de Poisson Boltzmann, que permite calcular o perfil de densidade dos contraíons, carregados, nas vizinhanças de um macroíon. Mostramos que a aproximação de Poisson-Boltzmann falha quando correlações eletrostáticas se tornam relevantes. Isto ocorre quando o parâmetro de plasma adimensional Γ_{2d} excede um limiar $\Gamma_{2d} \gtrsim 2$. De modo similar, mostramos que o tamanho dos contraíons, desconsiderado na teoria de Poisson-Boltzmann, se torna relevante quando a fração de volume dos mesmos excede o limiar $\phi_s \gtrsim 0,2$. Estas duas análises encontram-se explicitadas nas referências [37, 38].

3 *Correlações Eletrostáticas*

No capítulo anterior, mostramos que a aproximação de Poisson-Boltzmann falha para valores de $\Gamma_{2d} \gtrsim 2$, pois desconsidera correlações eletrostáticas. Estas correlações, negligenciadas pela teoria de Poisson-Boltzmann, podem ser introduzidas pela inclusão de uma contribuição adicional na energia livre. Neste capítulo, iremos mostrar como derivar uma expressão para a energia livre de correlações eletrostáticas de um sistema não-homogêneo a partir da energia livre de um sistema homogêneo. Iremos testar duas energias livres locais: Debye-Hückel Buraco (DHH) e Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC). Serão feitas comparações entre resultados de simulações de Monte Carlo, descritas em detalhes no Apêndice A, com os resultados de funcionais utilizando-se as prescrições de Debye-Hückel Buraco e Debye-Hückel Buraco Cavidade. Detalhes computacionais correspondentes à implementação de cada uma das prescrições para as funcionais de densidade estão detalhadamente descritos no Apêndice B.

3.1 Teoria de Debye-Hückel Buraco - DHH

O plasma de uma componente, OCP, é, provavelmente, o modelo mais simples para um sistema Coulombiano. Este consiste de íons pontuais, de mesmo tamanho e sinal, imersos em um meio neutralizador de carga oposta. Apesar de sua simplicidade, o modelo é relevante para o estudo de inúmeros sistemas físicos. Como exemplos, estão o interior de estrelas, metais líquidos e elétrons magneticamente confinados. Como uma aproximação, o OCP é particularmente importante, já que fornece um quadro no qual correlações iônicas podem ser calculadas. Deste modo, a energia livre eletrostática de um OCP homogêneo pode ser utilizada de modo auxiliar na obtenção da correlação entre contraíons em suspensões coloidais, e soluções de polieletrólitos. O OCP tem sido extensivamente estudado, por vários anos. Um resumo do assunto que ainda permanece muito atual foi apresentado por Baus e Hansen, [40] há cerca de 30 anos. Tendo em vista que este trabalho tem por objetivo discutir apenas alguns aspectos do OCP, voltamos nossa atenção a teorias analíticas mais simples para o OCP. Nosso modelo consiste de N íons, cada um

dotado de uma carga vq , imersos em um meio uniforme, neutralizador, constante dielétrica ϵ e volume V . A densidade iônica média é dada por $n = N/V$. O potencial eletrostático médio no interior do plasma de uma componente é zero, e a energia livre é, novamente, inteiramente devida a correlações posicionais entre os íons. A vantagem em se trabalhar com o OCP é que esta teoria contém somente dois comprimentos de escala independentes: a separação média entre as partículas

$$d = \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{-\frac{1}{3}}, \quad (3.1)$$

e comprimento de Bjerrum

$$\lambda_B = \frac{q^2}{k_B T \epsilon}. \quad (3.2)$$

A partir destas duas quantidades, pode-se escrever um único parâmetro (note que Γ difere de Γ_{2d} dado pela Eq. 2.50), que como Γ_{2d} , mede os efeitos das correlações eletrostáticas.

$$\Gamma = \frac{\lambda_B}{d}, \quad (3.3)$$

Este parâmetro é capaz de descrever toda a termodinâmica do sistema, pois corresponde a uma medida do balanço entre a distância média entre as partículas, d , e a energia eletrostática, λ_B . Quanto maior for λ_B , maior é o efeito de correlações e, logo, Γ será maior. Quanto menor for d maior será Γ , e maiores serão as correlações. A energia livre total para o sistema homogêneo é obtida juntando-se um termo de gás ideal, entrópico, ao termo de energia eletrostático. Desta expressão derivam-se quantidades termodinâmicas.

Isto é um pouco diferente dos eletrólitos e do plasma de duas componentes, que apresentam tamanho, para os quais, além de d e λ_B existe um terceiro comprimento de escala, o diâmetro iônico a . Para eletrólitos, o limite, $a \rightarrow 0$ não existe, uma vez que para partículas pontuais a energia livre pode ser diminuída, indefinidamente, até o colapso do sistema em um único ponto, como um dipolo. No caso do OCP este limite existe. O cálculo da energia livre de OCP prossegue na mesma linha da teoria de Debye-Hückel, explicada em detalhes no apêndice B. Iniciamos pela fixação de um íon e estudamos a distribuição dos outros íons ao redor deste. O potencial eletrostático ao redor da carga central satisfaz a equação de Poisson, Eq.(2.30),

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi}{\epsilon} vq (\delta(r) - n) \quad (3.4)$$

onde $\delta(r)$ representa a carga central, e n a densidade de carga uniforme do meio. A densidade de carga é dada pelos demais íons.

$$n_q(r) = vqng(r) - qnv, \quad (3.5)$$

onde o primeiro termo representa os íons livres, e o segundo termo o fundo neutralizador. A função de correlação pode ser expressa em termos do potencial de força média, $\omega(r)$, como

$$g(r) = e^{-\beta\omega(r)}. \quad (3.6)$$

No espírito da teoria de Debye-Hückel DH [39], substituímos $\omega(r)$ por $vq\psi(r)$. Realizar esta aproximação corresponde a negligenciar as correlações eletrostáticas no interior da nuvem iônica que circunda o íon central. A aproximação deverá ser melhor se Γ (que é uma medida das correlações eletrostáticas do OCP) não for muito grande. Assim, o próximo passo, a linearização do fator de Boltzmann, conduz a uma forma simples para a densidade de carga, dada pela Eq.(2.33),

$$n(r) = n_0 e^{-\beta qv\psi(r)}, \quad (3.7)$$

ou seja,

$$n_q(r) = -\frac{\varepsilon\kappa^2}{4\pi}\psi(r), \quad (3.8)$$

onde κ é o inverso do comprimento de Debye

$$\kappa^2 = \frac{4\pi\beta q^2 nv^2}{\varepsilon}. \quad (3.9)$$

Substituindo este termo na equação de Poisson, obtemos uma equação similar a equação de Helmholtz. Esta equação, integrada, fornece como resultado o potencial eletrostático de forma idêntica a de um potencial de Yukawa,

$$\psi = \frac{qe^{-\kappa r}}{\varepsilon r}. \quad (3.10)$$

A densidade de carga deve ser limitada inferiormente por $\rho_q \geq -q\rho$. Contudo, considerando as equações (3.8) e (3.10), fica evidente que esta condição é violada para distâncias suficien-

temente pequenas do íon central. Parece clara a existência de algum equívoco na teoria. Parte-se, então, para a detecção do problema, que encontra-se na linearização do fator de Boltzmann. Claramente, a curtas distâncias a linearização não é justificável, devido à forte repulsão eletrostática entre íons, resultando em uma energia eletrostática muito grande. Disto deduz-se que, para o entendimento da física do OCP, deve-se resolver a equação não-linear de Poisson-Boltzmann completamente, tarefa que não pode ser realizada de forma analítica. Afortunadamente, nem tudo está perdido. Uma saída foi sugerida por Nordholm, que observou que a forte repulsão entre íons carregados gera um buraco efetivo ao redor do íon central [41]. Muito poucos íons podem penetrar no interior deste buraco, devido ao elevado custo energético. No interior do buraco de correlação $r \leq h$ (ver figura 3.1), o potencial eletrostático satisfaz a equação de Poisson, em um meio com uma densidade de carga uniforme

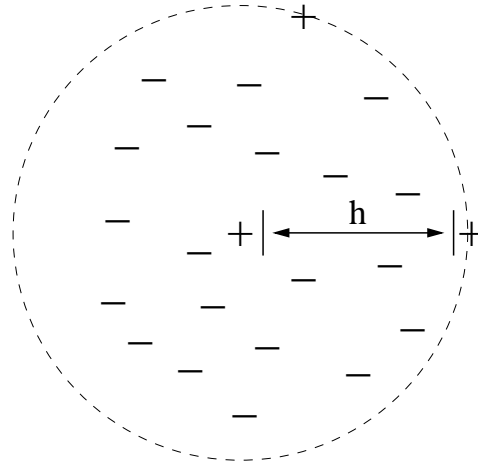


Figura 3.1: OCP - Modelo para Plasma de Uma Componente: Carga pontual positiva distante h de outra em meio neutralizador negativo.

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi}{\epsilon} vq (\delta(r) - n) \quad r \leq h. \quad (3.11)$$

Fora do buraco, para $r > h$, onde a interação eletrostática é mais fraca, a linearização do fator de Boltzmann é justificável, e o potencial satisfaz a equação

$$\nabla^2 \psi = \kappa^2 \psi(r) \quad r \geq h. \quad (3.12)$$

A solução da Eq.(3.12) é um potencial da forma

$$n_q(r) = \frac{Ae^{-\kappa r}}{r}. \quad (3.13)$$

O coeficiente A pode ser obtido da condição de continuidade de n_q através da condição $r = h$. Encontramos que

$$A = -vqnhe^{\kappa h}. \quad (3.14)$$

A neutralidade de carga requer que

$$q - \frac{4\pi}{3}qnvh^3 + 4\pi \int_h^\infty r^2 dr n_q = 0. \quad (3.15)$$

A integral pode ser realizada explicitamente, e a equação resultante resolvida para determinar o tamanho do buraco de correlação:

$$h = \frac{d[\omega(\Gamma) - 1]}{\sqrt{3\Gamma}}, \quad (3.16)$$

onde

$$\omega(\Gamma) = \left[1 + (3\Gamma)^{3/2}\right]^{1/3}. \quad (3.17)$$

O tamanho da cavidade de correlação corresponde a uma função monotonicamente crescente da força de acoplamento. Para altas temperaturas, pequenos acoplamentos, $h \simeq \lambda_B$. Isto é o que se poderia esperar, já que este comprimento cresce (escala) com a repulsão eletrostática, tornando-se comparável a energia térmica. Quando a temperatura é baixada a energia cinética diminui, e as partículas são fortemente espalhadas pela repulsão eletrostática, gerando um aumento no tamanho da cavidade de correlação. Para baixas temperaturas os íons tendem a manter-se tão distantes quanto possível de seus vizinhos. Para $r > h$, o potencial eletrostático pode ser obtido diretamente da

$$\nabla^2 \psi = \kappa^2 \psi(r), \quad (3.18)$$

onde

$$\psi_{>}(r) = \frac{4\pi qnhe^{-\kappa(r-h)}}{\epsilon \kappa^2 r}. \quad (3.19)$$

Para $r \leq h$, a equação de Poisson para uma densidade uniforme de carga $n_q = -qvn$, dada pela

Eq.(3.18) deve ser resolvida. A solução obtida é

$$\psi_{<}(r) = \frac{q}{\epsilon r} + \frac{2\pi q n r^2}{3\epsilon} + \psi. \quad (3.20)$$

O potencial induzido ψ pode ser determinado da condição de continuidade do potencial eletrostático $\psi_{>}(h) = \psi_{<}(h)$, o qual se reduz

$$\psi = \frac{k_B T}{2q} \left\{ \left[1 + (3\Gamma)^{3/2} \right]^{2/3} - 1 \right\}. \quad (3.21)$$

O processo de carregamento de Debye [39] conduz à energia livre por partícula,

$$\beta f_{DHH} = \frac{\beta F_{DHH}}{N} = \frac{1}{4} \left[1 - \omega^2 + \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} + \ln \left(\frac{\omega^2 + \omega + 1}{3} \right) - \frac{2}{\sqrt{3}} \arctan \left(\frac{2\omega + 1}{\sqrt{3}} \right) \right], \quad (3.22)$$

onde $\omega(\Gamma)$ é obtido da Eq.(3.17), e f_{DHH} é a energia livre de Debye-Hückel Buraco (Debye-Hückel e buraco h). No limite de altas temperaturas, $\Gamma \rightarrow 0$, a Eq.(3.22) reduz-se ao limite de Debye [39]. A energia livre total para o sistema homogêneo é obtida juntando-se um termo de gás ideal, entrópico, à Eq.(3.22). Desta expressão derivam-se quantidades termodinâmicas. A pressão obtida usando-se esta energia livre para o sistema homogêneo concorda com as simulações de Monte Carlo, com um erro menor que 10% para uma grande faixa de valores da força de acoplamento, $0 < \Gamma < 80$. Isto sugere que a inclusão da cavidade de correlação na teoria de Debye-Hückel captura a essência da física do Plasma de uma componente, OCP [40].

Retornemos, agora, ao problema não-homogêneo da distribuição de contraíons na vizinhança de um macroíon. Um modo de incluir correlações eletrostáticas entre os íons livres, desprezadas pela teoria de Poisson-Boltzmann, é adicionar um termo de energia de correlações eletrostáticas na expressão da energia livre. Se utilizarmos como energia de excesso por partícula a Eq.(3.22), faremos isso substituindo a densidade homogênea n pela densidade local $n(r)$, obtendo-se assim uma nova forma para energia, dada por

$$F [n(r)] = F_{PB} [n(r)] + \int n(r) f_{DHH} [n(r)] d^3 r. \quad (3.23)$$

Com esta nova energia livre torna-se possível estudar o efeito de correlações eletrostáticas dos íons de valência v que circundam um colóide de carga $-Zq$ e raio r_0 , em uma cela de raio R . Do extremo da Eq.(3.23), sob a condição de neutralidade de carga e de que a distribuição de densidades obedeça

a equação de Poisson-Boltzmann , resulta em

$$n(r) = \frac{Ze^{-\beta v q \psi - \beta \mu_{ex}}}{v \int e^{-\beta v q \psi - \beta \mu_{ex}} d^3 r}, \quad (3.24)$$

onde

$$\mu_{ex} = f_{DHH} + n(r) \frac{\partial f_{DHH}}{\partial n(r)}. \quad (3.25)$$

Substituindo a Eq.(3.24) na equação de Poisson-Boltzmann obtém-se uma equação para o campo elétrico, similar à equação já obtida no caso da aproximação de Poisson Boltzmann, Eq.(2.38).

Resolvendo iterativamente a equação equivalente à Eq.(2.38), mas com o termo (3.24) obtém-se o campo. Deste campo, obtém-se o potencial ψ , o perfil de densidade, e a carga integrada ou distribuição integrada de íons fornecida pela Eq.(2.47). Para ilustrar o efeito das correlações, estudamos os dois casos descritos na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Descrição dos Parâmetros dos Sistemas de íons pontuais e correlações Estudados

Sistema/Parâmetro	Z	N	v	r_0/λ_B	R/λ_B	$\Gamma = \lambda_B/d$
(a)	360	360	1	8,0	30,0	0,24
(b)	360	360	1	8,0	10,0	0,90

Para ilustrar que a inclusão do termo de energia livre de correlação, baseado na teoria de Debye-Hückel Buraco , apresenta bons resultados, aplicamos esta metodologia aos 2 sistemas que se encontram descritos na tabela 3.1.

No caso (a), da tabela 3.1, onde $\Gamma < 1$, a distribuição de contraíons (ver Eq.(2.47)) ilustrada na figura 3.2 apresenta uma pequena correção ao resultado de Poisson-Boltzmann também ilustrado. Cabe ressaltar que os dois resultados concordam razoavelmente com os obtidos através de simulações [28].

Em (b), da tabela 3.1, ilustramos o caso $\Gamma \approx 1$, e uma fração de volume na superfície do macroíon, $\phi > 0,2$. Neste caso, a distribuição de contraíons (ver Eq.(2.47)), $P(r)$, calculada utilizando-se f_{DHH} , ilustrada na figura 3.3, diverge. Esta divergência é conhecida como catástrofe

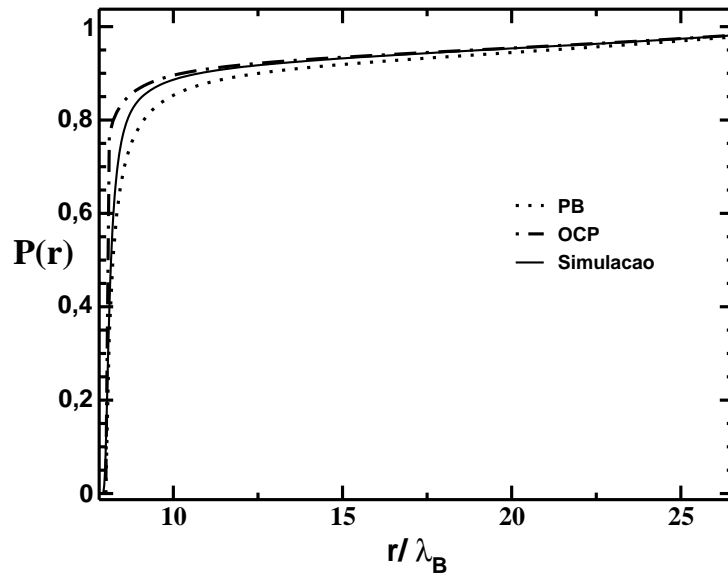


Figura 3.2: Distribuição de contraíons versus distância à superfície do colóide para as teoria de Poisson-Boltzmann , DHH e Simulação Monte Carlo (ver apêndice A) para o sistema (a) da tabela 3.1

das teorias locais [24, 35, 47]. A razão desta catástrofe, que inviabiliza o uso da f_{DHH} em teorias locais, é que o termo de gás ideal local, diferentemente do homogêneo não impede a formação de não-homogeneidades. À medida que a densidade superficial de carga aumenta, acima de um valor σ^* , a energia livre torna-se uma função côncava, o que leva à formação de não-homogeneidades e ao colapso. Pode-se ressaltar, ainda, que no caso de grandes valores do parâmetro Γ , é a densidade média de íons que assumirá um papel fundamental para o comportamento do sistema. Sistemas apresentando altos valores de densidade média, como pode ser observado neste caso, tenderam a apresentar comportamento catastrófico.

3.2 Teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade - DHHC

Com a finalidade de obter uma energia livre de correlações que seja convexa, recentemente Barbosa *et al.* [35] propuseram um modelo de plasma de uma componente ao qual se introduziu, baseado na figura 3.4, duas modificações:

- (a) O sistema apresenta ao redor de cada íon uma região, correspondente a um círculo de raio a_e , onde não existe presença de cargas devido ao meio *background*,
- (b) O raio h , do buraco, não pode ser menor do que a_e .

