

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Tese de Doutorado

**Efeitos de correlações eletrostáticas na
equação de estado de suspensões coloidais
carregadas[†]**

Thiago Escobar Colla

Tese de Doutorado elaborada sob orientação do
Prof. Dr. Yan Levin e apresentada ao Instituto
de Física da UFRGS como requisito final à ob-
tenção do título de Doutor em Física.

Novembro/2012

[†]Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ)

Agradecimentos

- À minha família, por estarem ao meu lado em todos os momentos.
- Ao prof. Yan Levin, pelo conhecimento compartilhado, pela orientação e pela paciência.
- Aos colegas do IF-UFRGS, pela amizade.
- A minha namorada Lauren, pelo imenso apoio e companheirismo.
- Ao CNPQ, pelo suporte financeiro.

Artigos Publicados

1. **Equation of state of charged colloidal suspensions and its dependence on the thermodynamic route.** T. E. Colla, A. P. dos Santos and Y. Levin, *J. Chem. Phys.* **136**, 194103 (2012).
2. **The renormalized Jellium model of colloidal suspensions with multivalent counterions** T.E. Colla and Y.Levin. *J. Chem. Phys.* **133**, 234105 (2010).
3. **A self-consistent renormalized Jellium approach for calculating structural and thermodynamic properties of charge stabilized colloidal suspensions** T. E. Colla, Y. Levin, and E. Trizac *J. Chem. Phys.* **131**, 074115 (2009)

Resumo

No presente trabalho, investigamos os efeitos de correlações eletrostáticas no cálculo de propriedades termodinâmicas em suspensões coloidais carregadas. Esse estudo tem por objetivo estabelecer as causas dos desvios observados no cálculo das compressibilidades osmóticas quando obtidos pela teoria de flutuações e pela equação de estado do modelo de Jellium renormalizado. Os efeitos das correlações iônicas são analisados no contexto da teoria de funcionais de densidade e da teoria de equações integrais no modelo primitivo. Nossos resultados indicam que as discrepâncias podem estar associadas a efeitos de correlações iônicas ausentes na teoria de campo médio.

Abstract

In the present work we investigate the effects of electrostatic correlations on the calculation of thermodynamic properties in charged colloidal suspensions. This study has the objective of establishing the causes of the observed deviations in the calculation of the osmotic compressibility obtained by the fluctuation theory and by the equation of state from the renormalized Jellium model. The effects of the ionic correlations are analyzed under the context of the density functional theory and of the integral equations theory in the primitive model. Our results indicate that the discrepancies may be associated to ionic correlation effects absent in the mean field level.

Sumário

1	Introdução	3
1.1	A estabilidade de suspensões coloidais	5
1.2	Modelo Primitivo	5
1.3	Propriedades experimentais	7
1.4	Modelo de uma componente	8
1.5	Potencial de DLVO	9
1.6	A renormalização da carga coloidal	10
1.7	Propriedades termodinâmicas	12
1.8	Estratégia de trabalho	14
2	O cálculo da equação de estado	16
2.1	Introdução	16
2.2	Pressão de virial	17
2.2.1	Pressão de virial para um potencial de pares	18
2.2.2	Pressão de virial para um sistema multi-componente	20
2.2.3	Pressão de virial para um potencial efetivo	21
2.2.4	O teorema de virial	22
2.3	O teorema do valor de contato	23
2.3.1	Equilíbrio de forças: o caso de uma parede carregada	24
2.3.2	Balanco de forças em um sistema aberto	28
2.4	A teoria de flutuações de Kirkwood-Buff	30
2.4.1	Flutuações no modelo de uma componente	34
2.4.2	Teoria das flutuações em sistemas carregados	35
3	Modelos de Campo Médio	38
3.1	Introdução	38
3.2	O modelo de Jellium Renormalizado	39
3.2.1	Equilíbrio osmótico no modelo de Jellium	43
3.3	O modelo de cela	45
3.3.1	A prescrição de Alexander	48
3.4	A saturação da carga efetiva	49

4	Correlações iônicas em suspensões coloidais: além de campo médio	51
4.1	Teoria de funcionais de densidade	52
4.1.1	Aplicação a suspensões coloidais	56
4.1.2	<i>Local Density Approximation</i>	59
4.1.3	<i>Weighted Density Approximation</i>	60
4.2	Teoria das Equações Integrais	61
4.2.1	Relações de clausura	62
4.2.2	Modelo de uma componente	64
4.2.3	Sistema multi-componente	65
4.2.4	Potenciais efetivos na teoria das equações integrais	67
5	Resultados	71
5.1	Introdução	71
5.2	A compressibilidade osmótica	71
5.3	Funções de correlação	75
5.4	Correlações coloidais	77
5.5	Correlações iônicas	80
6	Conclusões	83
7	Apêndice A	85
7.1	O método de Ng	86
8	Apêndice B	89

Capítulo 1

Introdução

Colóides são partículas que possuem ordem de grandeza *mesoscópicas*, caracterizadas por dimensões típicas na faixa de $1\mu\text{m}$ a 1nm . Em sua forma mais usual, essas partículas encontram-se suspensas em um meio solvente (em geral, um meio aquoso), composto por moléculas cujas dimensões são tipicamente muito menores que a dos colóides nele suspensos. O sistema formado pelos colóides dispersos nesse meio solvente é denominado *suspensão coloidal*, ou *dispersão coloidal*. Além das moléculas que compõem o solvente, outras partículas de menor dimensão, tais como íons provenientes de dissociação, partículas de sal ou ainda pequenas cadeias de polímeros podem também estar presentes nesses sistemas. Embora geralmente encontradas na forma líquida, suspensões coloidais podem também formar uma grande variedade de estruturas cristalinas, nas quais os colóides são dispostos em arranjos periódicos característicos de uma fase sólida, ou podem ainda apresentar-se em uma forma suficientemente diluída, típica de um gás. Além disso, solvente e colóides podem coexistir em fases distintas, conferindo a esses sistemas uma vasta gama de possíveis formas.

A palavra colóide se origina dos termos gregos *κολλα* (cola) e *ειδος* (tipo), usados para designar uma substância com propriedades adesivas. Isso reflete o fato de que as moléculas que compõem a cola e os materiais dela derivados são partículas coloidais. Não apenas esses, mas uma variedade de outros materiais de origem industrial, farmacêutica e biológica são constituídos de colóides. Desde produtos alimentícios (leite, maionese, manteiga, sorvete) e sintéticos (tinta, *shampoo*, aerossóis), até o meio intracelular e o sangue em nosso organismo são exemplos da abundância de sistemas compostos por suspensões coloidais, e de como esses sistemas estão presentes em vários aspectos de nosso cotidiano [1]. Isso se deve à enorme diversidade de formas que podem assumir tanto o solvente quanto as macromoléculas nele suspensas, conforme podemos visualizar na tabela 1. De fato, a definição de uma partícula coloidal diz respeito apenas a suas dimensões típicas, de forma que essas partículas podem assumir formatos geométricas variadas. Essa diversidade evidencia também a complexidade inerente a esses sistemas, bem como o crescente interesse no estudo de suas propriedades químicas e físicas. Motivação adicional para esses

estudos é encontrada em uma variedade de aplicações, tanto do ponto de vista biológico – onde se faz necessário o conhecimento das propriedades químicas e termodinâmicas de macromoléculas suspensas – quanto do ponto de vista industrial – na sintetização de novos materiais e no controle da coagulação e precipitação de colóides.

Fase dispersa	Meio de dispersão	Nome	Exemplos
Líquido	Gás	Aerosol líquido	Névoas, <i>sprays</i> líquidos
Sólido	Gás	Aerosol sólido	Fumaça, poeira
Gás	Líquido	Espuma	Espumas em soluções de sabão, espumas de extintores de incêndio
Líquido	Líquido	Emulsão	Leite, maionese
Sólido	Sólido	Sol, Pasta	Au coloidal, Sol de AgI, pasta de dente
Gás	Sólido	Espuma sólida	Poliestireno expandido
Líquido	Sólido	Emulsão sólida	Opala, pérola
Sólido	Sólido	Suspensão sólida	Plásticos pigmentados

Tabela 1.1: Classificação de suspensões coloidais quanto às fases coloidais e do meio dispersivo.

Durante as últimas décadas, o intenso estudo de sistemas coloidais proporcionou a criação de um extenso ramo de pesquisa em física da matéria condensada mole (*soft condensed matter physics*) [2]. Uma vez que suspensões coloidais são geralmente encontradas (sob condições usuais) em sua forma líquida, as teorias do estado sólido, baseadas em grande parte em simetrias da rede cristalina, não podem ser aplicadas para a descrição completa desses sistemas. Da mesma forma, teorias de perturbação usualmente empregadas com sucesso no estudo de gases diluídos se mostram insuficientes quando aplicadas à descrição de sistemas líquidos. A teoria de líquidos, por sua vez, se concentra no cálculo de funções de correlação baseado em relações integrais entre elas, as quais em geral não podem ser tratadas analiticamente [3]. Assim, foi apenas com o advento da física computacional, na segunda metade do século passado, que o estudo de sistemas líquidos em geral – e suspensões coloidais em particular – passou a experimentar um intenso progresso [4]. Simulações de Monte Carlo e Dinâmica Molecular, bem como cálculos computacionais baseados na resolução de equações integrais e equações não lineares de campo médio formam hoje a base do estudo desses sistemas, e têm permitido expandir rapidamente nosso conhecimento em física da matéria condensada mole [2, 5].

1.1 A estabilidade de suspensões coloidais

Sob o ponto de vista prático, é em geral necessário estabilizar suspensões coloidais contra o fenômeno de *floculação* – a aglomeração de partículas coloidais e a conseqüente separação das componentes macroscópicas do sistema. Esse fenômeno pode ocorrer devido às fortes interações atrativas do tipo van-der-Waals entre os colóides, ou ainda devido à ação de uma força externa (como a força gravitacional) que atua mais intensamente sobre as partículas de maior dimensão.

A maneira mais usual de estabilizar o sistema contra *floculação* consiste em sintetizar suspensões coloidais em um meio polar. Como conseqüência, ocorre a dissociação dos grupos ionizáveis presentes nas superfícies dos colóides, e a liberação de íons na suspensão. Esse fenômeno ocorre devido ao ganho entrópico resultante dessa dissociação, uma vez que os íons liberados possuem liberdade para explorar livremente o espaço de configuração. A fim de que o fenômeno ocorra espontaneamente, é necessário que esse ganho entrópico exceda o custo energético exigido para romper a barreira de potencial eletrostático responsável pela ligação entre os íons. Esse é o motivo pelo qual esse fenômeno é observado em meio polares, nos quais a alta constante dielétrica ($\epsilon \approx 80$) reduz a energia de ligação eletrostática. Assim, os colóides adquirem carga líquida não nula, passando então a repelir-se mutuamente. Ao mesmo tempo, a suspensão passa a conter, além de partículas de solvente e colóides, íons de carga oposta à esses, denominados *contraíons*. Além disso, é usual também a introdução de partículas de sal no sistema. Assim como os colóides, essas partículas se dissociam na presença do solvente polar, liberando íons de carga oposta e igual (esses chamados *coíons*) à dos colóides. A suspensão assim formada por colóides carregados e seus *contraíons* em um meio polar, bem como partículas de sal dissociadas é um exemplo de *suspensões coloidais carregadas*. O estudo desses sistemas no contexto da física da matéria mole é de fundamental importância, uma vez que o processo de dissociação é o principal mecanismo de controle usado na estabilização do sistema [6]. É preciso ter em mente, no entanto, que esse mecanismo não necessariamente estabiliza o sistema quando uma força externa atua sobre ele.

1.2 Modelo Primitivo

Embora o advento da física computacional tenha trazido novas e otimistas perspectivas ao estudo de suspensões coloidais, um estudo completo de todos os efeitos presentes nesses sistemas é ainda intratável [7, 5, 8]. Uma abordagem na qual as interações entre as moléculas de solvente são explicitamente consideradas, por exemplo, é extremamente custosa, mesmo em vista dos recursos computacionais modernos [8]. No caso mais comum de um meio solvente como água, as interações entre as moléculas de solvente já são por si suficientemente complexas para conferir a ele um rico diagrama de fases. Além

dessas interações, estão presentes ainda interações entre solventes, íons de sal dissociados e/ou cadeias poliméricas e colóides. Em vista da complexidade dessas interações – a qual é acentuada pela natural assimetria entre as componentes – torna-se essencial o uso de aproximações na abordagem teórica desses sistemas. Essas aproximações em geral se baseiam em uma simplificação fornecida precisamente pela forte assimetria do sistema. A estratégia consiste em considerar o efeito *médio* das interações de uma ou mais componentes, as quais são então tratadas apenas de forma implícita. Formalmente, isso é realizado através da integração parcial dos graus de liberdade dessas componentes na função de partição do sistema [2, 9]. Este procedimento, conhecido como *coarse graining*, foi originalmente adaptado ao estudo de soluções por McMiller e Miller, em seu trabalho pioneiro de sistemas fluidos de muitas componentes [10]. No contexto dessa teoria, o solvente é usualmente considerado como um fundo homogêneo no qual as demais componentes estão imersas, e seu efeito médio é considerado através de suas variáveis macroscópicas tais como temperatura, pH e constante dielétrica. As interações entre as demais componentes são então parametrizadas por essas variáveis, sendo assim descritas através de potenciais *efetivos* entre essas componentes.

No caso de suspensões coloidais carregadas, o procedimento definido acima nem sempre é por si suficiente para tornar o problema computacionalmente simples – embora represente ainda uma redução considerável em sua complexidade – e novas aproximações devem ser consideradas. Um nível elementar de aproximação adotado com frequência consiste em considerar apenas as interações de volume excluído (ou *hard core*) e Coulombianas entre as componentes. Essa aproximação define o chamado *modelo primitivo*, o qual vem sendo aplicado com sucesso ao estudo de sistemas eletrólitos em geral [5, 7]. Nesse nível de aproximação, a estrutura molecular do solvente é completamente ignorada, sendo este tratado como um meio contínuo com dada constante dielétrica (Fig. 1.1). Interações de carga imagem, resultantes de descontinuidades existentes nas interfaces colóide-solvente e solvente-ar, e as quais têm mostrado desempenhar papel fundamental no comportamento de suspensões coloidais [11, 12, 13], são desprezadas nesse nível de aproximação.