Neste caso, a densidade de carga será dada por

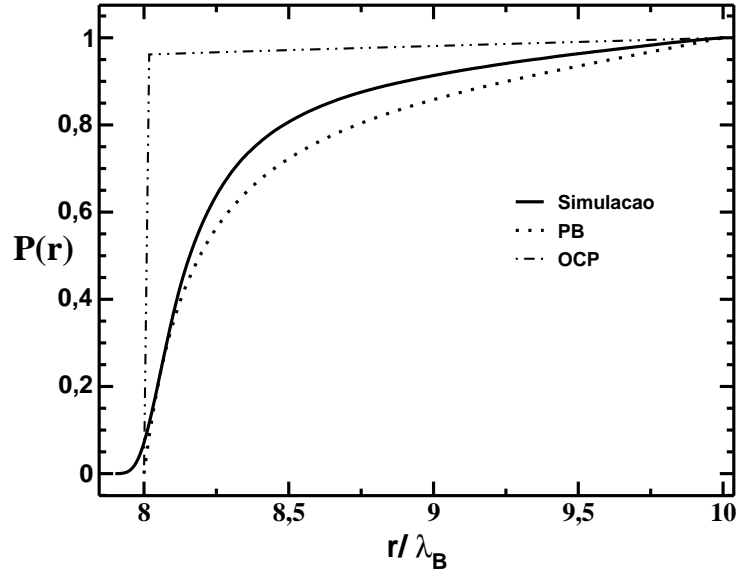


Figura 3.3: Distribuição de contraíons versus distância à superfície do colóide para as teoria de Poisson-Boltzmann , DHH e Simulação Monte Carlo (ver apêndice A) para o sistema (b) da tabela 3.1

$$n(r) = \begin{cases} vq\delta(r) & : 0 \leq r < a_e \\ -vqn & : a_e \leq r < h \\ -\frac{\epsilon\kappa^2}{4\pi}\psi(r) & : h \leq r \end{cases} \quad (3.26)$$

O buraco h é calculado de modo que a carga, para $r < h$, seja a mesma que na ausência da cavidade a. Isto garante a continuidade do potencial em h . Disto resulta

$$\kappa h = \left[(w-1)^3 + (\kappa a_e)^3 \right]^{1/3}. \quad (3.27)$$

A energia livre é obtida resolvendo a equação de Poisson-Boltzmann , com a distribuição de carga dada por (3.26). Realizando o processo de carregamento, como descrito pela teoria de Debye-Hückel , obtém-se [39]

$$\beta f_{DHHC} = \frac{\beta F_{DHHC}}{N} = \frac{(\kappa a_e)^2}{2} - \int_1^w d\bar{\omega} \left\{ \frac{\bar{\omega}^2}{2(\bar{\omega}^3 - 1)} \Omega(\bar{\omega})^{2/3} + \frac{\bar{\omega}^3}{(1 + \Omega(\bar{\omega})^{1/3})(\bar{\omega}^2 + \bar{\omega} + 1)} \right\}, \quad (3.28)$$

onde

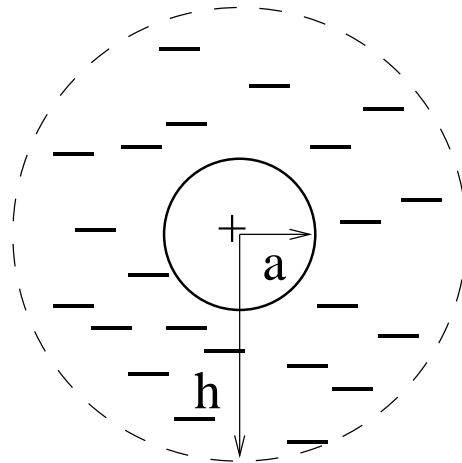


Figura 3.4: Ilustração do modelo de Debye-Hückel Buraco . Neste modelo, h define o tamanho do buraco de exclusão.

$$\Omega(\bar{\omega}) = (\bar{\omega} - 1)^3 + \frac{(\kappa a_e)^2}{3k\lambda} (\bar{\omega}^3 - 1), \quad (3.29)$$

com $\lambda = \lambda_B v^2$.

A teoria da funcional de densidade corresponde a escrever a energia livre da forma

$$F[n(r)] = F_{PB}[n(r)] + \int n(r) f_{DHHC}[n(r)] d^3r, \quad (3.30)$$

onde a densidade homogênea é substituída pela densidade local $n(r)$.

Como calcular a_e ? Embora a possa parecer ser um caroço duro, isto não corresponde conceitualmente; a_e é um caroço duro, eletrostático, que tem a função fundamental de manter a energia livre convexa, mesmo a altas densidades. Toma-se a distância mínima entre as partículas proporcional à densidade no contato, ou seja, [28]

$$a_e = \left[\frac{3}{4\pi n_{PB}(r_0)} \right]^{1/3}, \quad (3.31)$$

onde $n_{PB}(r_0)$ é a densidade de íons na superfície dos macroíons, calculada via aproximação de Poisson Boltzmann. Para o caso de elevada força iônica, extremo da Eq.(3.30), sob as condições de neutralidade de carga, obediência à equação de PB (2.30), a expressão (3.31) conduz ao perfil de densidades.

Para ilustrar a eficiência do método, analisamos os sistemas 1,2,3 conforme a tabela 3.2, ilustrados na figura 3.5. Diferentemente do uso de Poisson-Boltzmann (linha ponto tracejada),

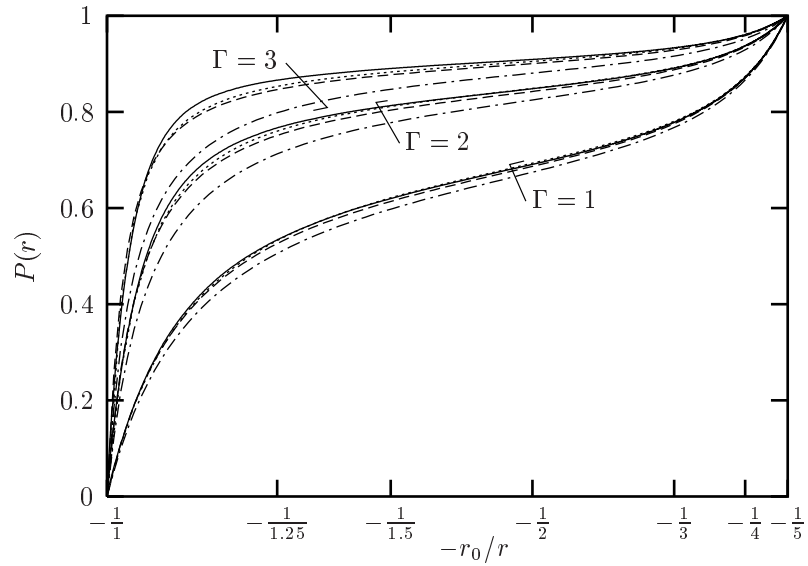


Figura 3.5: Distribuição de contraíons $P(r)$ para os sistemas 1, 2, 3 definidos na tabela 3.2. As curvas sólidas são os resultados das simulações de Monte Carlo (ver apêndice A), as curvas ponto tracejadas correspondem à predição da teoria de PB; e as linhas tracejadas correspondem à teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade. A linha pontilhada corresponde ao limite $T=0$ da teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade.

neste caso a teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (linhas pontilhadas e linhas tracejadas) apresenta uma boa concordância com as simulações para todos os parâmetros de plasma Γ_{2d} estudados.

Tabela 3.2: Descrição dos Parâmetros dos Sistemas Estudados. A fração de volume utilizada $\phi = \left(\frac{r_0}{R}\right)^3 = 0,8\%$ é a mesma para os 3 sistemas.

Sistema/Parâmetro	Z	N	v	r_0/λ_B	Γ_{2d}	$n_{PB}(r_0)\lambda_B^3$	a_e/λ_B
1	120	120	1	5.477	1	0.4090	0.836
2	120	120	1	2.739	2	8.275	0.307
3	120	120	1	1.826	3	45.07	0.174

3.2.1 Resumo

Nesta seção analisamos duas receitas locais para incluir correlações eletrostáticas na funcional de energia livre. A primeira, plasma de uma componente mais buraco de tamanho h , Debye-Hückel Buraco, demonstrou ser instável para valores de $\Gamma_{2d} \approx 1$, e altas frações de volume quando a densidade de carga na superfície é elevada. Introduzimos, então, a teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade, que adicionou à teoria de plasma de uma componente mais buraco uma

cavidade, a , que torna a funcional convexa para elevados valores de Γ_{2d} . Mostramos que a teoria Debye-Hückel Buraco Cavidade é capaz de reproduzir o perfil de densidades para valores de Γ_{2d} , onde as correlações são relevantes. A teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade foi introduzida [35] e aplicada com sucesso, tanto para a geometria cilíndrica [35] como esférica [37].

4 *Correlações de Tamanho*

No capítulo anterior, obtivemos a energia livre de excesso que inclui efeitos de correlações eletrostáticas entre os contraíons à energia de PB. Neste capítulo, sugerimos duas prescrições de energia livre, visando introduzir correlações de tamanho, e iremos comparar cada uma destas receitas com resultados de simulações de Monte Carlo (ver apêndice A).

4.1 **Funcionais de Densidade Local**

Como vimos no capítulo 2, as correlações de tamanho se tornam relevantes quando a fração de volume dos íons na superfície do macroíon, ϕ_s , é superior a 0,2. Neste caso, faz-se necessário incluir um termo adicional à funcional de energia livre, que leve em consideração efeitos de caroço duro, da forma

$$F[n(r)] = F_{PB}[n(r)] + \int d^3r n(r) f_{HC}[n(r)], \quad (4.1)$$

onde $f_{HC}[n(r)]$ corresponde a alguma prescrição para a energia livre por partícula para esferas rígidas.

Como descrito no capítulo 3, a forma mais simples de construir esta funcional, a partir da energia livre de caroço duro de um sistema homogêneo, é transformando a densidade uniforme n , em uma função de $n(r)$. Duas das energias livres mais conhecidas são:

a aproximação de Percus-Yevick (PY) [48], definida por

$$\beta f_{PY}[n(r)] = \frac{3}{2} \left[\frac{1}{(1-\eta)^2} - 1 \right] - \ln(1-\eta) \quad (4.2)$$

e a expressão de Carnahan-Starling (CS) [49], definida por

$$\beta f_{CS}[n(r)] = \left[\frac{\eta(4-3\eta)}{(1-\eta)^2} \right] \quad (4.3)$$

onde

$$\eta = \frac{\pi n a^3}{6}, \quad (4.4)$$

e

$$n = \frac{N}{V}, \quad (4.5)$$

onde N é o número de contraíons. Estas expressões são funções da densidade homogênea.

A aproximação de densidade local, LDA, corresponde a tomar estas expressões para $f_{HC}[n(r)]$ com $n \mapsto n(r)$. Adicionando cada uma destas energias livres à energia livre de Poisson Boltzmann, como em 4.1, obtemos

$$F = F_{PB}[n(r)] + \int d^3r n(r) f_{PY}[n(r)] \quad (4.6)$$

e

$$F = F_{PB}[n(r)] + \int d^3r n(r) f_{CS}[n(r)]. \quad (4.7)$$

Novamente, a minimização destas expressões, com o vínculo de neutralidade de carga e em obediência à Eq. de Poisson-Boltzmann (4.6), conduz ao perfil de densidade

$$n(r) = n_0 e^{-\beta e v \psi(r) - \beta \mu_{PY}}, \quad (4.8)$$

onde

$$\mu_{PY} = \frac{\partial f_{PY}}{\partial n(r)}. \quad (4.9)$$

Uma expressão similar é obtida para a prescrição de CS.

Aplicando-se esta mesma prescrição para os sistemas ilustrados na figura 4.1, e cujos dados encontram-se na tabela 4.1, observamos que para pequenas frações de volume, caso $\hat{a} =$

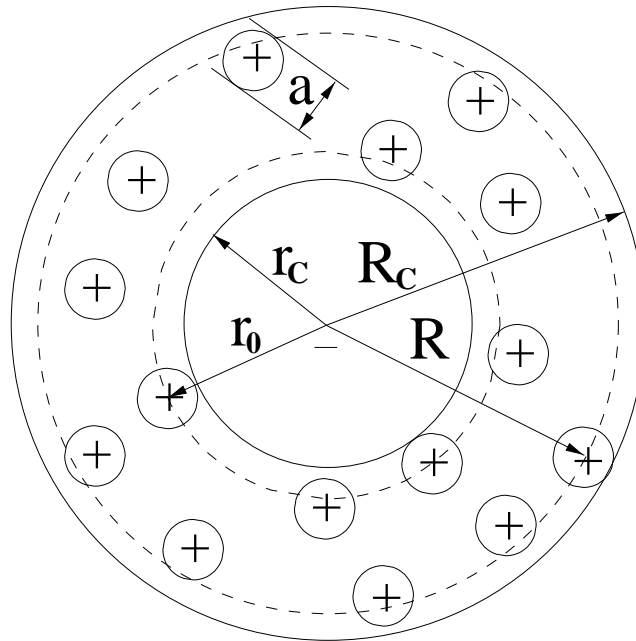


Figura 4.1: Cella coloidal utilizada como sistema modelo.

$a/\lambda_B = 1$ e $\phi_s = 0,01$, a carga integrada, ou distribuição de contraíons (ver Eq.(2.47)), e o perfil de densidades obtido via estas prescrições fornecem um resultado compatível à simulações (ver figura 4.2 e 4.3). No entanto, isto ocorre para frações de volume, nas quais a teoria Poisson-Boltzmann já fornece um bom resultado. Contudo, na região de frações de volume de $\phi \gtrsim 0,2$, caso $\hat{a} = 5$ e $\phi_s = 0,74$, a carga integrada ou distribuição de contraíons e o perfil de densidades, ilustrados nas figuras 4.4 e 4.5 e obtidos via LDA, fornecem uma correção pior que a de Poisson-Boltzmann, quando comparada com a simulação. Para frações de volume ainda mais elevadas, como no caso da teoria de densidade local de Debye-Hückel Buraco (DHH), o sistema apresenta divergência [24].

Tabela 4.1: Descrição dos Parâmetros dos Sistemas, com íons com tamanho, Estudados

N	$\hat{a} = 1,0$						$\hat{a} = 5,0$					
	r_0/λ_B	R/λ_B	v	Z	Γ_{2d}	ϕ_s	r_0/λ_B	R/λ_B	v	Z	Γ_{2d}	ϕ_s
100	10,0	50,0	1	100	0,5	0,01	10	50,0	1	100	0,5	0,74

4.2 Funcionais de Densidade Ponderadas

Na seção anterior, a energia de excesso de prescrições baseadas em uma aproximação de densidade local subestimava a densidade de partículas em regiões próximas ao colóide

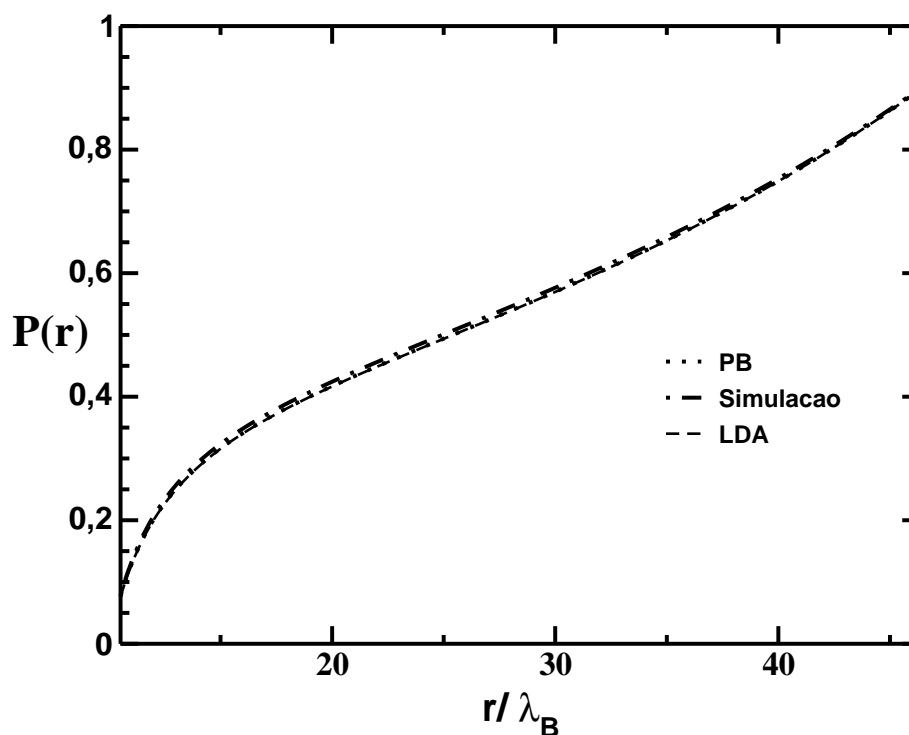


Figura 4.2: Comparação entre a distribuição de contraíons versus r/λ_B , calculada, utilizando-se as teorias de Poisson-Boltzmann, funcional local e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 1$

e, portanto, falhava completamente em fornecer um perfil de densidades satisfatório, nos casos mais relevantes, onde fortes variações em $n(r)$ são observadas. Este caso reflete bem o fato de a densidade do meio obedecer a um certo limite superior, ou seja, se a densidade local ultrapassar este limite, por exemplo, devido à presença de cargas de superfície, a funcional de densidade local diverge, e o perfil de densidades não pode ser obtido. A suposição de suaves variações de $n(r)$, da ordem do alcance das interações, somente é válido para fluidos em campos externos muito fracos, como o campo gravitacional, e na ausência de transições de fase de primeira ordem.

Com o objetivo de estudar problemas interfaciais mais interessantes, têm-se utilizado prescrições para densidades locais com a adição de algumas correções não locais. Contudo, este caminho fica restrito ao caso de pequenas não-homogeneidades. Já para o caso em que $n(r)$ atinge valores elevados, o uso de qualquer tratamento local envolve uma avaliação de $f[n(r)]$, para grandes valores de $n(r)$, e o comportamento de sistemas homogêneos com tais valores de densidade poderia ser drasticamente diferente do comportamento de um sistema real. Portanto, impossível de ser atingido. Este mesmo fato ocorre quando tratamos de sistemas de esferas rígidas com uma densidade homogênea superior ao limite fornecido pela fração de empacotamento, ϕ_s [47].

A alternativa pela qual optamos segue o espírito da teoria generalizada de van der Waals,

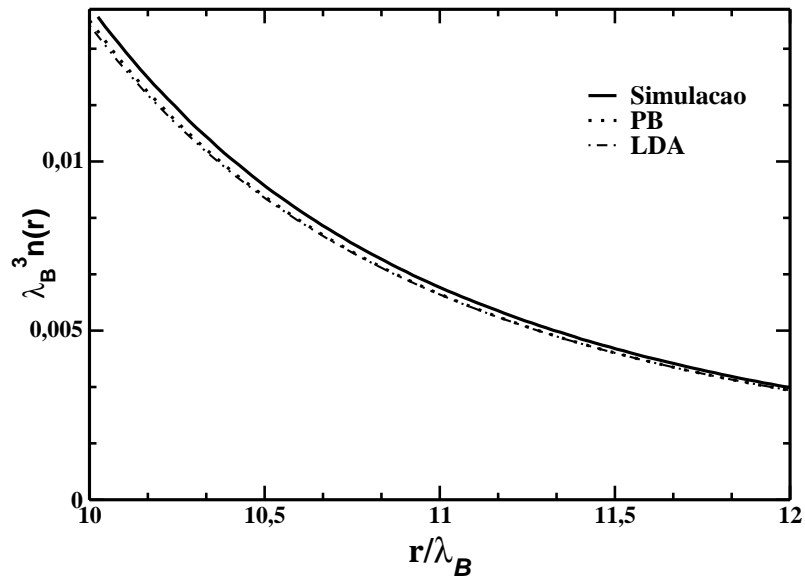


Figura 4.3: Comparação entre o perfil de densidade de íons versus distância à superfície do colóide, calculado utilizando-se as teorias de Poisson-Boltzmann, funcional local e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 1$.

proposta por Nordholm *et al.* [50], que corresponde a introduzir uma não-localidade na funcional de energia livre através de uma distribuição de densidade do tipo *coarse-grained*, $\bar{n}(r)$, a qual, em cada ponto, é uma funcional não-local de $n(r)$. Deste modo, qualquer variação abrupta da função de distribuição de densidade $n(r)$ estará sendo incluída em $\bar{n}(r)$. Portanto, $n(r)$ pode ser imaginada como uma densidade média na vizinhança de uma partícula localizada em r , cujo volume deve estar de algum modo relacionado com a ordem do alcance das interações.

A suposição básica para uma teoria sobre funcionais de densidade é a de que o potencial termodinâmico de um sistema não-homogêneo pode ser aproximado conhecendo-se as propriedades, estruturais e termodinâmicas, de um fluido homogêneo equivalente [28, 51]. As funcionais de densidade de maior êxito baseiam-se na denominada aproximação de densidade ponderada, (WDA - *Weighted Density Approximation*). Nesta aproximação, uma funcional de energia livre é construída de modo que a energia livre de um líquido não-homogêneo, em um dado ponto, é interpretada como sendo a energia livre de um sistema homogêneo, quando realizada uma média local sob a densidade do líquido, operação denominada de *coarse-graining*. Deste modo, observamos que a principal aproximação, em qualquer teoria sobre funcionais de densidade, é a obtenção de uma expressão para a funcional de energia livre de excesso $F_{ex}[n(r)]$.