Mesmo no contexto simplificado fornecido pelo modelo primitivo, o estudo de suspensões coloidais carregadas apresenta ainda na prática inúmeras dificuldades. Novamente, o problema está relacionado à grande assimetria existente entre as componentes [2]. Tipicamente, um colóide carregado em um meio aquoso pode liberar centenas e até milhares de grupos ionizáveis de sua superfície, resultando em um sistema fortemente assimétrico em carga e tamanho. O enorme custo computacional exigido para reproduzir essas assimetrias impede que as técnicas usuais aplicadas com sucesso no estudo de eletrólitos e sistemas moleculares simples, tais como simulações de Monte Carlo e Dinâmica Molecular, sejam aplicadas de forma direta a suspensões coloidais. As interações Coulombianas de longo alcance dificultam ainda mais a implementação dessas técnicas, exigindo o uso de métodos mais elaborados, tais como as chamadas somas de Ewald para

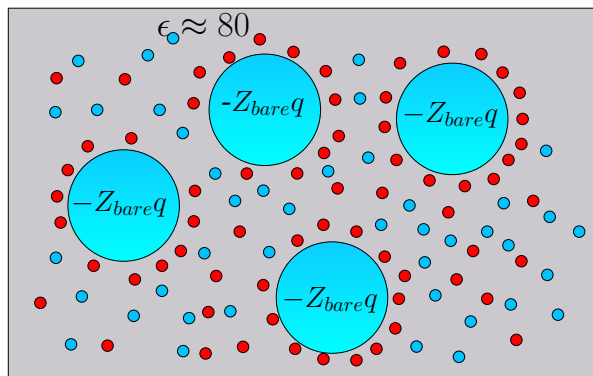


Figura 1.1: Representação de uma suspensão coloidal carregada. Colóides esféricos de carga $-Z_{bare}q$ coexistem com seus contraíons (pontos vermelhos) e coíons (pontos azuis). O sistema encontra-se imerso em um meio polar, o qual é representado no modelo primitivo como um fundo homogêneo de constante dielétrica $\epsilon \approx 80$.

a reprodução de réplicas no método de Monte Carlo [14]. A teoria das equações integrais, amplamente empregada no estudo de sistemas líquidos, não apresenta soluções convergentes para grande parte das assimetrias reais observadas nesses sistemas [4, 15, 16, 17]. Um método alternativo consiste em considerar apenas um colóide, juntamente com seus contraíons e partículas de sal, confinados em uma cela de Wigner-Seitz. Esse procedimento define o chamado *modelo de cela*, largamente empregado no estudo de suspensões coloidais [18, 7, 19]. A grande vantagem deste modelo é que ele considera as interações entre os diversos colóides apenas de forma implícita, supondo que estes se encontram dispostos em uma rede cristalina periódica. Isso evita as complicações inerentes ao sistema de muitos corpos, ao mesmo tempo em que reduz drasticamente o custo computacional do problema [20]. A limitação do modelo está exatamente na suposição de que os macroíons (colóides) apresentam uma estrutura cristalina, de modo que sua validade deve ser questionada a baixas concentrações coloidais, quando esses tipicamente formam uma estrutura desordenada típica de um estado líquido [7].

1.3 Propriedades experimentais

No que se refere ao caráter experimental, a característica mesoscópica das partículas coloidais confere a esses sistemas grandes vantagens, especialmente quando comparados a sistemas atômicos [21]. Primeiramente, o tamanho típico dos colóides é da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz, o que permite que suas propriedades estruturais sejam facilmente medidas através de experimentos de espalhamento de luz, os quais são mais simples e baratos do que as técnicas de espalhamento de nêutrons utilizadas no estudo de sistemas atômicos [22]. Além disso, o tamanho macroscópico dos colóides permite até mesmo sua visualização em tempo real, através de técnicas como a vídeo-microscopia. Outra característica importante é que as interações entre as partículas coloidais podem ser controladas em laboratório mediante o ajuste de parâmetros externos tais como a

qualidade do solvente, a adição de partículas de sal, a espécie dos íons presentes no sistema, a concentração de colóides, temperatura, tamanho e forma das partículas, entre outros. Esse aspecto é de particular importância, pois faz com que suspensões coloidais apresentem uma rica e vasta fenomenologia, servindo assim de base para o estudo de uma abrangente gama de propriedades termodinâmicas e físico-químicas de sistemas relacionados. O mesmo não ocorre em sistemas atômicos, nos quais as interações entre as partículas são mediadas em geral por fatores de origem eletrônica, de difícil controle [2].

1.4 Modelo de uma componente

O fato de que as propriedades estruturais das partículas mesoscópicas são de mais acessível visualização experimental sugere uma abordagem teórica na qual apenas essas partículas sejam explicitamente consideradas. No caso de suspensões carregadas monodispersas (apenas um tipo de colóide), essa idéia se reflete no chamado modelo de uma componente, derivado do inglês *one component model* (OCM). Nesse modelo, os efeitos provenientes das componentes microscópicas (íons, solvente e partículas de sal) são tratados apenas de forma implícita, e seu papel é o de produzir interações *efetivas* entre as partículas mesoscópicas. O procedimento que conduz a essas interações é baseado no mesmo processo de *coarse-graining* delineado acima: os graus de liberdade das partículas de menor dimensão são explicitamente integrados na função de partição do sistema composto [23]. Assim, a mistura original é mapeada em um sistema de uma componente, o qual pode ser estudado através das ferramentas tradicionais da teoria de líquidos simples [3]. Embora represente uma simplificação considerável do ponto de vista conceitual, a complexidade do sistema original está ainda presente no modelo de uma componente. De fato, todos os efeitos inerentes às componentes formalmente integradas devem estar ainda presentes no sistema, ainda que de forma implícita. Uma consequência disso é que o potencial efetivo resultante entre os colóides apresenta um caráter multi-central, não sendo representado apenas por um potencial de pares [5, 9]. De maneira geral, o potencial efetivo depende das coordenadas de todas as partículas mesoscópicas, e pode ser formalmente escrito como uma expansão em termos do número de coordenadas envolvidos. A principal vantagem prática do modelo de uma componente é que ele permite, como veremos, introduzir aproximações simples de caráter fenomenológico, preservando ainda as características essenciais do sistema multi-componente original.

Uma série de teorias podem ser aplicadas para se determinar o potencial efetivo no modelo de uma componente, partindo-se do modelo primitivo. Exemplos comuns são a teoria de funcional de densidade [24, 25], a teoria da resposta [2, 26, 27, 23] (em particular, teoria da resposta linear), bem como a teoria das equações integrais [4]. Na prática, no entanto, todas essas teorias exigem um grau de aproximação a fim de produzirem modelos numericamente tratáveis. Quando os íons presentes na solução carregada são

monovalentes, os efeitos das correlações entre eles podem ser desprezados, de modo que a teoria de campo médio pode ser aplicada ao problema. Nesse contexto, a famosa teoria de Poisson-Boltzmann (PB) vem sendo empregada com sucesso no estudo de soluções coloidais com íons monovalentes [7]. A teoria perde sua validade na presença de íons multivalentes, quando o forte acoplamento iônico inviabiliza o uso da aproximação de campo médio. Técnicas de campo médio baseadas no cálculo do potencial eletrostático para configurações fixas de colóides podem também ser empregadas para determinar a força atuando em cada macroión. Quando acoplados a um algoritmo de dinâmica molecular, essas técnicas permitem o cálculo de propriedades estruturais e termodinâmicas no modelo de uma componente [28]. A demanda computacional para tal procedimento é, no entanto, comparável às simulações do modelo primitivo, embora permitam explorar parâmetros de maior assimetria.

1.5 Potencial de DLVO

Uma segunda simplificação adotada com frequência consiste em tratar as correlações entre colóides e íons de maneira linear. Esse procedimento, além de produzir uma teoria analiticamente tratável, permite evidenciar de forma simples muitos dos aspectos físicos pertinentes ao sistema. É o caso da famosa teoria de Debye-Hückel, formulada há quase um século no contexto de sistemas eletrólitos [7, 29]. Mesmo com o advento das técnicas modernas da teoria de líquidos, a teoria de Debye-Hückel representa ainda hoje uma ferramenta essencial no estudo de soluções carregadas. Muitas variantes dessa teoria vêm sendo formuladas, todas porém preservando seus aspectos fundamentais [7, 30]. Basicamente, a teoria pode ser formulada através da linearização da equação de Poisson-Boltzmann, a qual permite calcular a distribuição de cargas ao redor de uma partícula carregada na aproximação de campo médio. Segundo essa teoria, o potencial eletrostático médio é blindado pela nuvem iônica formada ao redor de cada íon, resultante das correlações entre esses íons. No caso de suspensões coloidais, a adoção de teorias lineares resulta em um potencial efetivo composto de um termo chamado *termo de volume* [2, 24], acrescido de um potencial de pares do tipo Yukawa, conhecido como *potencial de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek* [31, 32] (DLVO). Considerando uma suspensão coloidal formada por colóides esféricos de carga $-Zq$, raio a , e concentração média ρ , na presença de íons de cargas $z_i q$ e concentrações médias ρ_i , o potencial de pares de DLVO pode ser escrito na forma:

$$\beta u(r) = \lambda_B \left(\frac{Ze^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right)^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r}, \quad (1.1)$$

onde $\lambda_B = q^2/\epsilon k_B T$ é o chamado comprimento de Bjerrum, sendo q a carga elementar e k_B a constante de Boltzmann, e $\kappa = \sqrt{4\pi\lambda_B \sum_i \rho_i z_i^2}$ define o inverso do chamado comprimento de Debye, o qual representa uma medida do alcance das interações. Como podemos

ver, o principal efeito dos íons no potencial efetivo de pares é – pelo menos nesse nível de aproximação – blindar as interações entre os colóides. Além disso, podemos verificar que o acréscimo de partículas de sal tende a aumentar a blindagem, e conseqüentemente tornar menos repulsivo o potencial efetivo entre os colóides.