Sem perda de generalidade, a funcional de energia livre pode ser escrita como

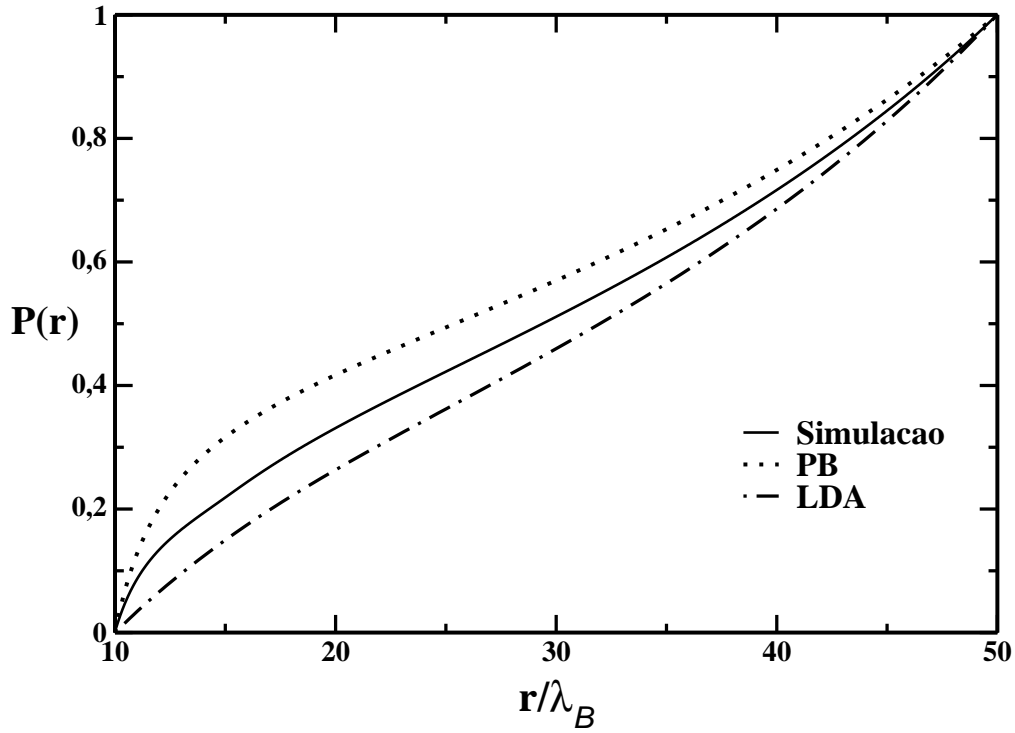


Figura 4.4: Comparação entre a distribuição de contraíons, calculada utilizando-se as teorias de Poisson-Boltzmann, funcional local e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 5$.

$$F_{ex}[n(r)] = \int dr n(r) f_{ex}[\bar{n}(r)], \quad (4.10)$$

$f_{ex}[\bar{n}(r)]$ é a energia livre de excesso por partícula de um sistema homogêneo calculado para densidade ponderada, $[\bar{n}(r)]$, definida por

$$[\bar{n}(r)] = \int dr' n(r') \omega[|r-r'|, n(r)], \quad (4.11)$$

onde $\omega(r, n)$ é a função peso, e é normalizada tal que

$$\int \omega[|r-r'|, n(r)] = 1. \quad (4.12)$$

Da expressão acima, vemos que a aproximação para a funcional de energia livre de excesso se reduz a escolha de uma função peso apropriada. A função peso é obtida impondo-se que a função de correlação direta para um sistema não-homogêneo, dada por

$$c[n(r), n(r')] = -\beta \frac{\delta^2 F[n(r)]}{\delta n(r) \delta n(r')}, \quad (4.13)$$

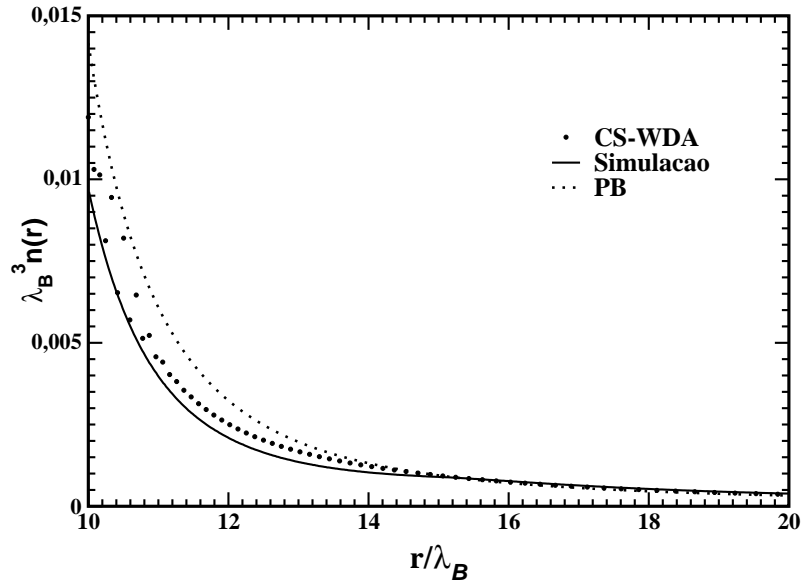


Figura 4.5: Comparação entre o perfil de densidade de íons versus distância à superfície do colóide, calculado utilizando-se as teorias de Poisson-Boltzmann, funcional local e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 5$.

onde F é dada pela Eq.(4.10) na densidade homogênea, forneça a função de correlação do sistema homogêneo no limite em que $n(r) = n$, onde $n=N/V$, ou seja

$$c[n(r), n(r')] = -\beta \frac{\delta^2 F}{\delta n(r) \delta n(r')} \Big|_{n(r)=\bar{n}}. \quad (4.14)$$

Portanto, o mais relevante é escrever uma prescrição para $f_{ex}[n(r)]$ compatível com a função de correlação do sistema homogêneo.

4.2.1 Prescrições para a Função Peso - DHHC

Nesta seção, uma prescrição para função peso, do tipo *coarse-grained*, é sugerida. Como função tentativa, escolhemos uma função peso que advém de substituir na Eq.(4.15) a função de correlação de íons, homogênea, em uma teoria de DHHC [35], onde substituímos na Eq.(4.14) a função de correlação da teoria de DHHC para um sistema homogêneo [28],

$$w_{DHHC}(r-r') = \frac{3}{2\pi h^2} \left[\frac{1}{|r-r'|} - \frac{1}{h} \right] \theta(h - |r-r'|), \quad (4.15)$$

onde

$$h = \left(\frac{3}{4\pi n_B} + a_e^3 \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.16)$$

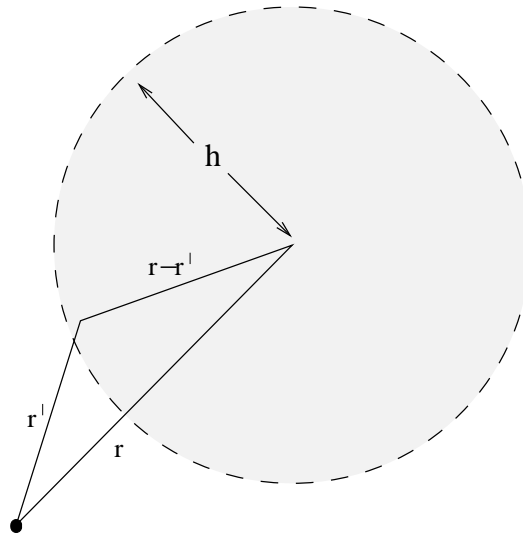


Figura 4.6: Representação gráfica do Peso DHHC. h é função de $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$.

delimita uma região de exclusão, denominada buraco eletrostático, onde nenhuma partícula pode estar localizada. Segundo a teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade, o perfil de densidade dos contraíons ao redor do macroíon, no equilíbrio, é obtido pela minimização da Eq.(4.17)

$$F = F_{PB} + \underbrace{\int d^3r n(r) f_{HC}[\bar{n}(r)]}_I, \quad (4.17)$$

onde

$$\bar{n}(r) = \int n(r') \omega(r - r') d^3r'. \quad (4.18)$$

O termo (I) na expressão (4.17) é a energia livre de excesso devido a incorporação de correlações do tipo volume excluído, onde $f_{HC}(n)$ é a energia livre de esfera rígida por partícula para um fluido com densidade de partículas n , sob a condição de neutralidade de carga. Esta conduz à distribuição

$$n(r) = n_0 e^{-qv\beta\psi(r) - \beta\mu_{hci}(r)}, \quad (4.19)$$

onde o sub-índice $i(=1,2)$ corresponde as funcionais de Percus Yevick, e Carnahan-Starling, fornecidas pelas Eqs.(4.2) e (4.3), respectivamente. O potencial químico de excesso, devido a correlação de esferas rígidas, é fornecido pela aproximação de densidade ponderada

$$\beta\mu_{hci}(r) = \frac{\partial \beta f_{hci}[\bar{n}(r)]}{\partial n(r)} + \beta f_{hci}[\bar{n}(r)], \quad (4.20)$$

onde f_{hci} representa as prescrições definidas pelas Eqs.(4.6) e (4.7). O perfil de densidades resultante define o comprimento de blindagem dos contraíons na presença de efeitos de tamanho.

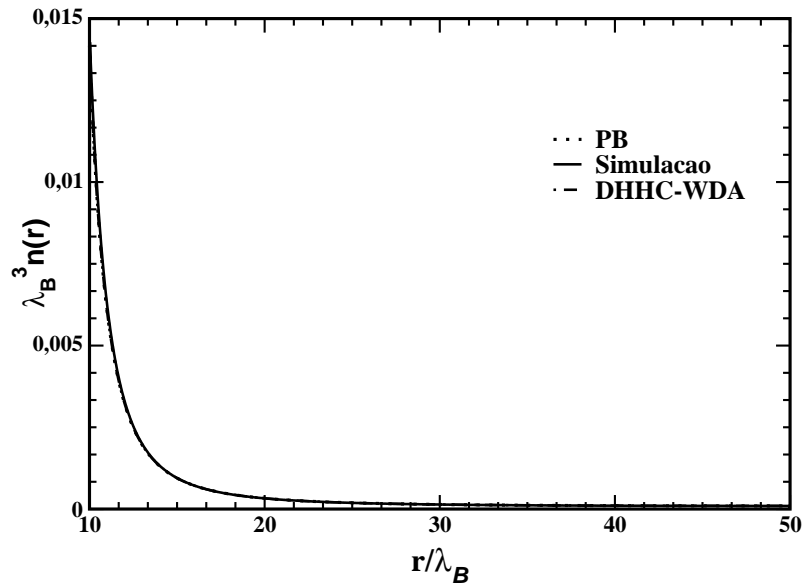


Figura 4.7: Comparação entre o perfil de densidade, calculado utilizando-se a teoria de Poisson-Boltzmann, funcional ponderada e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 1$.

Com o objetivo de entender como os sistemas se comportam frente a introdução de tamanho as partículas, vamos realizar uma comparação entre dois sistemas, representados na tabela 4.2, onde em um sistema, os contraíons possuem tamanho, e a forma de Poisson Boltzmann, onde os contraíons são pontuais, mantendo-se constante a distância de máxima aproximação entre o colóide e contraíon $r_0/\lambda_B + a/\lambda_B = 10$, enquanto $\hat{a} = a/\lambda_B$ é variado.

O perfil de densidade e a distribuição de contraíons para um sistema com $\hat{a} = 1$ (ver tabela 4.2) estão ilustrados nas figuras 4.7 e 4.8, respectivamente. As figuras mostram uma comparação entre resultados de simulação, PB e teoria de densidade ponderada (WDA), utilizando a energia livre de Percus Yevick (PY), conforme Eq.(4.2).

Tabela 4.2: Descrição dos Parâmetros dos Sistemas Estudados em que os íons apresentam Tamanhos.

\hat{a}	r_0/λ_B	R/λ_B	v	Z	Γ_{2d}	ϕ_s
1,0	10,0	50,0	1	100	0,5	0,01
2,0	10,0	50,0	1	100	0,5	0,08
3,0	10,0	50,0	1	100	0,5	0,23
4,0	10,0	50,0	1	100	0,5	0,44
5,0	10,0	50,0	1	100	0,5	0,74

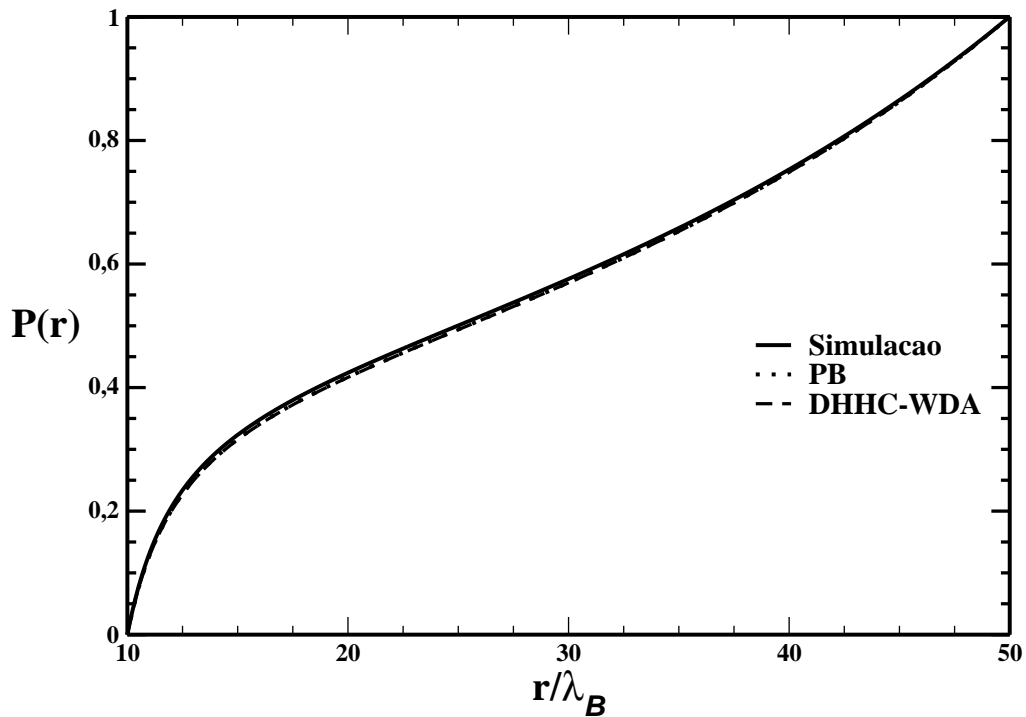


Figura 4.8: Comparação entre a carga integrada calculada utilizando-se a teoria de Poisson-Boltzmann, funcional ponderada e simulação para $\hat{a} = 1$.

A figura 4.9 ilustra a distribuição de contraíons (ou carga integrada) via PB, comparada a duas funcionais de densidade ponderada, ambas utilizando o peso baseado na teoria de DHHC, mas com distintas energias livres de PY e CS, correspondentes às Eqs.(4.2) e (4.3), respectivamente. Observamos que estas, quando comparadas, apresentam uma carga integrada muito próxima (ver ampliação na figura 4.10). Também é observado que para $\hat{a} = 1$, a nossa teoria, PB e a simulação apresentam um resultado muito próximo. Isto é razoável, pois neste caso a fração de volume ocupado pelos íons é (ver tabela 4.1) $\phi_s = 0,01$, abaixo do valor predito como limiar $\phi_s = 0,2$ da teoria de PB [37], [38].

Analisamos igualmente o caso de íons com diâmetro \hat{a} de 2 à 5 (ver tabela 4.2). As figuras 4.11 e 4.12 ilustram, respectivamente, o perfil de densidades e a carga integrada obtidos via simulação, PB, e densidade ponderada (WDA), usando o peso de DHHC e a energia livre de CS, Eq.(4.3), para $\hat{a} = 5$. Neste caso, o nosso resultado recupera parte das correlações de tamanho, ficando entre o resultado via PB e as simulações. Cabe ressaltar que este sistema apresenta uma fração de volume bastante elevada, $\phi_s = 0,74 > 0,2$.

Para efeitos, de comparação, ilustramos na figura 4.13 as cargas integradas obtidas pelas funcionais de densidade ponderada, utilizando diferentes energias livres Eqs.(4.2) e (4.3) e o peso de DHHC. Observamos, novamente, que a diferença entre as energias livres é pequena, ficando mais destacada

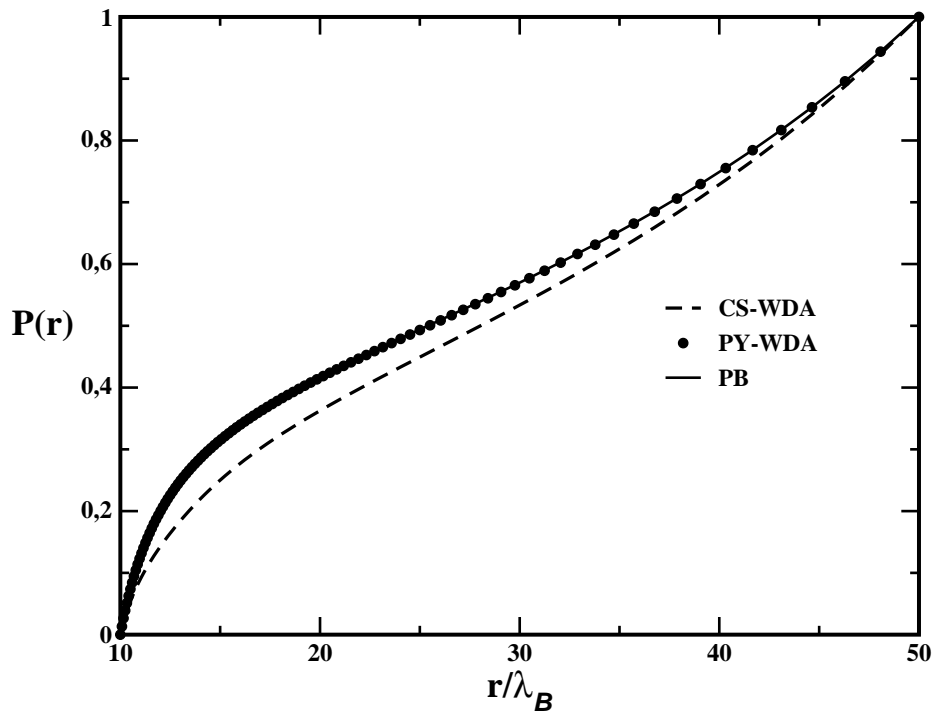


Figura 4.9: Comparação entre a carga integrada calculada utilizando-se a teoria de Poisson-Boltzmann, duas prescrições de funcionais ponderadas e simulação para $\hat{a} = 1$.

na figura 4.14.

Para efeito de comparação as figuras 4.16, 4.17, e 4.18 ilustram o perfil de densidades para $\hat{a} = 2, 3$ e 4, respectivamente obtidos via densidade ponderada (WDA), utilizando-se o peso DHHC, e obtidos via PB e simulação numérica. As figuras 4.19, 4.20 e 4.21 ilustram a carga integrada para $\hat{a} = 2, 3$ e 4, respectivamente, obtida via densidade ponderada (WDA), utilizando-se o peso DHHC, via PB e simulação numérica. A comparação entre os resultados de simulação, PB e através da nossa teoria mostram que para valores de $\phi_s \gtrsim 0,2$, PB falha, e capturamos um pouco das correlações de tamanho.

Em resumo, o peso baseado na teoria de DHHC recupera somente de forma parcial as correlações de tamanho.

A figura 4.15 compara a carga integrada obtida via PB, LDA e WDA-DHHC, para $\hat{a} = 5$ e para o caso ilustrado na tabela 4.1. Como LDA superestima o efeito do tamanho dos íons, PB ignora-o, a prescrição WDA-DHHC leva este efeito em consideração somente em parte, subestimando-o. Para valores de $\hat{a} > 5$, LDA apresenta uma divergência e WDA-DHHC mantém o comportamento de subestimar o efeito de tamanho.

Para grandes tamanhos iônicos $\hat{a} = 5$, a aproximação de densidade local falha e, então, necessi-

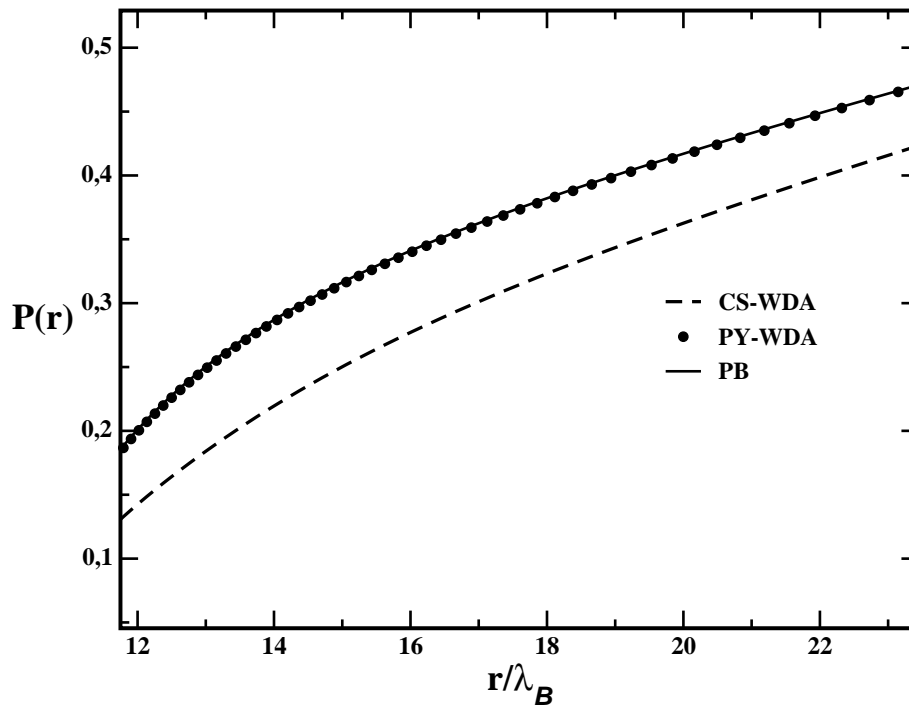


Figura 4.10: Ampliação da figura 4.9, comparação entre a carga integrada calculada utilizando-se a teoria de Poisson-Boltzmann, funcional ponderada e simulação para $\hat{a} = 1$.

tamos empregar uma aproximação de densidade ponderada. A diferença entre uma aproximação ponderada WDA e uma aproximação local LDA, com uma forma equivalente para densidade local, pode ser visualizada na figura (4.15), para um dos dois tamanhos iônicos estudados.

4.2.2 Prescrições para Função Peso ω_{const} - peso constante

Como vimos na seção anterior, o peso DHHC não recupera, de forma perfeita, as correlações de tamanho. Isto ocorre porque o caroço duro, presente na teoria de DHHC, é atenuado, servindo unicamente para eliminar o colapso existente na teoria de DHH para o OCP. Um termo de caroço duro mais eficaz deve ser, portanto, introduzido. Neste sentido, empregamos uma nova prescrição para função peso, onde igualamos a Eq.(4.14) à função de correlação direta de um sistema de esferas rígidas.

Na aproximação prescrita por Tarazona [52,53] assumimos que o próprio peso, na funcional de densidade (ver figura 4.22), é dependente da densidade e, portanto, expansível em potências da densidade. Deste modo, temos que

$$\omega(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \omega_0(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \omega_1(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)\bar{n}(\mathbf{r}) + \omega_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)\bar{n}^2(\mathbf{r}). \quad (4.21)$$

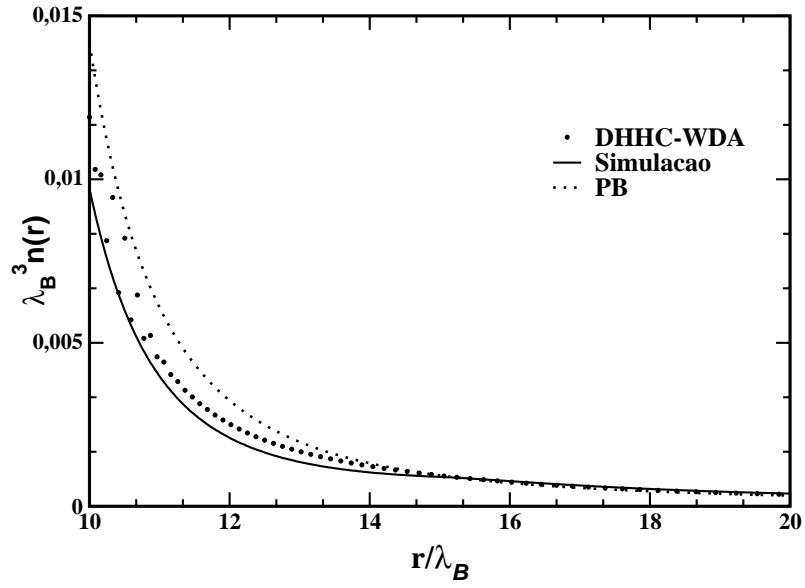


Figura 4.11: Comparação entre o perfil de densidade calculado utilizando-se a teoria de Poisson-Boltzmann, funcional ponderada e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 5$.

Substituindo a Eq.(4.21) na expressão para função de correlação direta, Eq.(4.14), e igualando a expressão resultante à função de correlação direta de um fluido uniforme de esferas duras [42], obtém-se como resultado uma expressão para a função peso. Este peso, até segunda ordem em potências da densidade, é representado pelas funções [28, 38, 52],

$$\omega_0(\mathbf{r}) = \frac{3}{4\pi a^3} \theta[a - \mathbf{r}] \quad (4.22)$$

$$\omega_1 = \left[0,475 - 0,648 \frac{\mathbf{r}}{a} + 0,113 \left(\frac{\mathbf{r}}{a} \right)^2 \right], \quad \mathbf{r} < a \quad (4.23)$$

$$= \left[0,288 \frac{a}{\mathbf{r}} - 0,924 + 0,764 \frac{\mathbf{r}}{a} - 0,187 \left(\frac{\mathbf{r}}{a} \right)^2 \right], \quad a < \mathbf{r} < 2a \quad (4.24)$$

$$= 0, \quad \mathbf{r} > 2a \quad (4.25)$$

$$\omega_2 = \frac{5\pi a^3}{144} \left[6 - 12 \frac{\mathbf{r}}{a} + 5 \left(\frac{\mathbf{r}}{a} \right)^2 \right], \quad \mathbf{r} < a \quad (4.26)$$

$$= 0 \quad \mathbf{r} > a. \quad (4.27)$$

Para obter uma primeira aproximação do efeito de correlação, recentemente Antipov *et al.* [38] usaram a Eq.(4.22) como peso a ser introduzido na Eq.(4.18). Usando as energias de excesso,

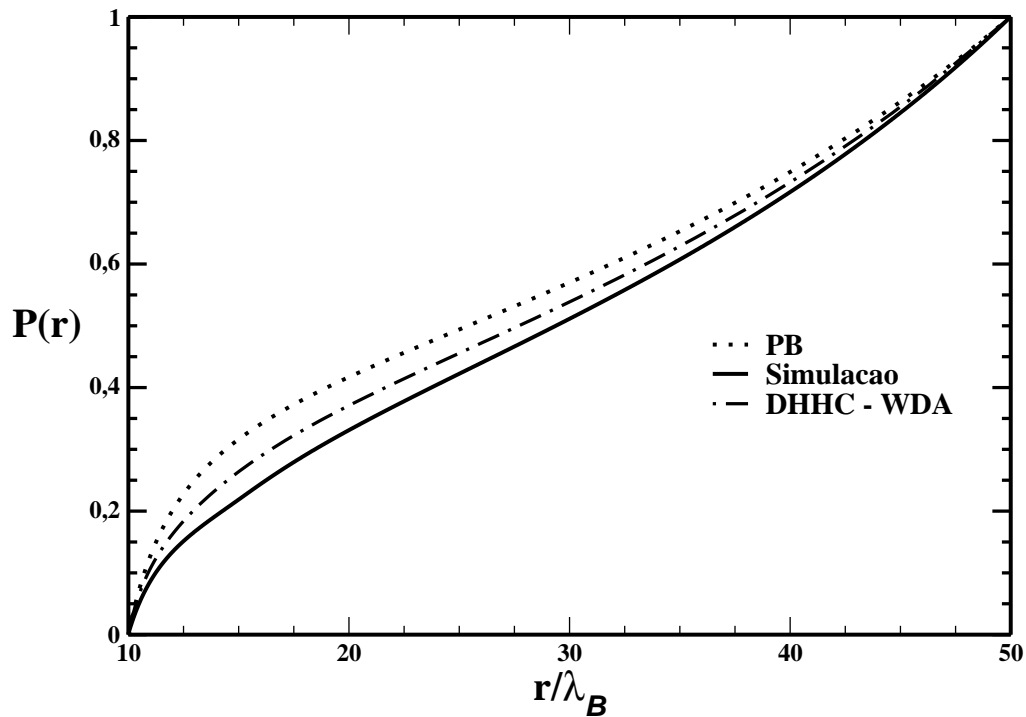


Figura 4.12: Comparação entre a carga integrada calculada utilizando-se as teorias de Poisson-Boltzmann, funcional ponderada e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 5$.

Eqs.(4.2) e (4.3), analisaram, entre outros, os sistemas ilustrados na tabela 4.1 e o peso definido pela Eq.(4.22). As figuras 4.23 e 4.24 ilustram a carga integrada e o perfil de densidades para o caso $\hat{a} = 1$. As figuras 4.25 e 4.26 ilustram, igualmente, a carga integrada e o perfil de densidades para o caso $\hat{a} = 5$. Destas figuras podemos observar que tanto para sistemas com $\hat{a} = 1$, como para $\hat{a} = 5$ a teoria captura o efeito de tamanho.

4.3 Resumo

Neste capítulo, analisamos três formas de incluir correlações de tamanho:

- uma teoria de funcionais de densidade local (LDA),
- duas teorias de funcionais de densidade ponderada (WDA).

No primeiro caso, observou-se que a LDA torna-se instável na região onde correlações tornam-se relevantes ($\phi_s > 0,2$). Neste sentido, não é possível utilizar teorias locais. Depois, introduzimos uma teoria de funcional ponderada com um peso baseado na teoria de DHHC. Esta teoria captura de forma parcial as correlações eletrostáticas. Finalmente, analisamos a teoria de funcional de

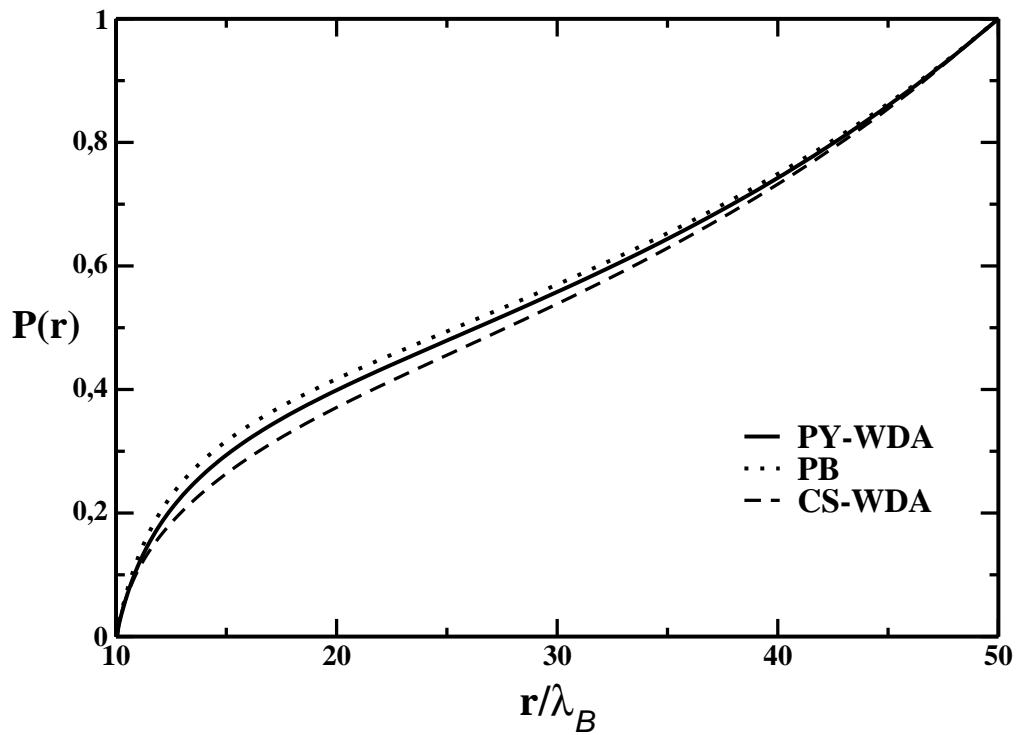


Figura 4.13: Distribuição de íons versus distância para as diversas prescrições: PB, PY - WDA, CS - WDA, para $\hat{a} = 5$.

densidade ponderada, introduzida por Antipov *et al.*, que captura de forma mais apropriada o perfil de densidades. O peso baseado na teoria de DHHC corresponde à contribuição original desta tese [45].

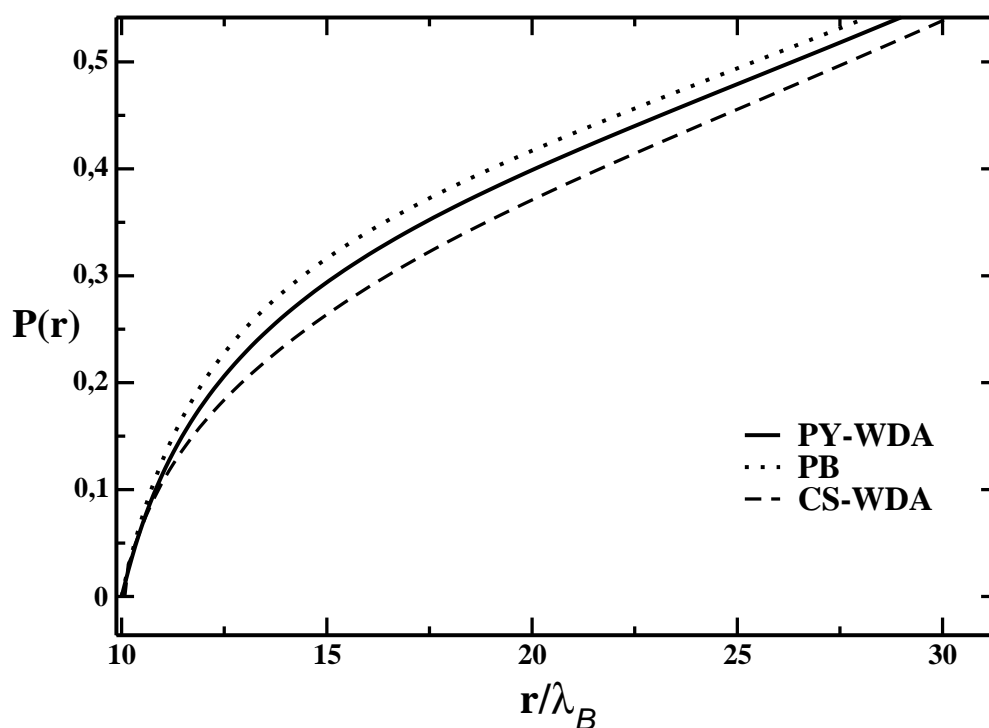


Figura 4.14: Ampliação da figura (4.13). Observa-se as diferenças entre as diversas prescrições

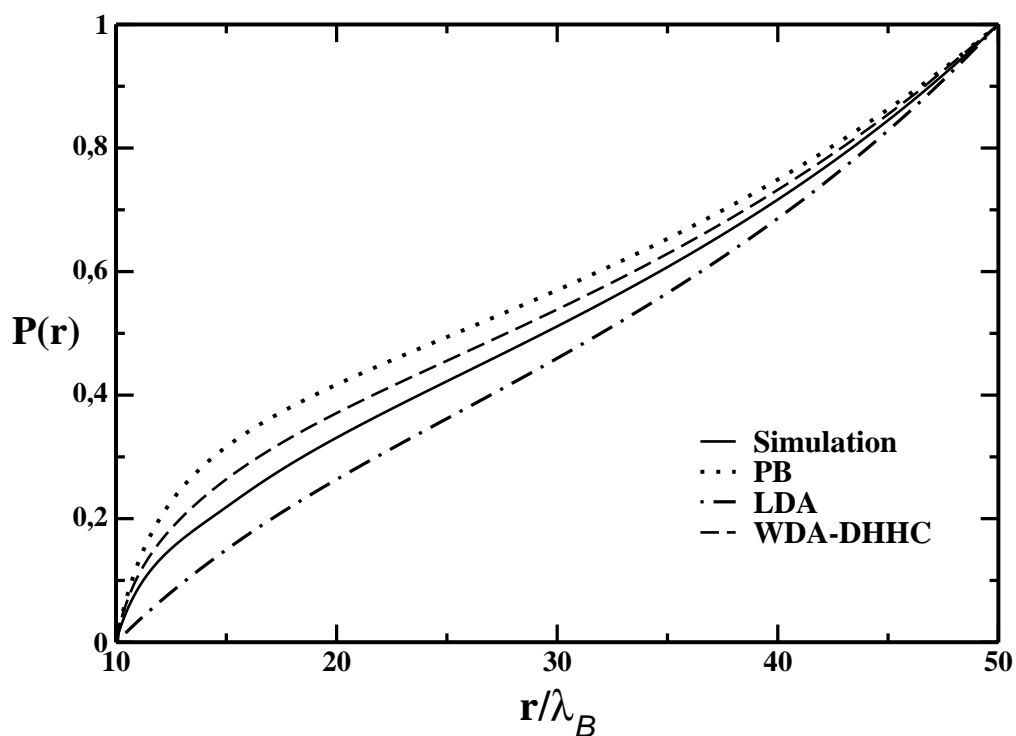


Figura 4.15: Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, funcional local - LDA, funcional ponderada - peso constante, e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 5$.

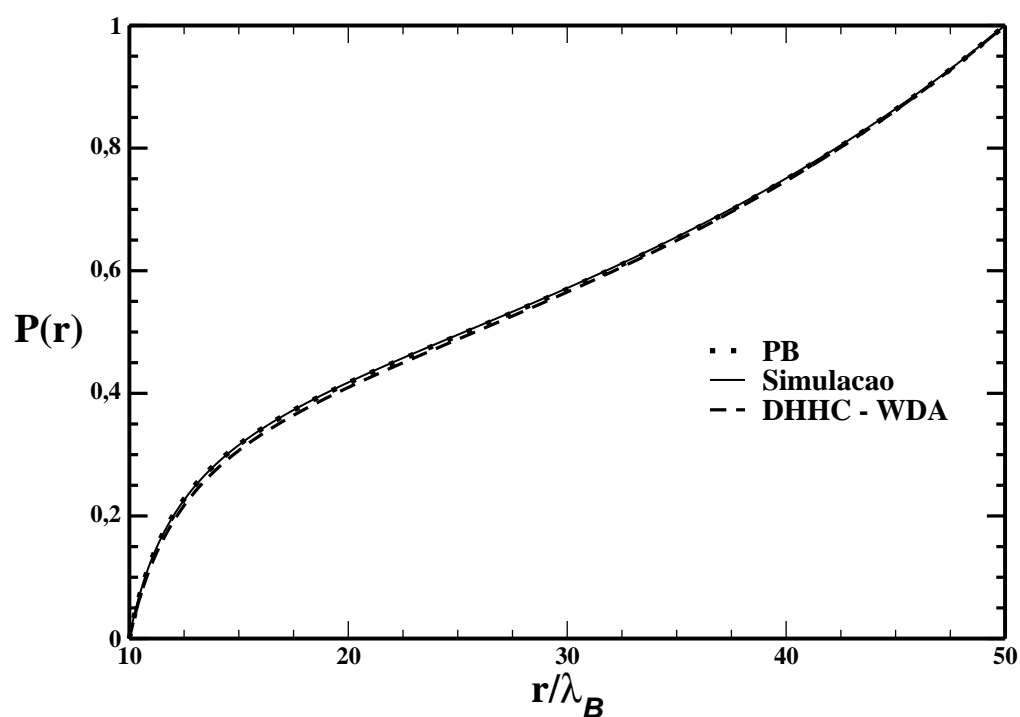


Figura 4.16: Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, funcional ponderada - peso DHHC, e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 2$.

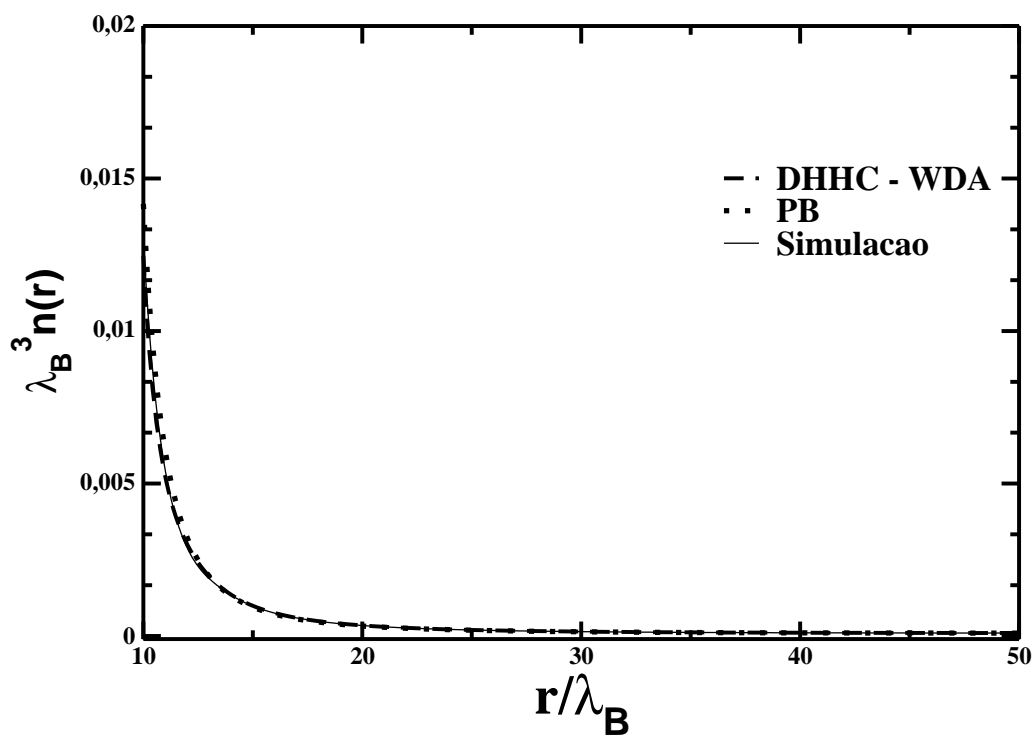


Figura 4.17: Comparação entre a distribuição de partículas calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, funcional ponderada - peso DHHC, e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 3$.