Uma característica peculiar do potencial de pares de DLVO é que ele depende explicitamente do estado termodinâmico do sistema, através do parâmetro de blindagem κ . Isso é uma consequência direta da integração dos graus de liberdade parciais dos íons, aliada à condição de neutralidade global, a qual nesse caso pode ser expressa na forma $\sum_i \rho_i z_i - \rho Z = 0$. Além desse potencial, é necessário também considerar os termos de volume mencionados acima, os quais também apresentam dependência no estado termodinâmico devido à essa condição de neutralidade global. Assim, embora os termos de volume não dependam explicitamente das coordenadas dos colóides – sendo assim irrelevantes ao cálculo de propriedades estruturais – é razoável supor que esses termos possam desempenhar papel não trivial no cálculo de propriedades termodinâmicas [2, 23].

1.6 A renormalização da carga coloidal

Uma vez que o potencial de DLVO se origina da equação de campo médio de Poisson-Boltzmann, sua validade é restrita ao caso de baixo acoplamento eletrostático. Para a situação mais típica de um solvente aquoso à temperatura ambiente, isso implica que o potencial perde sua aplicabilidade na presença de íons multivalentes. Outra deficiência do potencial de DLVO resulta do fato de que este é baseado em uma teoria linear. Efeitos não lineares provenientes das fortes correlações entre íons e colóides são completamente desprezados nessa abordagem. Esses efeitos tornam-se relevantes quando a carga coloidal é alta, $Z \gg 1$, o que é em geral verificado na grande maioria das situações. Uma vez que os efeitos não lineares são presentes próximos às superfícies dos colóides, é possível supor que em regiões afastadas da superfície coloidal a teoria linear é ainda aplicável, de modo que o potencial *assintótico* pode ser descrito pela forma funcional do potencial de DLVO. A validade desse potencial pode então ser estendida se os efeitos não lineares existentes na vizinhança dos macroíons, na região conhecida como *dupla camada elétrica*, forem propriamente levados em conta. A maneira na qual esses efeitos são considerados parte de uma abordagem fenomenológica, conhecida como *renormalização de carga* [19, 5, 33]. A idéia básica é a de que os efeitos não lineares se devem em grande parte à forte atração eletrostática entre colóides e contraíons presentes na dupla camada elétrica. Como consequência, uma fração desses contraíons não possuirá energia térmica suficiente para vencer a forte barreira de potencial eletrostático nessa região, ficando esse contraíons “ligados” à superfície coloidal. Devido à influência desses contraíons “condensados” na superfície do colóide, o potencial em regiões afastadas é similar ao potencial produzido por um colóide de menor carga superficial. Isso permite que o colóide, juntamente com

os contraíons próximos à sua superfície, sejam interpretados como uma entidade única de carga renormalizada. Essa idéia simples permite assim a aplicação de uma teoria linear, contanto que a carga coloidal Z_{bare} seja substituída por uma carga renormalizada $|Z_{eff}| \ll |Z_{bare}|$. Concomitantemente, a concentração de íons é também renormalizada por esse procedimento, de modo que apenas os contraíons *livres* – aqueles que não estão fortemente acoplados à superfície coloidal – são explicitamente considerados.

O conceito de renormalização de carga é de fundamental importância na teoria de sistemas coloidais carregados, não apenas porque permite validar o potencial da Eq. 1.1 para o caso de colóides fortemente carregados com íons monovalentes, mas também pela variedade de fenômenos que podem ser explicados de forma clara e intuitiva através desse conceito. É o caso da chamada reversão de carga [8, 34, 35, 36, 37], fenômeno que ocorre na presença de íons multivalentes (forte acoplamento). Nesse caso, a condensação de contraíons é tão grande que acaba por inverter a carga líquida do colóide, alterando sua mobilidade eletroforética quando um campo elétrico é aplicado. O conceito de carga renormalizada no contexto de sistemas coloidais foi primeiro introduzido por Manning em seu estudo de soluções de polieletrólitos, sendo por vezes chamada *condensação de Manning* [38]. É importante observar que fenômenos semelhantes ocorrem também em eletrólitos assimétricos, onde a associação de íons de cargas opostas pode levar à formação de pares dipolares, conhecidos como *pares de Bjerrum* [7]. Da mesma forma, a elaboração desse princípio permite estender a validade da teoria linear de Debye-Hückel para reproduzir eletrólitos fortemente acoplados.

Uma vez conhecida a carga efetiva, propriedades estruturais de suspensões coloidais carregadas podem ser facilmente estudadas utilizando-se o potencial de DLVO. Na prática, a carga efetiva Z_{eff} é usualmente “medida” usando-se o procedimento inverso: o fator de estrutura obtido em laboratório ou via simulações computacionais é ajustado com aquele resultante da aplicação do potencial 1.1 mediante a substituição $Z_{bare} \rightarrow Z_{eff}$. Por outro lado, diversos modelos vêm sendo elaborados a fim de se calcular a carga renormalizada como função da carga estrutural do colóide, especialmente para o caso de suspensões coloidais com íons monovalentes. Nesse caso particular, o cálculo da carga efetiva é motivado por dois aspectos essenciais: primeiro, a presença de íons monovalentes permite o uso de teorias de campo médio, de fácil implementação, para uma região extensa de parâmetros. Segundo, é possível que efeitos não lineares estabilizem esse sistema quanto à existência de uma coexistência de fases a baixas concentrações de sal monovalente [7]. É possível que essa instabilidade, a qual é sugerida por algumas evidências experimentais e prevista por teorias lineares, seja apenas um artifício da linearização, uma vez que ela ocorre em regiões de carga coloidal moderada [7]. Nessas regiões, a renormalização pode atuar no sentido de reduzir consideravelmente a carga coloidal, levando assim à estabilidade do sistema. Nesse sentido, tornam-se necessários modelos suficientemente precisos para o cálculo da carga efetiva, visto que a instabilidade é sensível ao valor

da carga renormalizada e ocorre numa região restrita de parâmetros [7]. A precisão de determinado modelo depende por sua vez do grau no qual as correlações entre diferentes componentes são incorporadas [5].