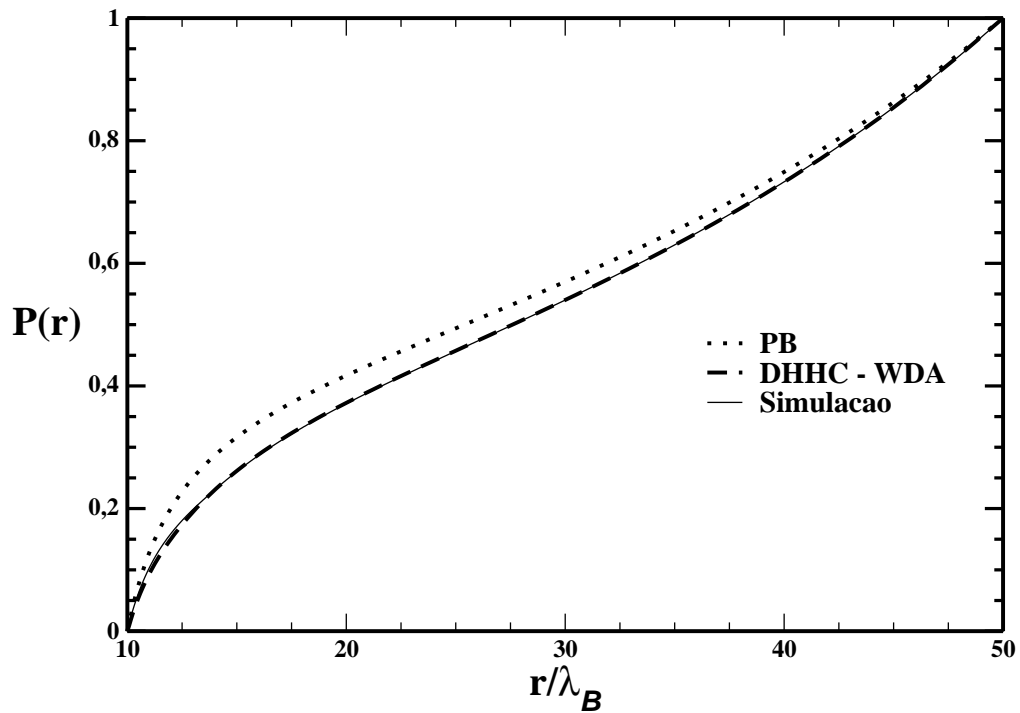


Figura 4.18: Comparação entre a distribuição de partículas calculada utilizando-se a teorias de Poisson Boltzmann, de funcionais ponderadas - peso DHHC, e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 4$.

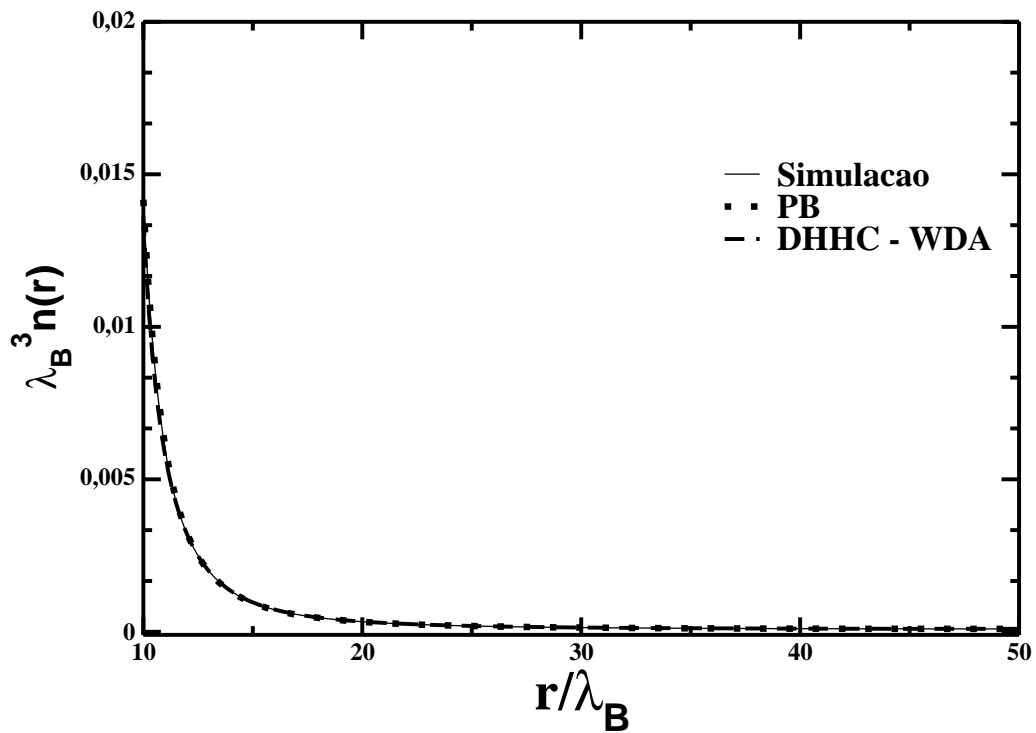


Figura 4.19: Comparação entre o perfil de densidade calculado utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, funcional ponderada - peso DHHC, e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 2$.

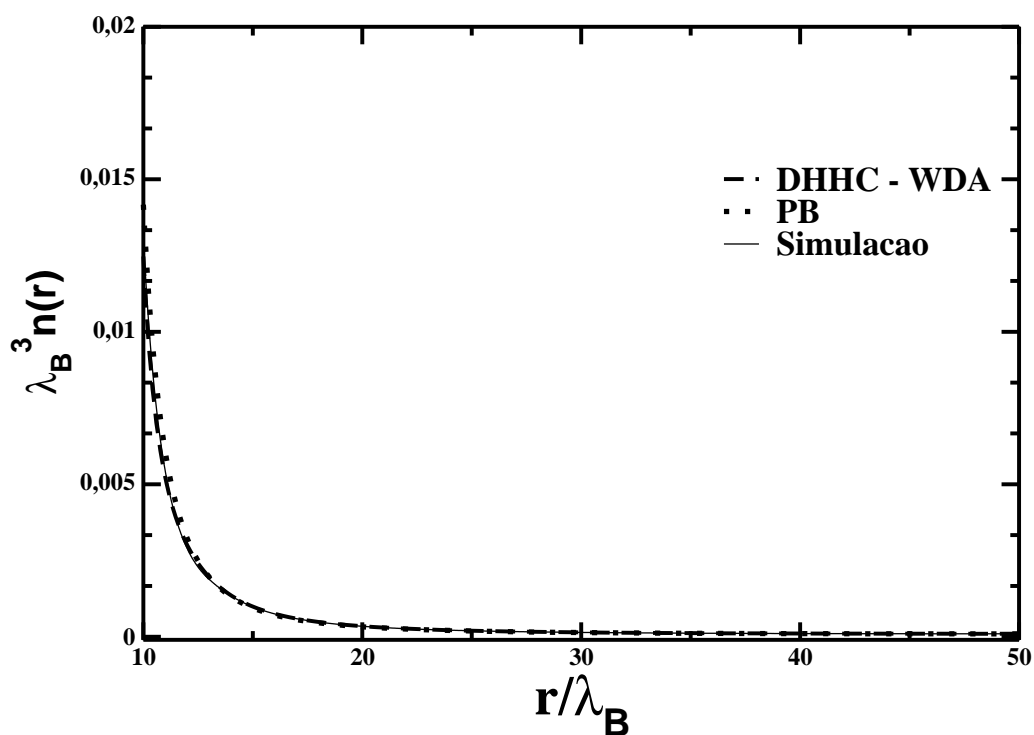


Figura 4.20: Comparação entre o perfil de densidade calculado utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, funcional ponderada - peso DHHC, e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 3$.

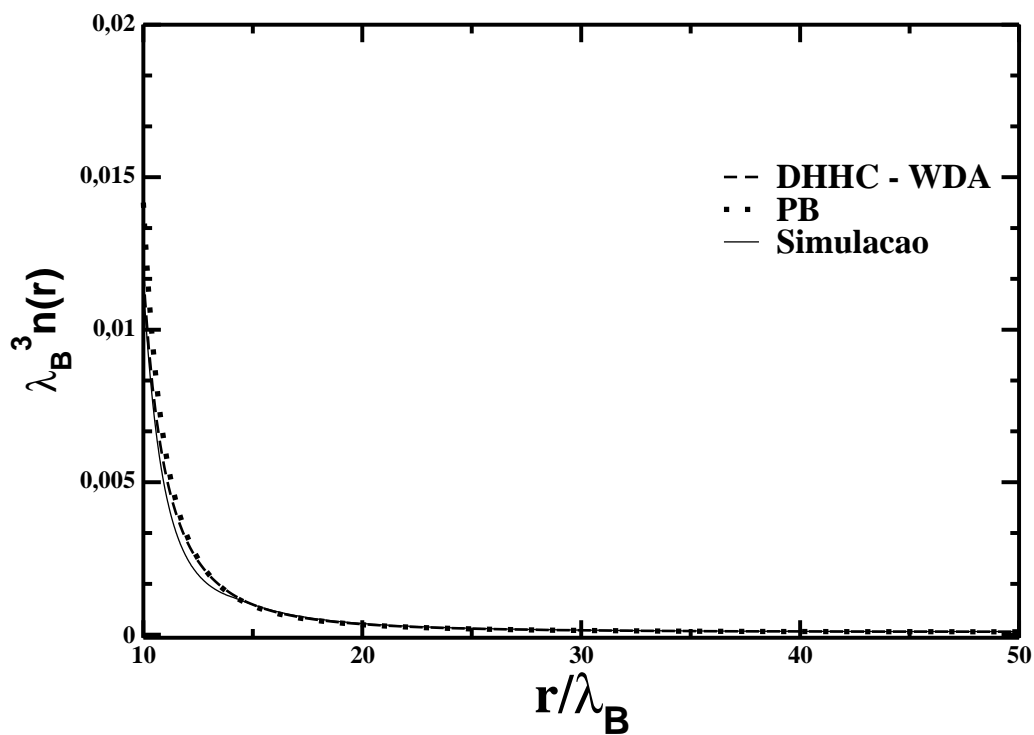


Figura 4.21: Comparação entre o perfil de densidade calculado utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, funcional ponderada - peso DHHC, e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 4$.

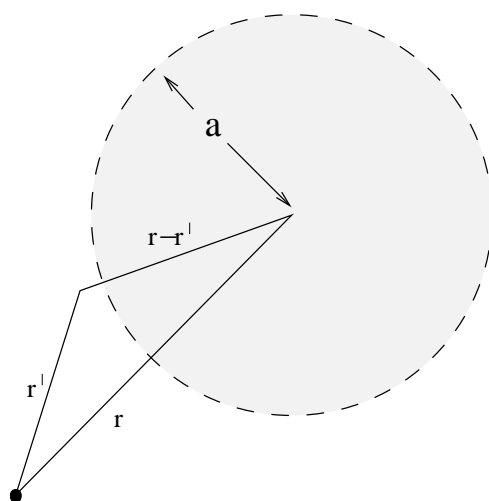


Figura 4.22: Representação gráfica do Peso W_0 . Nesta representação a é constante.

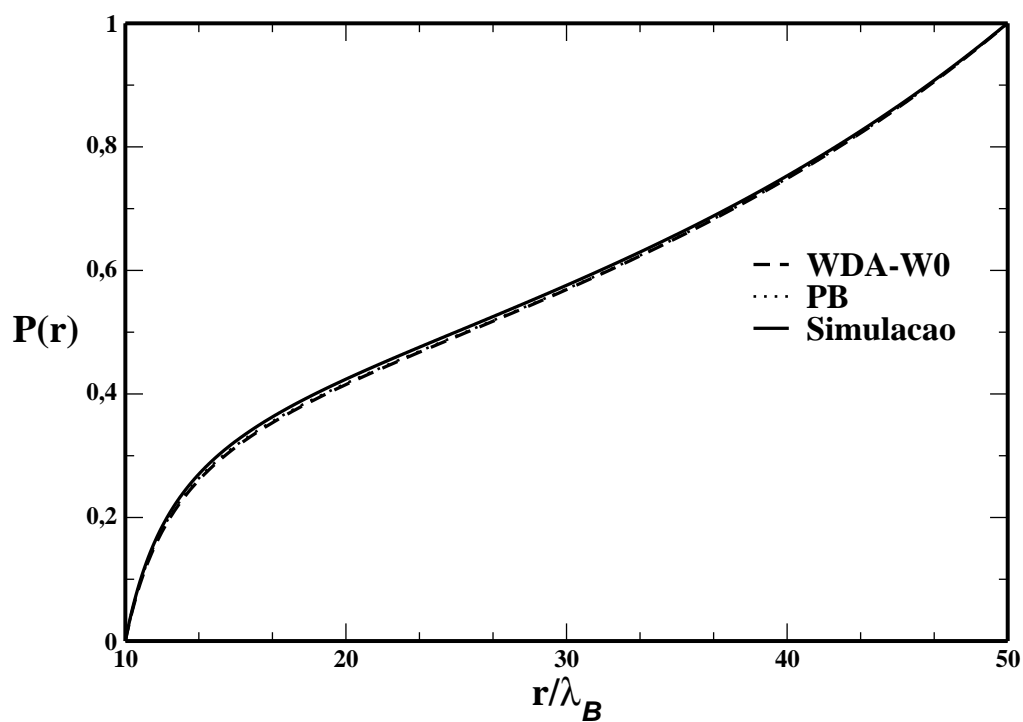


Figura 4.23: Comparação entre a distribuição de partículas calculada, utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, funcional ponderada - peso constante, e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 1$.

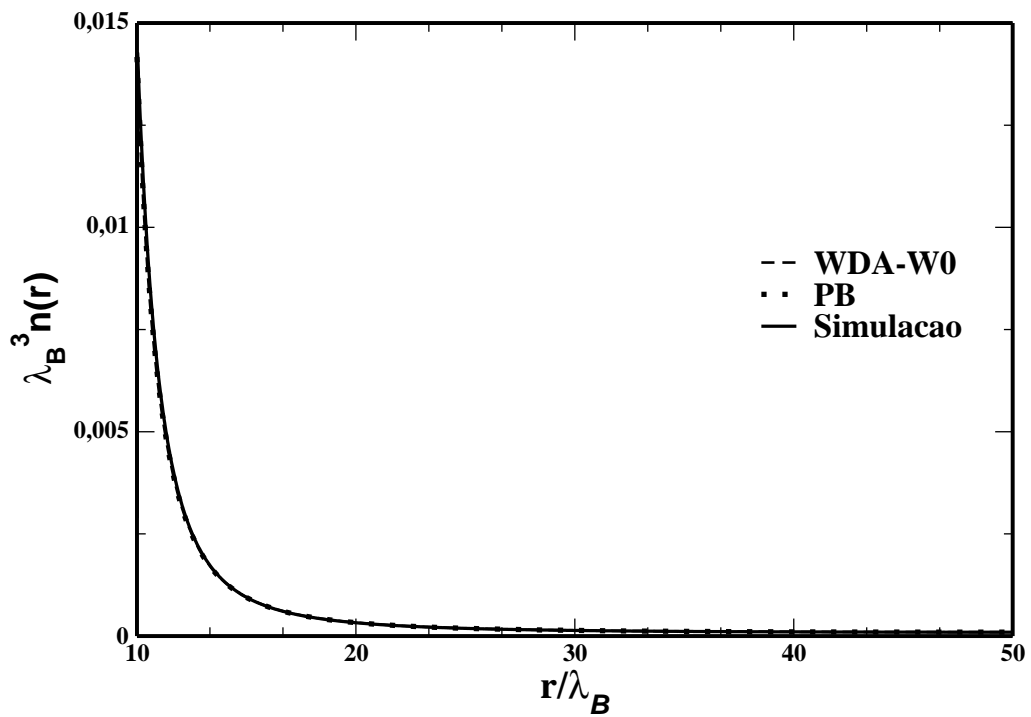


Figura 4.24: Comparação entre o perfil de densidade calculado, utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, funcional ponderada - peso constante, e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 1$.

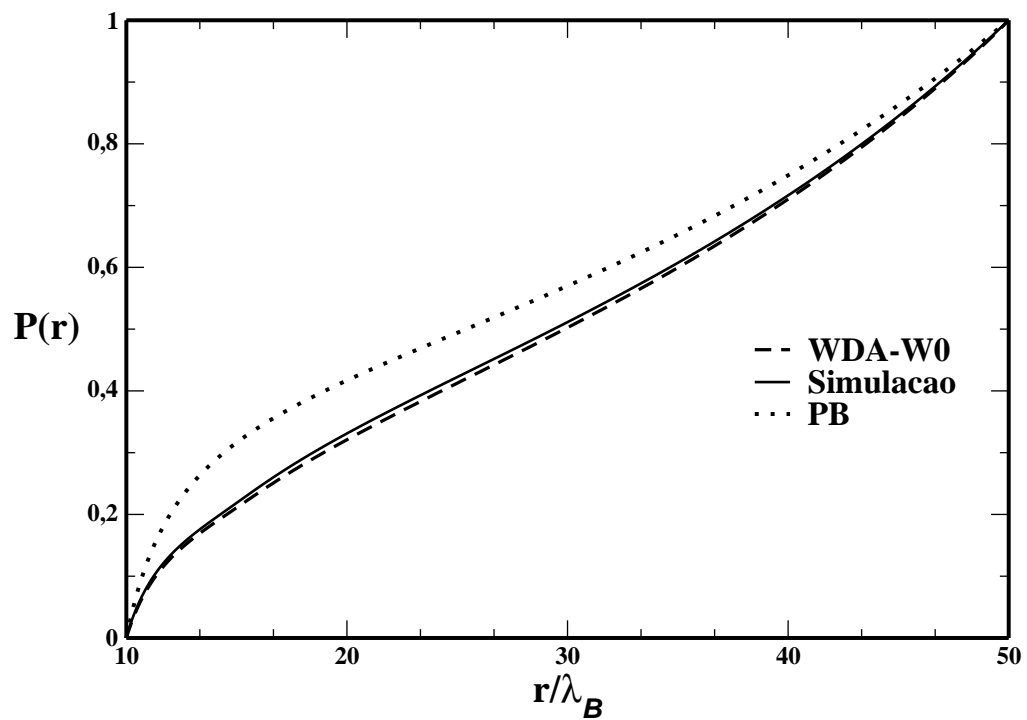


Figura 4.25: Comparação entre a distribuição de partículas calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, funcional ponderada - peso constante, e simulação de Monte Carlo (ver apêndice A) para $\hat{a} = 5$.

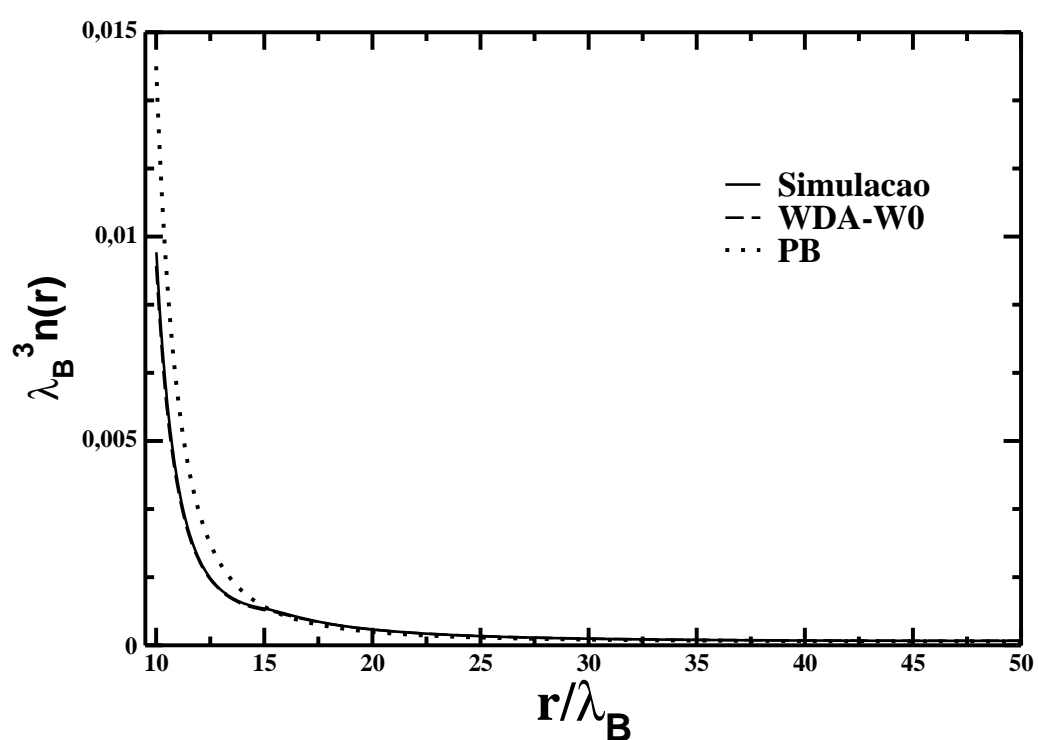


Figura 4.26: Comparação entre o perfil de densidade calculado utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, funcional ponderada - peso constante, e simulação para $\hat{a} = 5$.