1.7 Propriedades termodinâmicas

O estudo de propriedades termodinâmicas de suspensões coloidais carregadas desempenha papel fundamental na área da física da matéria condensada mole. Ainda assim, questões básicas como a existência ou não da instabilidade citada acima permanecem em aberto até os dias atuais [8, 39, 40]. Motivação adicional para esse estudo é proporcionada pela questão da estabilidade de suspensões coloidais contra coagulação, quando na presença do campo gravitacional. Como vimos, a liberação de grupos ionizáveis leva à repulsão entre colóides, fator que pode estabilizar o sistema contra aglomeração dessas macromoléculas. Em situações reais, no entanto, suspensões coloidais encontram-se sob influência do campo gravitacional, o qual tende a precipitar as partículas coloidais, por serem essas mais massivas do que as demais componentes. A estabilidade nesse caso depende de um balanço entre diferentes influências. Por um lado, a força gravitacional tende a precipitar os colóides. A força de repulsão eletrostática, por sua vez, tem o efeito de afastar as macromoléculas umas das outras, evitando a precipitação. Além disso, o movimento Browniano das partículas atua no sentido de tornar o sistema homogêneo. Devido à separação de escalas resultante das fortes assimetrias, a aplicação do modelo de uma componente surge naturalmente na abordagem desse problema. Nesse caso, é necessário conhecer de que maneira as interações *efetivas* entre os colóides se comportam com a variação de determinados parâmetros. Em princípio, a precipitação de colóides pode ser evitada através do ajuste do potencial efetivo mediante a variação de parâmetros tais como a concentração de sal e o tipo de espécie iônica presente na solução. O uso de contraíons multivalentes, por exemplo, pode até mesmo induzir uma atração entre colóides de mesma carga, devido às fortes correlações posicionais entre colóides e íons.

Apesar do potencial Coulombiano entre colóides ser de longo alcance, a interação *efetiva* entre essas partículas possui curto alcance, devido à influência da blindagem eletrônica. Isso permite o uso de uma aproximação local no cálculo do perfil de sedimentação de partículas coloidais. Basicamente, essa aproximação estabelece que as inhomogeneidades provocadas pelo potencial externo ocorrem em uma escala muito maior do que a escala típica do alcance das interações [3]. Essa separação de escalas permite então considerar que cada ponto do fluido encontra-se no equilíbrio termodinâmico com sua vizinhança próxima. Segue daí que o perfil de sedimentação segue a lei usual de equilíbrio hidrostático macroscópico, sendo então determinada unicamente pelas compressibilidades osmóticas do sistema [41]. A fim de se determinar os perfis de equilíbrio de suspensões coloidais carregadas sob influência da gravidade – e assim controlar a estabilidade desses sistemas

– é suficiente portanto conhecer suas propriedades termodinâmicas. Assim, é preciso saber não apenas como o potencial efetivo responde a estímulos externos, mas também de que forma esse potencial influencia o cálculo de variáveis termodinâmicas.

De que forma as propriedades termodinâmicas de fluidos compostos devem ser extraídas a partir de modelos efetivos baseados em potenciais dependentes do estado, como é o caso do potencial (1.1), é uma questão debatida até os dias de hoje [42, 43, 44, 45, 2]. A aplicação direta da teoria de líquidos simples a esses sistemas pode levar a resultados inconsistentes, e deve ser feita com muita cautela. A situação é ainda mais sutil no caso de sistemas carregados, onde os vínculos entre as componentes devem ser devidamente levados em conta no cálculo das funções termodinâmicas. Um exemplo é a condição de neutralidade de carga, que como veremos desempenha papel fundamental nas propriedades de equilíbrio osmótico nesses sistemas. O cálculo da compressibilidade com base na teoria clássica das flutuações de Kirkwood-Buff (KB) apresenta singularidades devido à natureza de longo alcance das interações, e requer uma reformulação da teoria. Outra questão fundamental é até que ponto as funções termodinâmicas podem ser determinadas com base apenas nas propriedades *estruturais* do modelo efetivo. Nesse ponto, é importante saber qual o papel desempenhado pelos termos de volume mencionados acima [23, 46, 2], os quais são irrelevantes para o cálculo das propriedades estruturais de suspensões coloidais.

Por se tratar de um sistema fortemente interagente, o uso de aproximações para descrever as diversas correlações em suspensões coloidais torna-se inevitável. Assim, é importante também determinar qual a relevância das diferentes correlações no cálculo da equação de estado [47, 41, 30]. Mais ainda, devemos saber em que grau essas correlações são incorporadas nas diferentes maneiras de se obter essa equação de estado. Nesse contexto, a consistência no cálculo das funções termodinâmicas mediante a aplicação de diferentes métodos representa um critério fundamental para avaliar a precisão de determinado modelo [48, 49]. Como exemplo, podemos citar o cálculo da compressibilidade osmótica usando-se o método de virial ou as integrais de KB [50, 51]. Em geral, esses dois métodos produzem resultados distintos dependendo das aproximações envolvidas no cálculo das correlações. Além desses, outras formas de se obter funções termodinâmicas envolvem o cálculo explícito da energia livre por meio de cálculos de funcionais ou métodos perturbativos, o cálculo da energia média de excesso, a aplicação do teorema do valor de contato [52, 18, 20, 53] ou ainda o cálculo do tensor de stress (*stress tensor*). No caso de fluidos compostos assimétricos, critérios de consistência devem exigir ainda que as funções termodinâmicas calculadas no contexto de modelos efetivos – como o modelo de uma componente citado acima – coincidam com aquelas obtidas no formalismo do modelo primitivo, onde todas as componentes são explicitamente levadas em conta.

Mesmo com a relevância desempenhada pelo cálculo das funções termodinâmicas no estudo do equilíbrio de fases e estabilidade de suspensões coloidais carregadas, o comportamento dessas funções termodinâmicas com a variação dos diversos parâmetros do

sistema não é ainda suficientemente claro [8]. O principal motivo é que a alteração de parâmetros como a carga do colóide, a concentração de sal, a valência dos íons ou o tipo de solvente pode afetar drasticamente o efeito das correlações entre as diferentes componentes, podendo até mesmo levar a comportamentos qualitativamente distintos. Como consequência, o cálculo da equação de estado em uma região vasta de parâmetros passa a ser extremamente dependente do particular modelo utilizado, bem como do caminho adotado para o cálculo das funções termodinâmicas. Além disso, simulações de Monte Carlo e Dinâmica Molecular são, devido aos problemas técnicos citados acima, extremamente difíceis de serem implementados em uma região extensa de parâmetros, enquanto que são poucos os resultados experimentais para funções termodinâmicas.

1.8 Estratégia de trabalho

Nosso objetivo nesse trabalho é estudar os efeitos das correlações no cálculo das funções termodinâmicas em suspensões coloidais na presença de íons monovalentes. Mais precisamente, estudaremos a influência da adição de sal na pressão e na compressibilidade osmótica do sistema. Embora a teoria de campo médio seja suficiente para descrever sistemas coloidais com íons monovalentes, mostraremos como dois modelos clássicos baseados na teoria de Poisson-Boltzmann – o modelo de Jellium Renormalizado e o modelo de cela – produzem resultados distintos para as funções termodinâmicas a medida em que a concentração de sal no sistema aumenta. Além disso, veremos que o modelo de Jellium Renormalizado nesses casos prediz resultados inconsistentes para a compressibilidade osmótica, a qual difere totalmente quando calculada mediante aplicação do teorema do contato ou via teoria das flutuações de KB no modelo de uma componente. Como visto acima, o cálculo preciso da compressibilidade osmótica nesse caso é de fundamental importância, pois permite determinar o perfil de sedimentação desses sistemas. A fim de averiguar os efeitos das correlações nesses casos, utilizaremos técnicas que permitem ir além de campo médio, como equações integrais no modelo primitivo (na região de parâmetros onde há convergência) e teoria de funcionais de densidade. Os resultados obtidos, tanto para as interações efetivas como para as funções termodinâmicas serão, sempre que possível, comparadas com simulações de Monte Carlo.

O presente trabalho é dividido da seguinte forma. No capítulo 2, estudaremos algumas das formas de obtenção da equação de estado, em particular aquelas aplicadas diretamente em nosso estudo. Embora o enfoque seja geral, ênfase será dada para o caso de sistemas assimétricos com portadores de carga. No capítulo 3, será realizada uma sucinta revisão dos dois modelos de renormalização aplicados nesse trabalho: o modelo de Jellium renormalizado e a prescrição de Alexander para o modelo de cela. Uma breve descrição da teoria das equações integrais, e em particular sua aplicação para sistemas coloidais carregados será abordada no capítulo 4, juntamente com uma revisão da teoria de funcio-

nais de densidade. Resultados serão apresentados e discutidos no capítulo 5. Finalmente, conclusões e perspectivas para novos estudos serão delineados no capítulo 6.

Capítulo 2

O cálculo da equação de estado

2.1 Introdução

Uma das questões mais fundamentais da mecânica estatística se refere a maneira pela qual propriedades termodinâmicas (macroscópicas) de um sistema microscópico podem ser inferidas com base nas interações presentes nesse sistema. Formalmente, a conexão entre essas grandezas é realizada no limite termodinâmico, e requer o cálculo do traço sobre todos os microestados acessíveis, sujeitos a determinados vínculos externos (e. g., a função de partição). Com exceção de alguns raros casos, o cálculo exato desse traço não pode ser realizado na prática, fazendo-se necessário o emprego de outras abordagens para o cálculo das propriedades termodinâmicas. Uma alternativa é o uso de aproximações, tais como teorias de perturbação, as quais permitem truncar as integrais envolvidas no cálculo da função de partição até certa ordem. Métodos variacionais e expansões em densidade são também largamente utilizados para o cálculo da energia livre [3]. Uma segunda estratégia baseia-se na adoção de métodos alternativos, que permitam determinar a equação de estado sem contudo recorrer ao cálculo explícito da função de partição. Exemplos comuns são as simulações de Monte Carlo e Dinâmica Computacional [14], os quais permitem estimar funções termodinâmicas de uma larga classe de sistemas de forma quase exata.

No caso de sistemas fluidos, existem uma série de métodos que possibilitam encontrar funções termodinâmicas com base no cálculo das chamadas *funções de distribuição* e *funções de correlação*. O significado físico dessas grandezas é muito simples: a função de distribuição $\rho_i(\mathbf{r})$ representa a probabilidade de encontrar uma partícula da componente i na posição \mathbf{r} , enquanto que a função de correlação $g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ é proporcional à probabilidade de encontrar uma partícula de componente j em \mathbf{r}' , dado que existe uma partícula de componente i em \mathbf{r} . Por outro lado, um conjunto de ferramentas da teoria de líquidos pode ser usado para determinar essas funções, levando assim ao cálculo da equação de estado para esses sistemas.

Como mencionado na introdução, o cálculo preciso das funções termodinâmicas em

sistemas coloidais é fundamental para estudar a estabilidade desses sistemas. A presença de correlações eletrostáticas entre as componentes fortemente assimétricas, aliada aos vínculos naturais do sistema, bem como à variedade de parâmetros que controlam as interações, podem fazer com que as propriedades termodinâmicas dependam do particular método adotado. Assim, é necessário saber de que forma as diferentes correlações podem ser levadas em conta em cada caso. Com base nisso, faremos agora uma descrição detalhada dos métodos que utilizaremos para o cálculo da equação de estado nesse trabalho: o método de virial, o teorema do contato e a teoria de flutuações de Kirkwood-Buff.

2.2 Pressão de virial

Consideremos um sistema de N partículas clássicas interagindo por meio de um Hamiltoniano \mathcal{H} da forma:

$$\mathcal{H}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\}) = U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + K(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N), \quad (2.1)$$

onde $\{\mathbf{r}\}$ e $\{\mathbf{p}\}$ representam o conjunto de posição e momentum das partículas, $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ é o potencial de interação, o qual descreve as interações entre as partículas bem como a possível interação com um potencial externo, e $K(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ é o termo de energia cinética:

$$K(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m_i}, \quad (2.2)$$

sendo m_i a massa da partícula i . A pressão P do sistema pode ser obtida através da relação termodinâmica usual:

$$\beta P = - \left(\frac{\partial \beta F}{\partial V} \right)_{N,T}, \quad (2.3)$$

onde $\beta = (k_B T)^{-1}$, sendo k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura, e $\beta F = -\log(Q_N)$ a energia livre do sistema, cuja função de partição é dada por $Q_N = Tr(e^{-\beta \mathcal{H}})$. Uma vez que a dependência da energia livre no volume se origina apenas das integrais de configuração (sobre as coordenadas das partículas) que definem a função de partição, podemos reescrever essa relação na forma:

$$\beta P = \left(\frac{\partial \log(\mathcal{Z}_N)}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}_N}{\partial V} \right)_{N,T}, \quad (2.4)$$

onde \mathcal{Z}_N é a função de partição de configuração, definida como:

$$\mathcal{Z}_N = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \exp(-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)), \quad (2.5)$$

onde as integrais são realizadas sobre o volume V no qual o sistema está confinado. Assim, a dependência de \mathcal{Z}_N em V é até aqui definida unicamente pelos limites de integração nas integrais acima.

Assumiremos agora, por simplicidade, que o sistema se encontra confinado em um cubo de aresta L . É importante observar que essa hipótese não representa nenhuma perda de generalidade, uma vez que no limite termodinâmico a pressão do sistema é uma função apenas de seu volume, e não deve portanto depender de sua particular geometria. Mediante a mudança de variáveis $\tilde{\mathbf{r}}_i = \mathbf{r}_i/L = V^{-1/3}\mathbf{r}_i$, os limites de integração tornam-se independentes do volume do sistema. Como consequência, a dependência em V é agora implicitamente contida no integrando da Eq. 2.5, visto que $\tilde{\mathbf{r}}_i = \tilde{\mathbf{r}}_i(V)$. Com isso, podemos reescrever a Eq. 2.4 como:

$$\beta P = \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \frac{\partial}{\partial V} \left(V^N \int d\tilde{\mathbf{r}}_1 \dots d\tilde{\mathbf{r}}_N \exp(-\beta U(\tilde{\mathbf{r}}_1, \dots, \tilde{\mathbf{r}}_N)) \right). \quad (2.6)$$

Uma vez que os limites da integral independem agora de V , podemos aplicar a derivada diretamente no integrando. Definindo o operador $\nabla_i \equiv \partial/\partial\tilde{\mathbf{r}}_i$, podemos escrever:

$$\frac{\partial}{\partial V} \exp(-\beta U(\{\tilde{\mathbf{r}}\})) = -\frac{\beta}{3V} \exp(-\beta U(\{\tilde{\mathbf{r}}\})) \sum_{i=1}^N \tilde{\mathbf{r}}_i \cdot \nabla_i U(\{\tilde{\mathbf{r}}\}), \quad (2.7)$$

Essa relação resulta do fato de que todas as componentes do vetor $\tilde{\mathbf{r}}_i$ dependem de V . Deste modo podemos escrever a pressão no sistema como:

$$\beta P = \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \int V^N d\tilde{\mathbf{r}}_1 \dots d\tilde{\mathbf{r}}_N \exp(-\beta U(\tilde{\mathbf{r}}_1, \dots, \tilde{\mathbf{r}}_N)) \left(\rho - \frac{\beta}{3V} \sum_{i=1}^N \tilde{\mathbf{r}}_i \cdot \nabla_i U(\{\tilde{\mathbf{r}}\}) \right), \quad (2.8)$$

onde $\rho = N/V$ é a densidade média. Reescrevendo agora as integrais acima em termos das variáveis originais $\mathbf{r}_i = V^{1/3}\tilde{\mathbf{r}}_i$, obtemos:

$$\beta P = \rho + \frac{\beta}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle, \quad (2.9)$$

onde $\mathbf{F}_i = -\nabla_i U(\{\mathbf{r}\})$ é a força resultante sobre a i -ésima partícula do sistema, e o símbolo $\langle \rangle$ denota uma média de ensemble. Essa relação define a chamada *pressão de virial*. O primeiro termo do lado direito dessa equação representa a pressão de gás ideal, ao passo que o segundo termo se refere à contribuição da pressão resultante das interações entre as partículas, também chamada *pressão de excesso*.