5 *Correlações Eletrostáticas e de Tamanho*

5.1 Introdução

No capítulo 2 mostramos que a teoria de Poisson-Boltzmann falha quando o parâmetro de plasma assume valores da ordem de $\Gamma_{2d} \gtrsim 2$, ou seja, quando as correlações eletrostáticas se tornam relevantes. Mostramos, ainda, que a teoria de Poisson-Boltzmann não é uma boa aproximação para sistemas com frações de volume dos contraíons superior a certo limiar, definido por $\phi_s \gtrsim 0,2$. Para contornar estes dois problemas de forma independente, nos capítulos 3 e 4 apresentamos duas funcionais. A primeira delas, analisada no capítulo 3, introduz os efeitos de correlações eletrostáticas, sendo denominada de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC). Para testar esta funcional, comparamos os resultados obtidos por ela com simulações Monte Carlo para sistemas sem tamanho. Para sistemas com $\Gamma_{2d} > 2$ obtivemos uma excelente concordância entre teoria e simulações. No capítulo 4, apresentamos duas prescrições que incorporam efeitos devidos ao tamanho dos contraíons, a WDA - W0 e a WDA-DHHC. Para ambas as prescrições, os resultados também estão em pleno acordo com aqueles obtidos através destas teorias e simulações de Monte Carlo, realizadas para sistemas com $\phi > 0,2$.

No capítulo 4 analisamos somente sistemas com pequenas correlações eletrostáticas, ou seja, $\Gamma_{2d} \lesssim 1$. Desta forma, foi possível compreender os efeitos de correlação eletrostática e de tamanho de forma independente.

Neste capítulo propuzemos uma composição de funcionais capaz de capturar tanto efeitos de correlações eletrostáticas como de tamanho. Estudamos, com esta nova funcional, uma variedade de sistemas, dentre eles os que possuem $\Gamma_{2d} \gtrsim 2$ e $\phi_s \gtrsim 0,2$. Dada a indisponibilidade de resultados de simulações Monte Carlo para comparação com os resultados teóricos, fizemos uma análise comparativa entre as diversas teorias estudadas. Relembrando:

PB - desconsidera correlações eletrostáticas e de tamanho,

WDA - W0 - inclui correlações de tamanho,

DHHC - inclui correlações eletrostáticas,

(WDA - W0) + DHHC (mistura - nova teoria) - inclui correlações eletrostáticas e de tamanho.

5.2 Teoria de [(WDA - W0) + DHHC]

Com o intuito de capturar correlações de tamanho, definimos uma funcional de densidade dada pela expressão

$$F[n(r)] = F_{PB}[n(r)] + \int n(r) f_{DHHC}[n(r)] d^3r + \int n(r) f[\bar{n}(r)] d^3r, \quad (5.1)$$

onde f_{DHHC} é dada pela Eq.(3.28), f_{HC} é dada pela Eq.(4.2) e $\bar{n}(r)$ é dada pela Eq.(4.11), com peso definido pela Eq.(4.22). A extremização da funcional (5.1) fornece o perfil de densidade dado por

$$n(r) = n_0 e^{-\beta v q \phi r - \beta \mu_{HC} - \beta \mu_{DHHC}}, \quad (5.2)$$

onde

$$\beta \mu_{HC} = \frac{\partial \beta f_{HC}[\bar{n}(r)]}{\partial n(r)} + \beta f_{HC}[\bar{n}(r)] \quad (5.3)$$

e

$$\beta \mu_{DHHC} = \frac{\partial \beta f_{DHHC}[\bar{n}(r)]}{\partial n(r)} + \beta f_{DHHC}[\bar{n}(r)]. \quad (5.4)$$

No cálculo de $\beta \mu_{DHHC}$ foi utilizada a prescrição para o "buraco" eletrostático, a_e , onde

$$a_e = \left[\frac{3}{\pi n_{PB}(r_0)} \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (5.5)$$

Por conveniência, utilizamos para $n_{PB}(r_0)$ a aproximação para cargas superficiais (Solução de Gouy-Chapman - ver ponto técnico 1.2), que conduz a expressão

$$n_{PB} = 2\pi\lambda_B\sigma^2, \quad (5.6)$$

onde σ^2 é a densidade superficial de carga por carga unitária. Utilizando-se a Eqs. 5.6 e 5.5, obtém-se

$$\hat{a}_e = \frac{a_e}{\lambda_B} = \left[\frac{3}{8\pi^2\sigma^2\lambda_B^2} \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (5.7)$$

que foi a expressão empregada.

Para compararmos efeitos de tamanho e correlações eletrostáticas, consideramos o perfil de densidades e a distribuição de contraíons, conforme

$$P(r) = \int \frac{n(r)}{Z} d^3r, \quad (5.8)$$

para três tipos de sistemas, denominados tipo I, tipo II e tipo III, diferenciados pelos valores dos seus parâmetros de plasma $\Gamma_{2d} = 1, 2$ e 3 , respectivamente. Para o primeiro sistema, $\Gamma_{2d} = 1$, as correlações eletrostáticas são irrelevantes; para o segundo sistema, o valor de Γ_{2d} é um valor-limiar para as correlações eletrostáticas; e, para o terceiro, torna-se relevante. Para cada tipo (observar tabela 5.1) estudou-se o efeito do tamanho analisando-se sistemas com contraíons de diferentes diâmetros. Para tanto, as frações de volume utilizadas foram determinadas conforme definido pela Eq.(2.56), ou seja, dadas pela expressão

$$\phi_s = \frac{\hat{a}^3\Gamma_{2d}^4}{3(2\Gamma_{2d}^2\hat{a} + 1)}, \quad (5.9)$$

onde $\hat{a} \equiv a/\lambda_B$ corresponde ao diâmetro dos contraíons.

Tabela 5.1: Classificação de sistemas estudados. O sistemas estão classificados de acordo com os valores de seus parâmetros de plasma Γ_{2d} .

Tipo/Parâmetro	Z	v	r_0/λ_B	R	Γ_{2d}	\hat{a}_e
Tipo - I	120	1	5,477	27,385	1	0,836
Tipo - II	120	1	2,379	13,695	2	0,307
Tipo - III	120	1	1,826	9,130	3	0,174

Para o sistema do tipo - I ($\Gamma_{2d} = 1$), utilizamos as teorias de Poisson-Boltzmann (PB), Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional de densidade ponderada - peso constante (WDA-W0)

e uma nova proposta, denominada [(WDA-W0) + DHHC], a fim de analisar o perfil de densidades e a distribuição $P(r)$ para sistemas com diferentes diâmetros dos contraíons. Os diâmetros utilizados foram $\hat{a} = 0,548, 1,096, 1,644$ e $2,196$. Na tabela (5.2) estão listadas as frações de volume referentes a cada um destes sistemas.

Tabela 5.2: Tabela referente aos sistemas do Tipo I

Sistemas do Tipo I ($\Gamma_{2d} = 1$)				
Parâmetro/Sistema	1.1	1.2	1.3	1.4
\hat{a}	0,548	1,096	1,644	2,192
ϕ_s	0,0262	0,1375	0,3454	0,6521

As figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 ilustram as distribuições $P(r)$ obtidas para as prescrições: PB, (WDA-W0), DHHC e [(WDA-W0) + DHHC] (a nova prescrição proposta). Verificamos que a nova teoria, [(WDA-W0) + DHHC], e as teorias anteriormente estudadas pouco diferem dos resultados obtidos via PB para os sistemas 1.1 a 1.4, que possuem $\Gamma_{2d} = 1$, ou seja, valores do parâmetro de plasma abaixo do limiar $\Gamma_{2d} = 2,0$ e frações de volume $\phi_s < 0,2$.

Nos casos 1.3 e 1.4, onde $\phi_s > 0,2$, observa-se que a nova teoria, bem como a (WDA-W0), diferem do resultado de PB, conforme seria de se esperar. O efeito das correlações eletrostáticas (mesmo que pequeno) induz os íons a se aproximarem do colóide, como pode ser visto comparando $P(r)$ para (WDA-W0) com [(WDA-W0) + DHHC].

As figuras 5.5 a 5.8 ilustram a distribuição de cargas $P(r)$ para as quatro funcionais de densidade e para cada um dos sistemas do tipo II, $\Gamma_{2d} = 2,0$, estudados (ver tabela 5.3), onde correlações eletrostáticas começam a ser relevantes.

Tabela 5.3: Tabela referente aos sistemas do Tipo II

Sistemas do Tipo II ($\Gamma_{2d} = 2$)				
Parâmetro/Sistema	2.1	2.2	2.3	2.4
\hat{a}	0,274	0,548	0,822	1,096
ϕ_s	0,0344	0,1630	0,3910	0,7188

Observa-se na figura 5.5, onde $\phi < 2,0$, que os resultados obtidos via PB e (WDA-W0) são idênticos, e que os obtidos via DHHC e [(WDA-W0) + DHHC] se assemelham. Nestes casos, não se deve esperar que correlações de tamanho sejam relevantes, o que explica os resultados obtidos para as prescrições DHHC e [(WDA-W0) + DHHC] .

Na figura 5.6 o sistema tem $\phi \simeq 0,2$ e $\Gamma_{2d} = 2$. Deste modo, o sistema incorpora tanto efeitos de correlações eletrostáticas, que atraem os íons para a superfície do colóide, como efeitos de

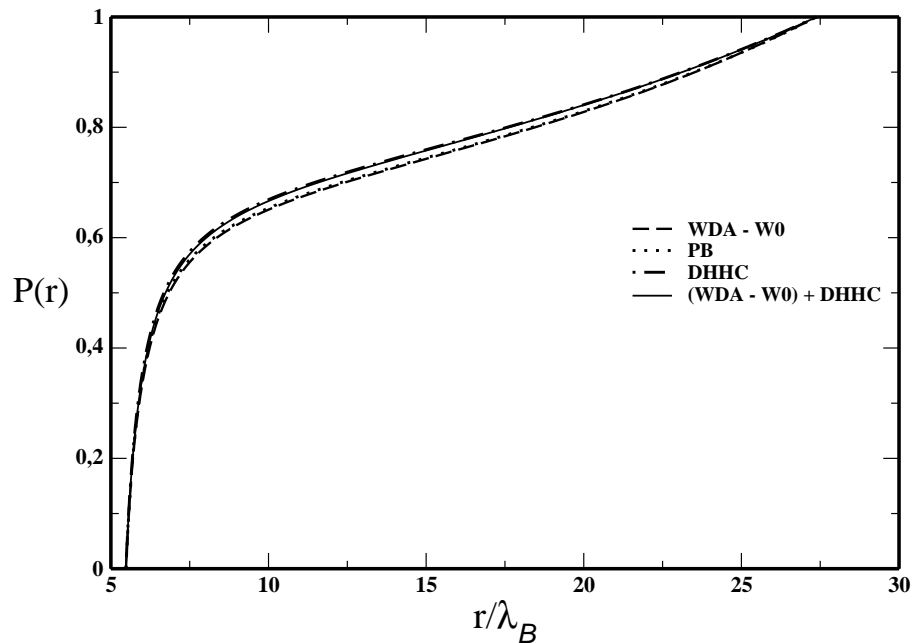


Figura 5.1: Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W0) e mistura de prescrições [(WDA-W0) + DHHC] para o sistema 1.1 descrito na tabela 5.2.

tamanho que os afastam da superfície do macroíon. Curiosamente, neste caso, estes efeitos se contrabalançaram de forma a se cancelarem completamente. A distribuição de cargas da teoria [(WDA-W0) + DHHC] mostra-se idêntica à teoria de PB.

As figuras 5.7 e 5.8 ilustram os sistemas 2.3 e 2.4 do tipo II, com parâmetro de plasma, $\Gamma_{2d} = 2$ e fração de volume ocupada pelos contraíons, $\phi_s = 0,3910$ e $\phi_s = 0,7188$, respectivamente. Nestes sistemas, o efeito das correlações de tamanho é dominante, e o perfil de densidades obtido via teoria WDA-W0+DHHC assemelha-se ao obtido via teoria WDA-W0 com a diferença do primeiro prever um maior número de íons nas proximidades do macroíon. Este comportamento foi atribuído ao efeito de correlações eletrostáticas

As figuras 5.9 a 5.12 ilustram os sistemas 3.1 a 3.4, respectivamente, do tipo III, $\Gamma_{2d} = 3$, definidos na tabela 5.4.

Tabela 5.4: Tabela referente aos sistemas do Tipo III

Sistemas do Tipo III ($\Gamma_{2d} = 3$)				
Parâmetro/Sistema	3.1	3.2	3.3	3.4
\hat{a}	0,183	0,366	0,549	0,732
ϕ_s	0,0385	0,1744	0,4104	0,7470

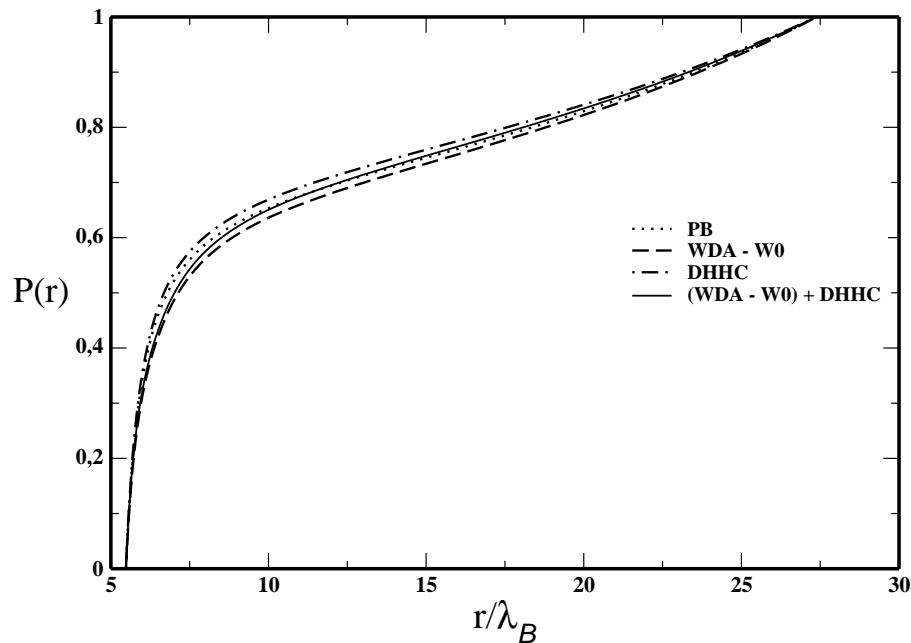


Figura 5.2: Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W0) e mistura de prescrições [(WDA-W0) + DHHC] para o sistema 1.2 descrito na tabela 5.2.

A figura 5.9 ilustra a distribuição de contração $P(r)$ para as quatro teorias: PB, DHHC, (WDA-W0) e [(WDA-W0) + DHHC] para o sistema 3.1 do tipo III. Neste caso, $\phi_s < 0,2$ e as correlações eletrostáticas são fortes, pois $\Gamma_{2d} = 3$.

Observamos que a distribuição obtida via teoria [(WDA-W0) + DHHC] se aproxima do resultado obtido via DHHC. Na figura 5.10 ilustramos o sistema 3.2 do tipo III, onde $\phi_s = 0,2$. Neste caso, observa-se uma predominância das correlações eletrostáticas. A distribuição de contrações obtida encontra-se entre os resultados via teoria de PB e via teoria de DHHC.

Nas figuras 5.11 e 5.12 ilustramos os sistemas 3.3 e 3.4. Estes sistemas se caracterizam por suas elevadas frações de volume, $\phi_s = 0,4106$ e $0,7470$, respectivamente. Portanto, a distribuição obtida via [(WDA-W0) + DHHC] se aproxima da obtida via (WDA-W0).

5.3 Resumo

Em resumo, neste capítulo apresentamos uma nova teoria para funcionais de densidades que incorpora correlações de tamanho e correlações eletrostáticas.

Comparando nossos resultados com os das teorias previamente estudadas e testadas nos capítulos

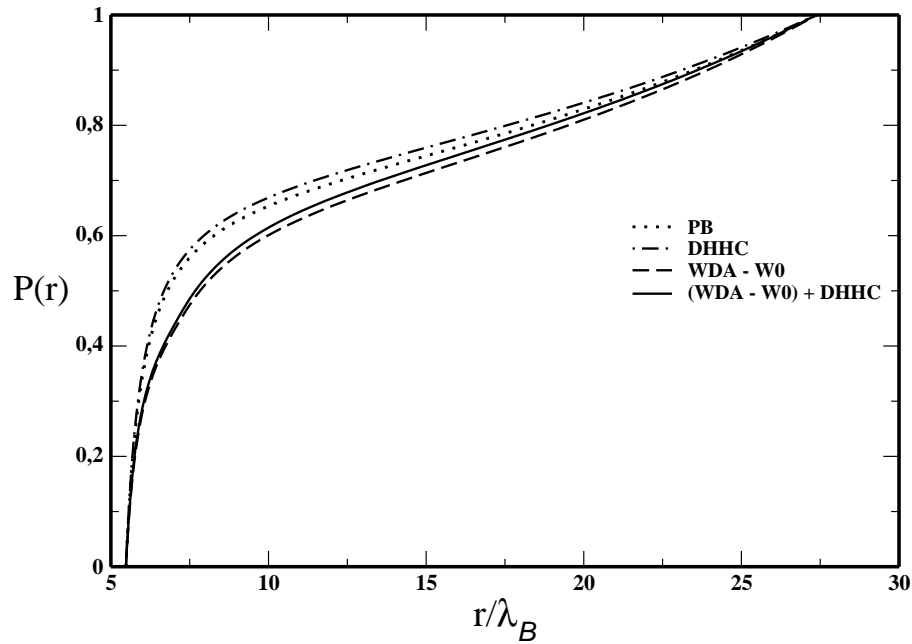


Figura 5.3: Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W0) e mistura de prescrições [(WDA-W0) + DHHC] para o sistema 1.3 descrito na tabela 5.2.

Tabela 5.5: Resultados Gerais

Síntese dos Sistemas Estudados				
Correlações:		Parâmetros:		Efeito Dominante
de Tamanho	Eletrostáticas	de Plasma - Γ_{2d}	Fração de Volume - ϕ_s	Tam./Eletrostático
irrelevantes	irrelevantes	$\Gamma_{2d} < 2$	$\phi_s < 0,2$	irrelevantes
irrelevantes	relevantes	$\Gamma_{2d} > 2$	$\phi_s < 0,2$	Eletrostático
no limiar	no limiar	$\Gamma_{2d} \simeq 2$	$\phi_s \simeq 0,2$	Se compensam
relevantes	relevantes	$\Gamma_{2d} \gtrsim 2$	$\phi_s > 0,2$	de Tamanho

anteriores, podemos condensar os resultados obtidos e o conhecimento adquirido na forma de um quadro mnemônico (ver tabela 5.5), onde, novamente, os sistemas são classificados em função dos seus parâmetros relevantes, parâmetro de plasma Γ_{2d} e fração de volume ϕ_s .

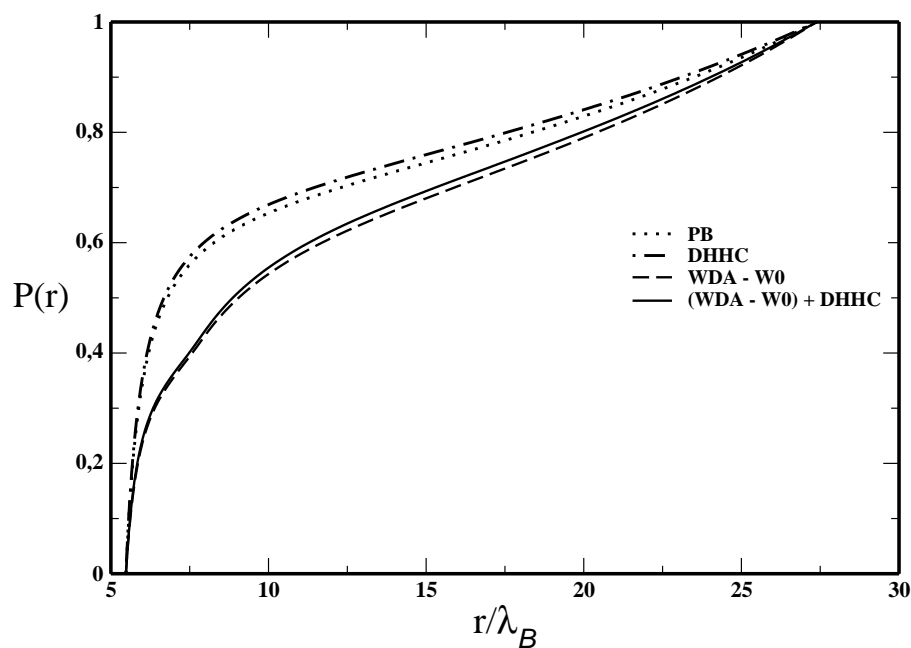


Figura 5.4: Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W0) e mistura de prescrições [(WDA-W0) + DHHC] para o sistema 1.4 descrito na tabela 5.2.

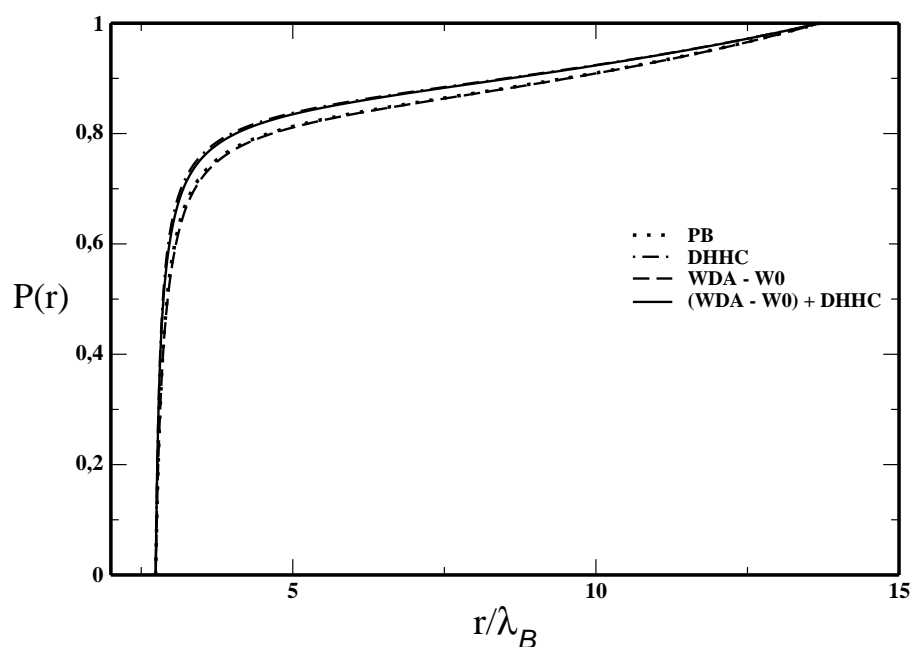


Figura 5.5: Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W0) e mistura de prescrições [(WDA-W0) + DHHC] para o sistema 2.1 descrito na tabela 5.3.

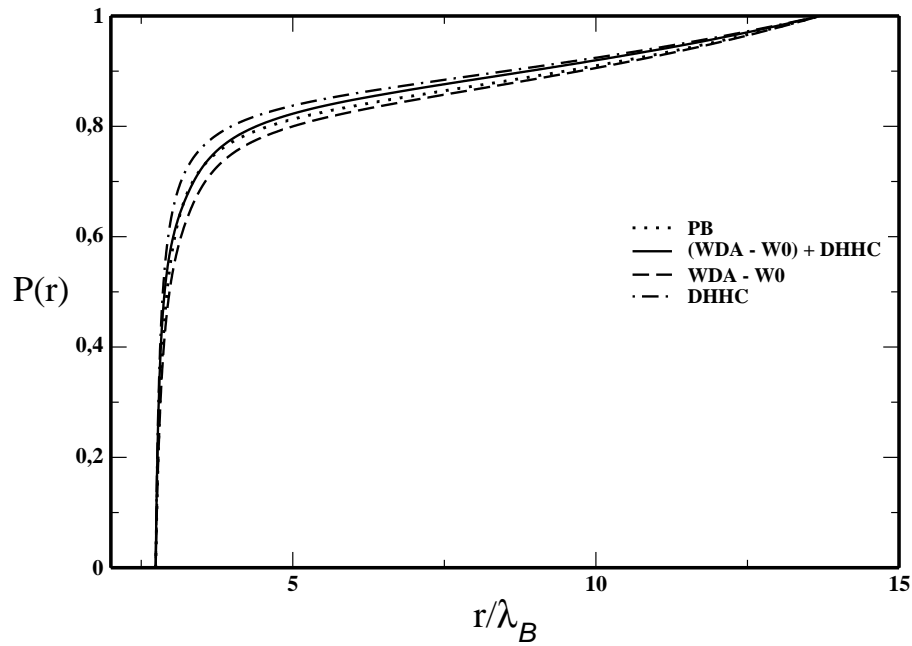


Figura 5.6: Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W0) e mistura de prescrições [(WDA - W0) + DHHC] para o sistema 2.2 descrito na tabela 5.3.

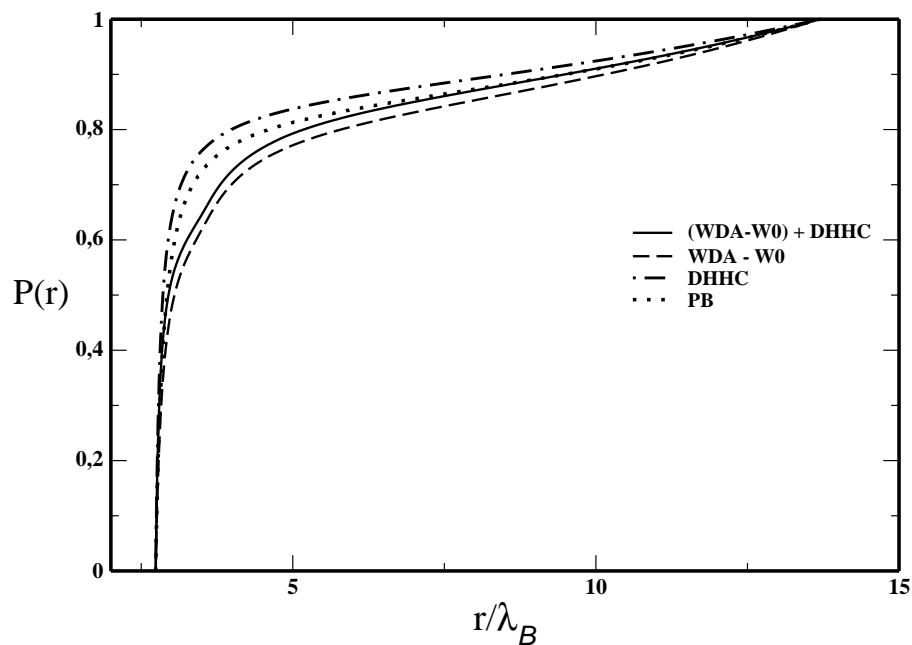


Figura 5.7: Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W0) e mistura de prescrições [(WDA-W0) + DHHC] para o sistema 2.3 descrito na tabela 5.3.

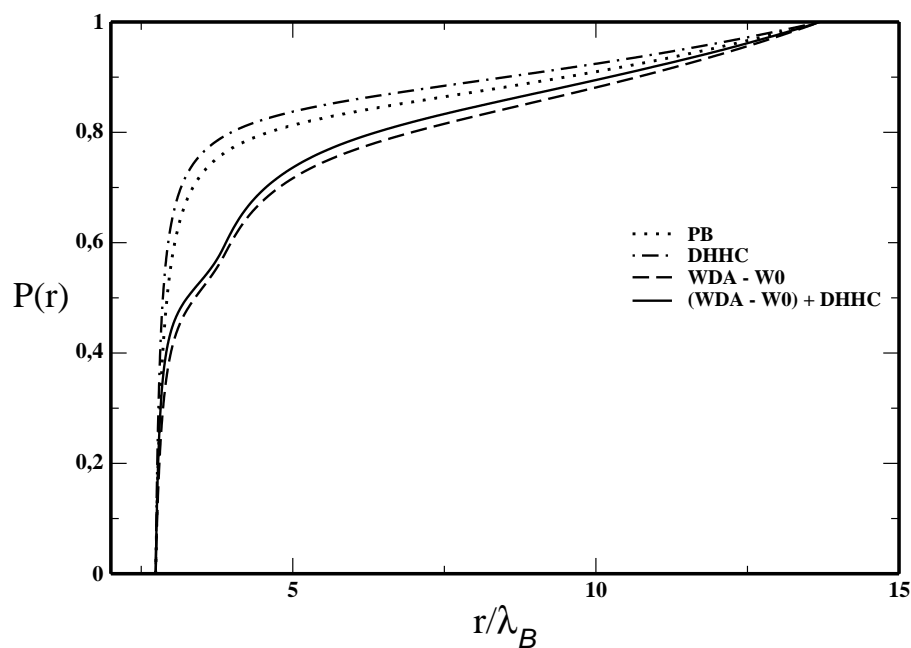


Figura 5.8: Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W0) e mistura de prescrições [(WDA-W0) + DHHC] para o sistema 2.4 descrito na tabela 5.3.

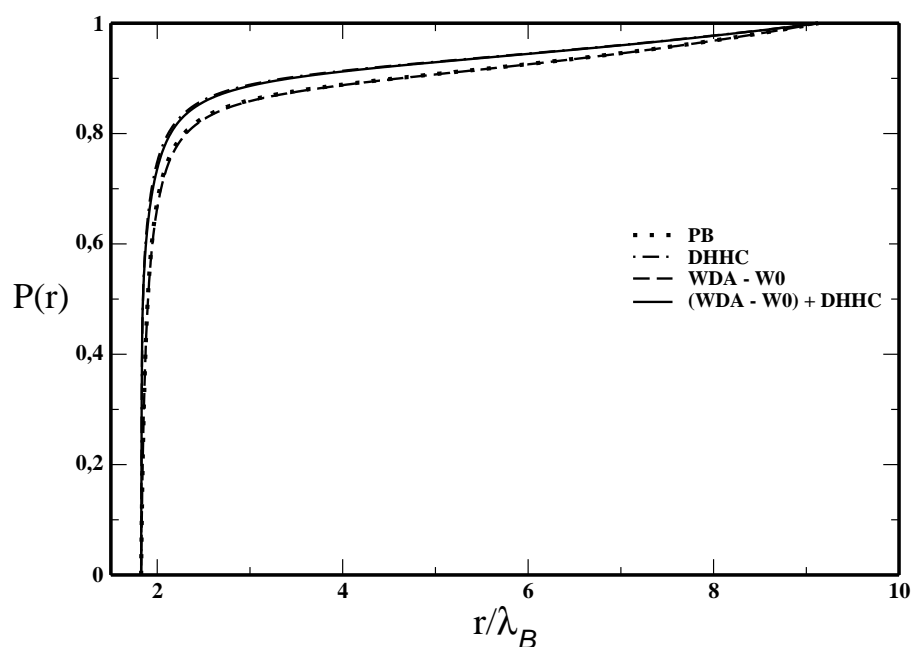


Figura 5.9: Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W0) e mistura de prescrições [(WDA-W0) + DHHC] para o sistema 3.1 descrito na tabela 5.4.

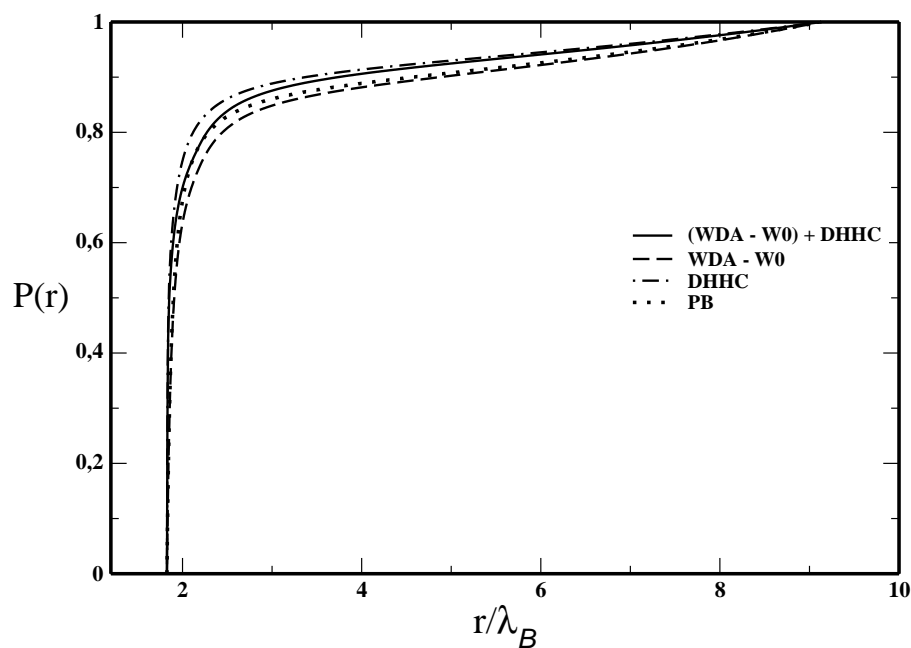


Figura 5.10: Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W0) e mistura de prescrições [(WDA-W0) + DHHC] para o sistema 3.2 descrito na tabela 5.4.

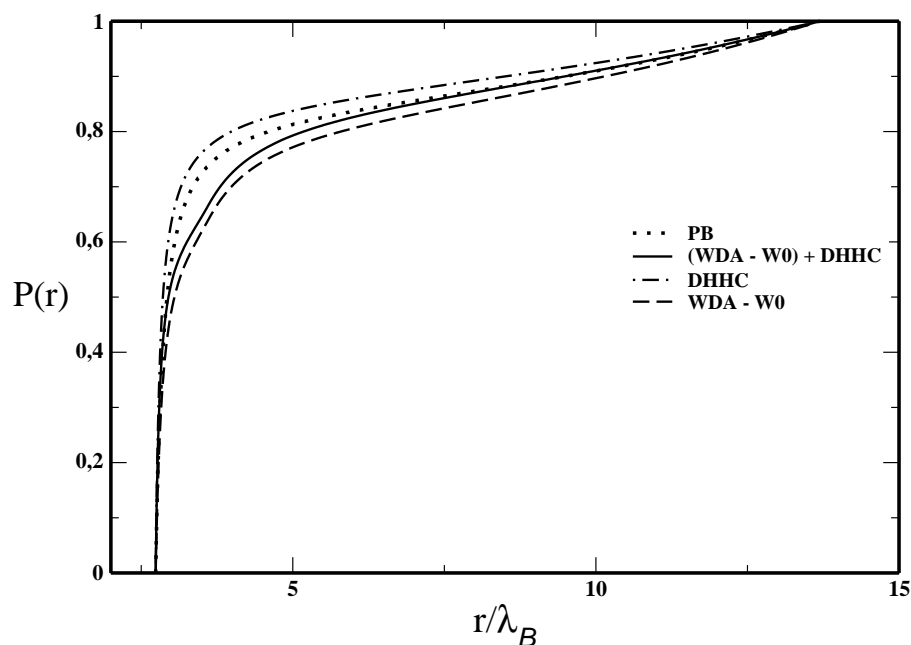


Figura 5.11: Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W0) e mistura de prescrições [(WDA-W0) + DHHC] para o sistema 3.3 descrito na tabela 5.4.

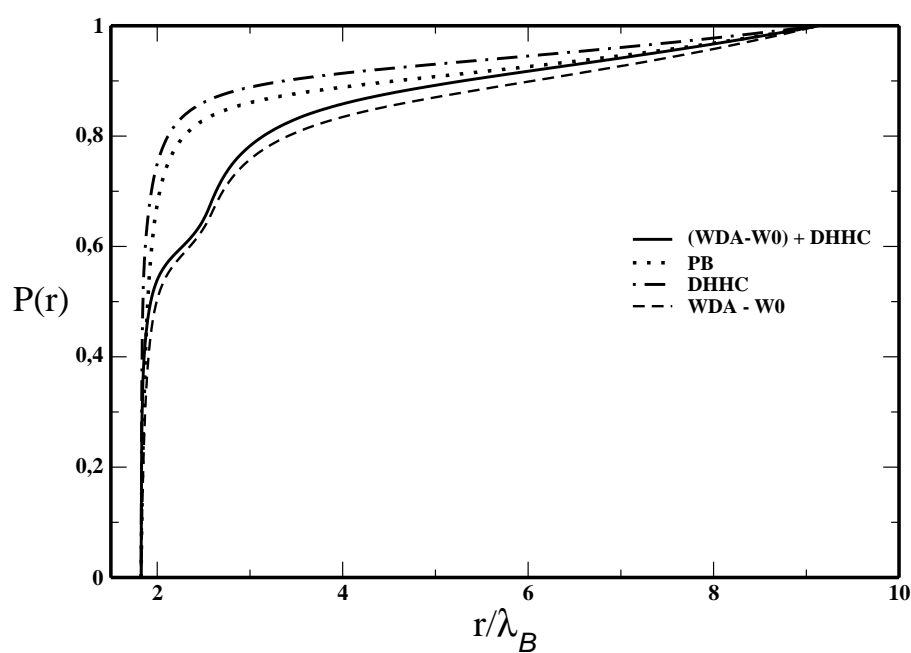


Figura 5.12: Comparação entre a distribuição de partículas, $P(r)$, calculada utilizando-se a teoria de Poisson Boltzmann, teoria de Debye-Hückel Buraco Cavidade (DHHC), funcional ponderada - peso constante (W0) e mistura de prescrições [(WDA-W0) + DHHC] para o sistema 3.4 descrito na tabela 5.4.

6 *Conclusões*

Dispersões coloidais estão presentes em diversas situações do nosso cotidiano. Um dos problemas envolvendo dispersões é a formação de agregados, o que tenta-se solucionar pela introdução de cargas no sistema. Observou-se, no entanto, que colóides carregados na presença de seus contraíons apresentam novos fenômenos, entre eles a reversão de carga. Apesar dos resultados experimentais provenientes de simulação e modelos analíticos, o mecanismo da reversão de carga ainda não está completamente esclarecido. Sabe-se, no entanto, que a reversão de carga está associada à presença de correlações eletrostáticas e de tamanho.

Nesta tese buscamos uma teoria de funcional de densidade simples que pudesse incorporar correlações eletrostáticas e de tamanho de forma independente. Desta forma será possível distinguir qual dos efeitos é dominante em diferentes circunstâncias.

Mostramos no capítulo 2 que a teoria de campo médio, PB, que desconsidera correlações falha para valores de $\Gamma_{2d} \gtrsim 2$ (quando correlações entre os eletrólitos se tornam relevantes) e $\phi_s \gtrsim 0,2$ (quando efeitos de tamanho entre os eletrólitos são relevantes).

No capítulo 3, mostramos que a teoria de DHHC incorpora apropriadamente as correlações eletrostáticas entre contraíons pontuais. Esta teoria foi proposta e amplamente estudada nas referências [35–37].

No capítulo 4, introduzimos a funcional de densidade ponderada para incorporar os efeitos devidos ao tamanho dos contraíons (correlações de tamanho). Neste caso, analisamos sistemas com $\Gamma_{2d} \lesssim 2$, onde correlações eletrostáticas são irrelevantes. Introduzimos um peso baseado na teoria de DHHC e mostramos que o mesmo incorpora parte dos efeitos de tamanho. Este trabalho foi elaborado por A. Derivi e M. Barbosa, e foi publicado na referência [45]. Ainda no capítulo 4, outra prescrição de peso, baseada na teoria de volume excluído, foi incorporada. Este peso incorpora os efeitos de tamanho para sistemas com e sem sal [38].

Finalmente, no capítulo 5 propusemos uma teoria de funcionais de densidades que descreve tanto um sistema com tamanho finito como com correlações eletrostáticas. Contudo, para

este caso não temos resultados de simulação, mas uma simples análise comparativa mostrou que os resultados obtidos utilizando-se a teoria composta pelo acréscimo (mistura) de ambas as correlações se aproxima da dos resultados obtidos através da teoria de DHHC quando $\phi_s \lesssim 0,2$ e se aproxima da teoria de caroço duro (HC), via densidade ponderada, quando $\phi_s \gtrsim 0,2$, onde observa-se um comportamento não monotônico.