2.2.1 Pressão de virial para um potencial de pares

Consideremos agora o caso em que as partículas interagem apenas por meio de um potencial de pares aditivo. Assim, o potencial U pode ser escrito na forma:

$$\beta U(\{\mathbf{r}\}) = \sum_{i<j} \beta u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (2.10)$$

Nesse caso, a pressão de excesso P^{ex} na Eq. 2.9 pode ser escrita na forma:

$$\beta P^{ex} = -\frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i,j}^N \mathbf{r}_i \cdot \nabla_i \beta u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right\rangle = -\frac{1}{6V} \left\langle \sum_{i,j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \nabla_{ij} \beta u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right\rangle, \quad (2.11)$$

onde $\mathbf{r}_{ij} \equiv \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ e $\nabla_{ij} \equiv \partial/\partial \mathbf{r}_{ij}$. A segunda igualdade da relação acima segue da simetria frente a troca de índices, juntamente com a aplicação da terceira lei de Newton, $\nabla_j u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = -\nabla_i u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$. O valor esperado nessa relação pode ser escrito de forma simples em termos da função de distribuição de pares. Para isso, definimos os operadores densidade $\hat{\rho}(\mathbf{r})$:

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (2.12)$$

onde \mathbf{r}_i é a posição da i -ésima partícula em uma dada configuração *fixa* $\{\mathbf{r}\}$. A função de distribuição $\rho(\mathbf{r})$ é definida como o valor médio dessa grandeza:

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle. \quad (2.13)$$

Essa função pode ser facilmente interpretada como sendo a probabilidade de encontrar uma partícula na coordenada \mathbf{r} . Para um sistema homogêneo, na ausência de campo externo, a função de distribuição é constante $\rho(\mathbf{r}) = \rho$, pois a probabilidade de encontrar uma partícula em qualquer posição do espaço é a mesma. De forma análoga, a função de distribuição de pares $\rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ representa a probabilidade de encontrar simultaneamente duas partículas quaisquer nas posições \mathbf{r}_i e \mathbf{r}_j , e é definida pela relação:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle - \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.14)$$

Usando essas definições, podemos reescrever o somatório em 2.11 na forma:

$$\left\langle \sum_{ij} \mathbf{r}_{ij} \cdot \nabla_{ij} u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right\rangle = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \nabla u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') - \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (2.15)$$

onde o último termo tem o papel de suprimir a contribuição $i = j$ em $\hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}')$. Utilizando agora a definição da função de distribuição de pares, Eq. 2.14, podemos usar a relação acima para reescrever a pressão de virial como:

$$\beta P = \rho - \frac{1}{6V} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \nabla u(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (2.16)$$

Uma expressão equivalente pode ser obtida escrevendo-se a pressão de virial em termos da chamada *função de correlação de pares* $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, definida como:

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}. \quad (2.17)$$

Como o nome sugere, a função de correlação contém informação acerca de quanto correlacionadas são as partículas do sistema, podendo ser interpretada como a probabilidade de encontrar uma partícula na posição \mathbf{r} , dado que existe uma partícula na posição \mathbf{r}' . Na situação mais comum em que o potencial de interação tem a forma central, $u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = u(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$, a função de correlação depende apenas da diferença $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, e representa uma medida da probabilidade de encontrar duas partículas separadas por essa distância. Além disso, na ausência de potencial externo a distribuição é uniforme, de modo que $\rho(\mathbf{r}) = \rho = N/V$. Neste caso, a primeira integral na Eq. 2.16 pode então ser realizada trivialmente, e a pressão de virial pode (no limite termodinâmico) ser escrita na forma:

$$\beta P = \rho - \frac{2\pi\rho^2}{3} \int_0^\infty r^3 dr \frac{du(r)}{dr} g(r). \quad (2.18)$$

Assim, uma vez conhecidos o potencial de pares central e a função de correlação em um fluido homogêneo de N partículas idênticas, a expressão acima permite calcular de forma exata sua equação de estado. O problema de estudar o comportamento termodinâmico do sistema se resume então no cálculo da função de correlação $g(r)$ para um dado potencial de interação. Como veremos, no entanto, esse cálculo não é simples, e envolve em geral uma série de aproximações.

Uma vez que a função $g(r)$ é por definição não negativa, a Eq. 2.18 permite concluir que as componentes repulsivas do potencial de pares tendem a aumentar a pressão, ao passo que as componentes atrativas atuam no sentido de reduzir a pressão total. Isso acontece porque as forças repulsivas tendem a afastar as partículas umas das outras, aumentando o número de colisões dessas partículas com as paredes que confinam o sistema.

2.2.2 Pressão de virial para um sistema multi-componente

Embora a Eq. 2.9 para a pressão de virial tenha validade geral, a Eq. 2.18 é restrita a um sistema de uma componente, uma vez que todas as partículas interagem através do mesmo potencial $u(r)$. Para o caso mais geral de um sistema de m componentes, tanto o potencial de interação quanto as funções de distribuição dependem das particulares componentes envolvidas. O operador densidade da i -ésima componente é uma extensão natural da Eq. 2.12:

$$\hat{\rho}_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_i} \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (2.19)$$

onde a soma agora se restringe às N_i partículas da componente i . Da mesma forma, a função de distribuição $\rho_i(\mathbf{r})$ é definida como o valor médio de $\hat{\rho}_i(\mathbf{r})$, ao passo que a função de distribuição de pares entre partículas de componentes i e j nas posições \mathbf{r} e \mathbf{r}' , respectivamente, é uma extensão natural da Eq. 2.14:

$$\rho_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \hat{\rho}_i(\mathbf{r}) \hat{\rho}_j(\mathbf{r}') \rangle - \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{ij} \rho_i(\mathbf{r}). \quad (2.20)$$

De maneira similar, a função de correlação $g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ é definida como $g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') / \rho_i(\mathbf{r})\rho_j(\mathbf{r}')$. A generalização da Eq. 2.18 para o sistema de m componentes é dada por:

$$\beta P = \rho - \frac{2\pi}{3} \sum_{ij} \rho_i \rho_j \int_0^\infty r^3 dr \frac{du_{ij}(r)}{dr} g_{ij}(r), \quad (2.21)$$

onde $\rho_i = N_i/V$ é a concentração média da componente i , $\rho \equiv \sum_{i=1}^m \rho_i$ é a concentração total de partículas, e $u_{ij}(r)$ é o potencial (supostamente central) entre partículas de componentes i e j separadas por uma distância r .

2.2.3 Pressão de virial para um potencial efetivo

Como vimos na introdução, torna-se muitas vezes conveniente integrar os graus de liberdade de certa classe de componentes do sistema, descrevendo o sistema através de interações efetivas no modelo de uma componente. É preciso ter cautela, no entanto, ao aplicar diretamente a Eq. 2.18 para o cálculo da equação de estado no modelo de uma componente. Isso porque o potencial efetivo resultante do procedimento de *coarse graining* passa a apresentar uma dependência explícita no estado termodinâmico, $u_{eff}(r) = u_{eff}(r; V, T)$. É necessário levar isso em conta ao realizar a derivação na Eq. 2.6, visto que agora a dependência de \mathcal{Z}_N em V não se dá apenas através de $\tilde{\mathbf{r}}$. Com isso, podemos reescrever a Eq. 2.9 como:

$$\beta P = \rho - \frac{\beta}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{eff} \right\rangle - \left\langle \sum_{i<j} \left(\frac{\partial \beta u_{eff}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; V)}{\partial V} \right)_{N,T} \right\rangle, \quad (2.22)$$

onde \mathbf{F}^{eff} e $u_{eff}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ representam a força e o potencial de pares efetivos, respectivamente. Essa última quantidade pode também ser escrita em termos da função de correlação no modelo de uma componente:

$$\sum_{i<j} u^{eff}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' (\hat{\rho}(\mathbf{r})\hat{\rho}(\mathbf{r}') - \hat{\rho}(\mathbf{r})\delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}')), \quad (2.23)$$

onde novamente a presença do termo contendo a função delta de Dirac tem a finalidade de compensar a contribuição $i = j$ no somatório. Usando agora as definições 2.14 e 2.17, podemos reescrever a relação acima como:

$$\sum_{i<j} u^{eff}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') u(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (2.24)$$