Deste modo, podemos concluir que sempre que o tamanho se faz relevante induz um comportamento não monotônico capturado pela teoria da funcional de densidade ponderada, prescrição composta, bem como pela prescrição de peso constante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 HARA, M. *Polyelectrolytes: Science and technology*. 1st. ed. New York, USA: Marcel Dekker, 1993.
- 2 DESERNO, M.; HOLM, C. Cell-model and Poisson-Boltzmann theory: A brief introduction. In: HOLM, C.; KÉKICHEFF, P.; PODGORNIK, R. (Ed.). *Electrostatic Effects in Soft Matter and Biophysics*. Dordrecht, NL: Kluwer Academic Publishers, 2001, (NATO Science Series II - Mathematics, Physics and Chemistry, v. 46).
- 3 DICKINSON, E. *Colloids in Food*. 1st. ed. London: Royal Society of Chemistry, 2005.
- 4 GAST, A. P.; RUSSEL, W. B. Simple ordering in complex fluids. *Phys. Today*, v. 51, p. 24–27, 1998.
- 5 FRENKEL, D. Colloidal systems: Playing tricks with designer atoms. *Science*, v. 296, p. 65, 2002.
- 6 VELEV, O. D.; KALER, E. W. Structured porous materials via colloidal crystal templating: From inorganic oxides to metals. *Adv. Mater.*, v. 12, p. 531, 2000.
- 7 KRUMHOLZ, H. M.; SEEMAN, T. E.; MERRILL, S. S.; LEON, C. F. M. de. Lack of association between cholesterol and coronary heart disease mortality and morbidity and all-cause mortality in persons older than 70 years. *JAMA*, v. 272(17), p. 1335–1340, 1994.
- 8 HOMEPAGE. Disponível em: <<http://www.lloydminsterheavyoil.com/asphaltenes.htm>>.
- 9 SONVICO, F.; DUBERNET, C.; COLOMBO, P. Metallic colloid nanotechnology, applications in diagnosis and therapeutics. *Current Pharmaceutical Design 11*, v. 16, p. 2091–2105, 2005.
- 10 ALEXANDER, S.; CHAIKIN, P. M.; GRANT, P.; MORALES, G. P.; PINCUS, P.; HONE, D. Charge renormalization, osmotic pressure, and bulk modulus of colloidal crystals: Theory. *J. Chem. Phys.*, v. 80, p. 5776–5781, 1984.
- 11 BELLONI, L. Spinodal curve in highly asymmetrical polyelectrolytes. *Phys. Rev. Lett.*, v. 57, p. 2026–2028, 1986.
- 12 LEVIN, Y. When do like charges attract? *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*, v. 265, p. 432–439, 1999.
- 13 LEVIN, Y. Electrostatic correlations: from plasma to biology. *Report on Progress in Physics*, v. 65, p. 1577–1632, 2002.
- 14 GROSBERG, A. Y.; NGUYEN, T. T.; SHKLOVSKII, B. I. Colloquium: The physics of charge inversion in chemical and biological systems. *Rev. Mod. Phys.*, v. 74, p. 329–345, 2002.

- 15 LOZADA-CASSOU, M.; SAAVEDRA-BARRERA, R.; HENDERSON, D. The application of the hypernetted chain approximation to the electrical double layer: Comparison with monte carlo results for symmetric salts. *J. Chem. Phys.*, v. 77, p. 5150–5156, 1982.
- 16 MARTIN-MOLINA, A.; QUESADA-PEREZ, M.; GALISTEO-GONZALEZ, F.; HIDALGO-ALVAREZ, R. Probing charge inversion in model colloids: electrolyte mixtures of multi- and monovalent counterions. *J. Phys.: Condensed Mat.*, v. 15, p. S3475, 2003.
- 17 MESSINA, R.; GONZALEZ-TOVAR, E.; LOZADA-CASSOU, M.; HOLM, C. Overcharging: The crucial role of excluded volume. *Europhys. Lett.*, v. 60, p. 383–389, 2002.
- 18 GELBART, W. M.; BRUINSMA, R. F.; PINCUS, P. A.; ; PARSEGIAN, V. A. Dna-inspired electrostatics. *Physics Today*, v. 53, p. 38, 2000.
- 19 GOUY, G. L. *J. Phys.*, v. 9, p. 457, 1910.
- 20 CHAPMAN, D. L. *Philos. Mag.*, v. 25, p. 475, 1913.
- 21 FUOSS, R. P.; KATCHALSKY, A.; LIFSON, S. The potential of an infinite rod-like molecule and the distribution of the counter ions. *Pro. Natl. Acad. Sci. USA*, v. 37, p. 579–589, 1951.
- 22 ALFREY, T.; BERG, P. W.; MORAWETZ, H. J. The counterion distribution in solutions of rod-shaped polyelectrolytes. *J. polym. Sci.*, v. 7, p. 543–547, 1951.
- 23 GILLESPIE, D.; NONNER, W.; EISENBERG, R. S. Density functional theory of charged, hard-sphere fluids. *Phys. Rev. E*, v. 68, p. 031503–031513, 2003.
- 24 GROOT, R. D. Ion condensation on solid particles: Theory and simulations. *J. Chem. Phys.*, v. 95, p. 9191–9203, 1991.
- 25 HANSEN, J. P.; MCDONALD, I. *Theory of Simple Liquids*. 1st. ed. London: Academic, 1990.
- 26 LOZADA-CASSOU, M.; SANCHEZ, J. E. S. Exact numerical solution to the integral equation version of the poisson-boltzmann equation, for two interacting spherical colloidal particles. *Chem. Phys. Lett.*, v. 190.
- 27 LöWEN, H.; HANSEN, J. P.; MADDEN, P. A. Nonlinear counterion screening in colloidal suspensions. *J. Chem. Phys.*, v. 98, p. 3275–3289, 1993.
- 28 TARAZONA, P. A density functional theory of melting. *Mol. Phys.*, v. 52, p. 81–96, 1984.
- 29 TARAZONA, P.; EVANS, R.; MARCONI, U. Pairwise correlations at a fluid-fluid interface the influence of a wetting film. *Mol. Phys.*, v. 54, p. 1357 – 1392, 1985.
- 30 TARAZONA, P.; EVANS, R.; MARCONI, U. Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids non-local versus local density functionals. *Mol. Phys.*, v. 60, p. 573 – 595, 1987.

- 31 ROSENFELD, Y. Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid mixture and density-functional theory of freezing. *Phys. Rev. Lett.*, v. 63, p. 980–983, 1989.
- 32 ROSENFELD, Y. Free energy model for inhomogeneous fluid mixtures: Yukawa-charged hard spheres, general interactions, and plasmas. *J. Chem. Phys.*, v. 98, p. 8126–8148, 1993.
- 33 PATRA, N.; GHOSH, S. K. Weighted-density-functional theory of nonuniform ionic fluids: Application to electric double layers. *Phys. Rev. E*, v. 47, p. 408–4097, 1993.
- 34 YU, Y.-X.; WU, J.; GAO, G.-H. Density-functional theory of spherical electric double layers and zeta potentials of colloidal particles in restricted-primitive-model electrolyte solutions. *J. Chem. Phys.*, v. 120, p. 7223–7233, 2004.
- 35 BARBOSA, M. C.; DESERNO, M.; HOLM, C. A stable local density functional approach to ion-ion correlations. *Europhys. Letts.*, v. 52, p. 80, 2000.
- 36 BARBOSA, M. C. Ion-ion correlations in charged colloidal suspensions. *Physica A*, v. 304, p. 170–176, 2002.
- 37 BARBOSA, M.; DESERNO, M.; HOLM, C.; MESSINA, R. Screening of spherical colloids beyond mean field: A local density functional approach. *Phys. Rev. E*, v. 69, p. 051401–051410, 2004.
- 38 ANTYPPOV, D.; BARBOSA, M. C.; HOLM, C. Incorporation of excluded-volume correlations into poisson-boltzmann theory. *Phys. Rev. E*, v. 71, p. 061106–061116, 2005.
- 39 DEBYE, P.; HÜCKEL, E. Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen. *Phys. Z.*, v. 24, n. 9, p. 185–206, 1923.
- 40 BAUS, M.; HANSEN, J. P. Statistical mechanics of simple coulomb systems. *Phys. Rep.*, v. 59, p. 1–94, 1980.
- 41 NORDHOLM, S. Simple analysis of the thermodynamic properties of the one-component plasma. *Chem. Phys. Lett.*, v. 105, p. 302–307, 1984.
- 42 NORDHOLM, S.; PENFOLD, R.; JÖNSSON, B.; WOODWARD, E. A simple analysis of ion-ion correlation in polyelectrolyte solutions. *J. Chem. Phys.*, v. 92.
- 43 BORUKHOV, I.; ANDELMAN, D.; ORLAND, H. Steric effects in electrolytes: A modified poisson-boltzmann equation. *Phys. Rev. Lett.*, v. 79, p. 435–438, 1997.
- 44 BORUKHOV, I. Charge renormalization of cylinders and spheres: Ion size effects. *J. Polymer Science: Part B: Polymer Phys.*, v. 42, p. 3598–3615, 2004.
- 45 DERIVI, A. G.; BARBOSA, M. C. Size correlations in colloidal suspensions. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 344, p. 462–471, 2004.
- 46 WENNERSTRÖM, H.; JÖNSSON, B.; LINSE, P. The cell model for polyelectrolyte systems. exact statistical mechanical relations, monte carlo simulations, and the poisson-boltzmann approximation. *J. Chem. Phys.*, v. 76, p. 4665–4670, 1982.

- 47 TARAZONA, P. Free-energy density functional for hard spheres. *Phys. Rev. A*, v. 31, p. 2672–2679, 1985.
- 48 PERCUS, J. K.; YEVICK, G. J. *Phys. Rev.*, v. 110, p. 1, 1958.
- 49 CARNAHAN, N. F.; STARLING, K. E. Equation of state for nonattracting rigid spheres. *J. Chem. Phys.*, v. 51, p. 635–636, 1969.
- 50 NORDHOLM, S.; JOHNSON, M.; FREASIER, B. C. Generalized van der waals theory. iii. the prediction of hard sphere structure. *Aust. J. Chem.*, v. 33, p. 2139–2150, 1980.
- 51 TARAZONA, P.; EVANS, R. A simple density functional theory for inhomogeneous liquids wetting by gas at a solid-liquid interface. *Mol. Phys.*, v. 52, p. 847 – 857, 1984.
- 52 TARAZONA, P. Free-energy density functional for hard spheres. *Phys. Rev. A*, v. 31, p. 2672 – 2679, 1985.
- 53 TARAZONA, P. Erratum: Free-energy density functional for hard spheres. *Phys. Rev. A*, v. 32, p. 3148 – 3148, 1985.
- 54 MESSINA, R. Image charges in spherical geometry: Application to colloidal systems. *J. Chem. Phys.*, v. 117, p. 11062 – 11074, 2002.
- 55 METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N. P.; TELLER, A. H. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, v. 21, p. 1087 – 1092, 1953.
- 56 COMPILADOR Fortran. Disponível em: <<http://downloadcenter.intel.com/>>.
- 57 LAPACK - Biblioteca de Rotinas de Álgebra Linear. Disponível em: <<http://www.netlib.org/lapack/>>.
- 58 NETLIB - Repositório de Código Numéricos. Disponível em: <<http://www.netlib.org/>>.

APÊNDICE A – Simulação Monte Carlo (MC) para os Sistemas Estudados

Neste apêndice são apresentados alguns detalhes técnicos das simulações de Monte Carlo (MC) que foram utilizadas para comparação com os resultados provenientes da implementação numérica das funcionais de densidade (ver apêndice B).

As simulações MC, para cada um dos sistemas coloidais estudados nesta tese, foram realizadas pelo grupo de pesquisadores do Max Planck Institute for Polymer Research, em Mainz, Alemanha. Para tanto, foram desenvolvidos dois tipos de simulações:

1. contraíons pontuais (sem tamanho) e
2. contraíons com tamanho finito.

Nas seções A.1 e A.2 descrevemos de forma sucinta cada um dos tipos de simulação MC utilizados nesta tese.

A.1 Simulação de Monte Carlo para Íons de Tamanho Pontual

Os sistemas simulados são compostos por uma casca esférica de raio externo R_c e raio interno r_c como ilustrado na figura A.1.

No centro da casca de raio r_c está localizada uma carga (negativa) $-Zq$. A eletroneutralidade do sistema é assegurada pela presença de Z/v íons pontuais, de valência v (contraíons). Estes permanecem confinados no interior da casca esférica, impermeável, de raio R_c e, inicialmente, distribuídos de forma aleatória. Estas condições fixam a fração de volume do sistema. A constante dielétrica ϵ é pressupostamente uniforme em todo o sistema e, deste modo, impede que efeitos provenientes da formação de imagens das cargas - isto é, cargas de polarização induzidas em

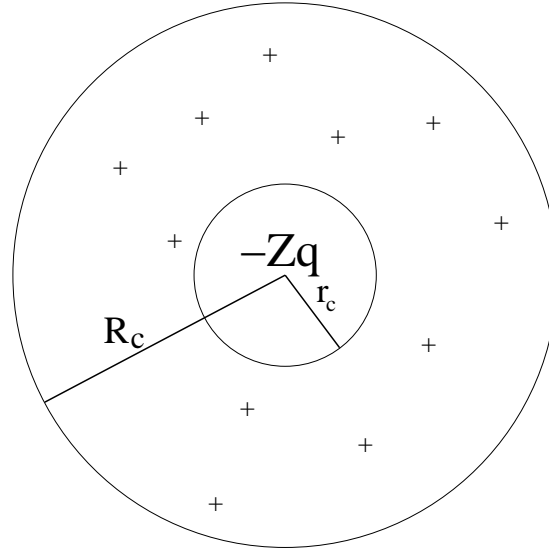


Figura A.1: Modelo de cela utilizado nas simulações dos sistemas onde os contraíons não apresentam tamanho (pontuais).

geometrias esféricas - e suas implicações venham a ocorrer. Estes efeitos em sistemas coloidais são investigados em [54].

Para obter-se a distribuição de equilíbrio dos contraíons no sistema, novas posições são sorteadas para cada uma das partículas. A posição sorteada (nova posição) é aceita somente se esta corresponder a uma posição de menor energia para o sistema. Caso contrário, o movimento é aceito com uma probabilidade $e^{-\beta\Delta E}$, onde ΔE é a diferença de energia interna do sistema correspondente às configurações de antes e de depois do movimento do contraíon. Em resumo, nos sistemas estudados, emprega-se o método Monte Carlo Canônico, aplicando-se o algoritmo de Metropolis [55]

Após um tempo de equilíbrio (termalização) de 200.000 passos Monte Carlo, ao se tentar mover uma nova partícula, o sistema atingiu uma configuração de equilíbrio, ou seja, a energia permaneceu fixa. A partir desta configuração de equilíbrio foram feitas de $1,3$ à $2,0 \times 10^6$ amostras. A média do comportamento destas amostras forneceu as medidas dos sistemas. Nas simulações foram calculadas as seguintes quantidades:

- (a) $n(r)$, ou seja, o número de contraíons localizados a uma distância r do macroíon por unidade de volume,
- (b) a fração dos íons que se encontram até uma distância r do macroíon, ou seja:

$$P(r) = \frac{1}{2} \int_0^r dr' 4\pi r'^2 n(r'). \quad (\text{A.1})$$

A.2 Simulação de Monte Carlo para Íons de Tamanho Finito

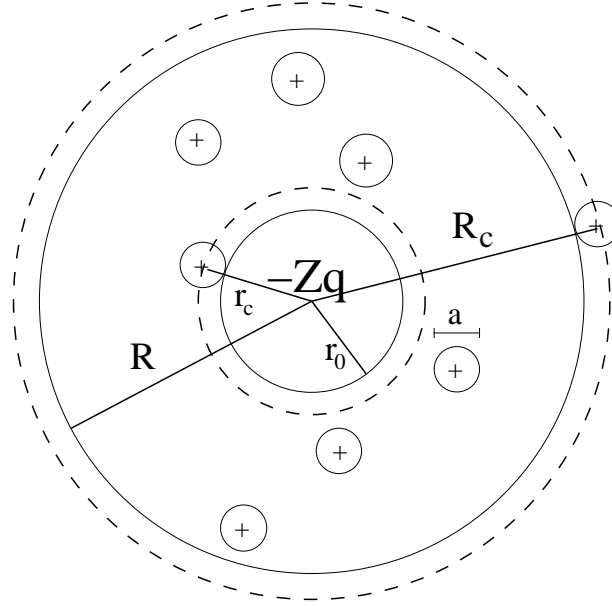


Figura A.2: Modelo de cela utilizado nas simulações dos sistemas estudados para contraíons apresentando tamanho finito a .

Os sistemas estudados no capítulo 3 apresentam contraíons de diâmetro a e carga $+vq$, internos em uma casca esférica de raio externo R (ver figura A.2), onde

$$R = R_c + \frac{a}{2} \quad (\text{A.2})$$

e

$$r_0 = r_c + \frac{a}{2}. \quad (\text{A.3})$$

O macroíon central tem carga $-Zq$ e raio r_c .

Para obter a estatística da distribuição de contraíons de carga $+vq$, nesta casca, os contraíons se movem segundo a probabilidade do algoritmo de Metrópolis

$$\min \left\{ 1, e^{-\beta \Delta E} \right\}, \quad (\text{A.4})$$

onde ΔE é a diferença de energia do sistema antes e depois do movimento. Após o sistema atingir o equilíbrio foram feitas de $1,3$ à $2,0 \times 10^6$ amostras. A média do comportamento destas amostras forneceu as medidas desejadas do sistema. Foram calculados $n(r)$ e $P(r)$.

APÊNDICE B – Implementação Numérica do método das Funcionais de Densidade

Neste apêndice são apresentados alguns detalhes técnicos sobre a implementação numérica do método da funcional de densidade utilizado nesta tese. Os resultados numéricos fornecidos pelo método são comparados aos obtidos através das simulações de Monte Carlo (MC) descritas no apêndice A.

B.1 Método da Funcional de Densidade

O método da funcional de densidade desenvolvido para os sistemas estudados nesta tese consiste em resolver numericamente a Eq.(2.41) utilizando a seguinte estratégia: como a Eq.(2.41) é função de uma única variável r , o espaço é discretizado em r . Para tanto, a variável r é substituída por um vetor de 100 posições, *grid*, igualmente espaçadas de $r=r_0$, para íons pontuais (sem tamanho); ou de $r=r_c$, para o caso de íons dotados de tamanho finito, até $r=R$. Como tentativa inicial foi empregada a função $E(r)$, obtida da solução de Debye-Hückel (DH) [39]. A teoria de DH consiste em obter $n(r)$ através da solução da equação linearizada de Poisson-Boltzmann. A partir desta solução inicial intera-se, sucessivamente, até a obtenção de uma solução para a Eq.(2.41). Uma vez obtido o campo elétrico $E(r)$, na aproximação de Poisson-Boltzmann, obtém-se $n(r)$ através do potencial elétrico $\psi(r)$, onde $E(r) = -\text{grad}\psi(r)$ e

$$n(r) = n_0 e^{-\beta\phi(r)qv} . \quad (\text{B.1})$$

Para sistemas com correlações eletrostáticas ou de tamanho temos:

$$n(r) = n_0 e^{-\beta\phi(r)qv - \beta\mu_{ex}} , \quad (\text{B.2})$$

onde

$$\beta\mu_{ex} = \beta\mu_{DHHC} = \frac{\partial\beta f_{DHHC}[\bar{n}(r)]}{\partial n(r)} + \beta f_{DHHC}[\bar{n}(r)], \quad (\text{B.3})$$

para correlações eletrostáticas,

$$\beta\mu_{ex} = \beta\mu_{HC} = \frac{\partial\beta f_{HC}[\bar{n}(r)]}{\partial n(r)} + \beta f_{HC}[\bar{n}(r)], \quad (\text{B.4})$$

para correlações de tamanho e

$$\beta\mu_{ex} = \beta\mu_{DHHC} + \beta\mu_{HC}, \quad (\text{B.5})$$

para o caso de correlações eletrostáticas e de tamanho.

A linguagem de programação utilizada foi o Fortran 90. Para compilação dos programas desenvolvidos empregou-se o compilador Fortran 90 Intel para o sistema operacional Linux [56] de uso não comercial; conhecido como Ifort. As rotinas utilizadas para a implementação numérica de algumas das diversas prescrições estudadas e testadas nesta tese foram adaptadas de rotinas pertencentes à biblioteca de álgebra linear do projeto LAPACK (Linear Algebra PACKage) [57], também escritas em Fortran e extraídas do site da Netlib Repository at UTK and ORNL [58]. Netlib é uma coleção de softwares matemáticos de alto desempenho (otimizados para maior eficiência), artigos científicos e banco de dados de domínio público.