Assumindo agora um potencial efetivo central, e considerando $\rho(\mathbf{r}) = \rho$ (ausência de campo externo), a pressão de virial Eq. 2.18 no modelo de uma componente pode ser escrita na forma:

$$\beta P = \rho + \frac{2\pi\rho^2}{3} \int_0^\infty dr r^2 g(r) \left[\beta u_{eff}(r; V) - 3V \left(\frac{\partial \beta u_{eff}(r)}{\partial V} \right)_{N,T} \right]. \quad (2.25)$$

A contribuição do potencial efetivo à equação de estado varia de acordo com a forma específica com a qual ele depende da concentração de partículas. No caso em que essa dependência é fraca, $\partial u_{eff}/\partial V \approx 0$, a relação acima recai na Eq. 2.18. De forma geral, o potencial efetivo depende de forma não trivial na concentração de partículas, de modo que a não inclusão do último termo dessa expressão pode fazer com a equação de estado no modelo de uma componente seja bastante diferente daquela do modelo original, Eq. 2.21.

2.2.4 O teorema de virial

Veremos agora como a pressão de virial dada pela Eq. 2.9 está intimamente relacionada ao teorema de virial da mecânica clássica. Para isso, reescrevemos a média de ensemble nessa equação como uma média temporal:

$$\left\langle \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \sum_i \frac{m}{\tau} \int_0^\tau dt \mathbf{r}_i \cdot \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2}. \quad (2.26)$$

Realizando uma integração por partes na expressão acima, obtemos:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \sum_i \frac{m}{\tau} \int_0^\tau dt \mathbf{r}_i \cdot \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{\tau} \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{p}_i \Big|_0^\tau - \frac{1}{\tau} \sum_i \int_0^\tau m \left| \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right|^2 dt \right), \quad (2.27)$$

onde \mathbf{p}_i é o momentum da i -ésima partícula e, por simplicidade, assumimos um fluido de uma componente de massa m . O primeiro termo do lado direito da relação acima representa o momento angular total do sistema em relação à origem. Uma vez que essa é uma quantidade limitada para todo t , esse termo se anula no limite $\tau \rightarrow \infty$. O segundo termo por sua vez pode ser identificado como $2\langle K \rangle$, onde K é a energia cinética do sistema, Eq. 2.2. Usando o teorema da equipartição de energia, podemos reescrever a Eq. 2.26 como:

$$\left\langle \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle = 3Nk_B T. \quad (2.28)$$

Por outro lado, a força total \mathbf{F}_i representa a força resultante total, a qual pode ser dividida entre forças internas e as forças exercidas pelas paredes que confinam o sistema. Essas últimas se relacionam de forma simples à pressão exercida pelo sistema, de modo que $\langle d\mathbf{F}^W(\mathbf{r}) \rangle = -P d\hat{\mathbf{n}}$, onde $\hat{\mathbf{n}}$ é o vetor unitário normal à parede na posição \mathbf{r} . Dessa forma, podemos escrever:

$$\left\langle \sum_i \mathbf{F}_i^W \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle = -P \oint \mathbf{r} \cdot d\mathbf{A} = -P \int d\mathbf{r} (\nabla \cdot \mathbf{r}) = -3PV, \quad (2.29)$$

onde $d\mathbf{A} = dA\hat{\mathbf{n}}$, sendo dA o elemento de superfície na parede rígida. A última igualdade dessa relação segue da aplicação do teorema da divergência. Juntando esse resultando com a Eq. 2.28, obtemos:

$$\beta P = \rho + \frac{\beta}{3V} \left\langle \sum_i \mathbf{F}_i^{in} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle, \quad (2.30)$$

onde \mathbf{F}_i^{in} são as forças *internas*. Obviamente, essa formulação é equivalente à Eq. 2.9, porém evidencia de maneira mais clara o fato de que as forças exercidas pelas paredes, as quais incluem as forças de confinamento, não devem ser levadas em conta no cálculo da pressão de virial.

2.3 O teorema do valor de contato

Quando as partículas de um sistema confinado colidem com as paredes que delimitam esse sistema, ocorre uma constante transferência de momentum dessas partículas nas paredes. Essa transferência de momentum é contrabalançada pela força exercida pelas paredes rígidas às partículas, sendo essas as forças responsáveis pelo confinamento do sistema. O valor médio do módulo da força produzida pelas paredes, por unidade de área, define a pressão exercida sobre o sistema. O *teorema do valor de contato* permite estabelecer relações simples entre essa pressão e as concentrações médias de partículas na região de contato com as paredes [20, 5, 16, 18].

Embora seja possível formular o teorema com base apenas no cálculo da energia livre do sistema, vamos aqui considerar um caso mais simples, no qual os principais resultados do teorema podem ser extraídos de argumentos intuitivos de equilíbrio de forças. Para isso, consideramos um fluido de m componentes confinado em uma região de comprimento L entre duas paredes infinitas, conforme ilustra a fig.1. Pela simetria do problema, as inomogeneidades estão presentes apenas na direção x transversal às paredes. Assim, definindo $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r})$ como a distribuição total de partículas, podemos escrever $\rho(\mathbf{r}) = \rho(x)$. Uma vez que a força exercida pelas paredes rígidas impedem a penetração de partículas nas regiões $x < 0$ e $x > L$, podemos escrever os potenciais produzidos pelas paredes na forma semelhante a um potencial de caroço duro:

$$\Phi_0^W = \begin{cases} \infty, & (x \leq 0) \\ 0, & (x > 0), \end{cases} \quad (2.31)$$

onde Φ_0^W é o potencial referente à parede em $x = 0$. Analogamente, podemos escrever o potencial exercido pela parede em $x = L$ na forma:

$$\Phi_L^W = \begin{cases} \infty, & (x \geq L) \\ 0, & (x < L). \end{cases} \quad (2.32)$$

A pressão no sistema pode ser calculada determinando-se o módulo da força média por unidade de área resultante dessas interações sobre todo o sistema, a qual pode ser escrita na forma:

$$\beta P = \int_0^L dx \rho(x) \frac{d\beta\Phi^W(x)}{dx}. \quad (2.33)$$

Por simetria, a força média exercida pelas paredes em $x = 0$ e $x = L$ têm mesmo módulo. Assim, qualquer um dos dois potenciais, Eqs. 2.31 e 2.32, pode ser utilizado para o

cálculo da pressão. A fim de calcular a derivada na expressão acima, definimos a função $Y_0(x) = \exp(-\beta\Phi_0^W(x)) = \Theta(x)$, onde $\Theta(x)$ denota a função de Heaviside. Desse modo, podemos escrever:

$$\frac{d\Phi^W}{dx} = e^{\beta\Phi_0^W(x)} \left(\frac{dY_0}{dx} \right) = e^{\beta\Phi_0^W(x)} \delta(x), \quad (2.34)$$

onde $\delta(x)$ é a função delta de Dirac, e a função $\exp(\beta\Phi_0^W(x))$ é igual a 1 no interior do sistema. Substituindo agora esse resultado na Eq. 2.33, encontramos:

$$\beta P = \int_0^L dx \rho(x) e^{\beta\Phi_0^W(x)} \delta(x) = \lim_{x \rightarrow 0^+} \rho(x) e^{\beta\Phi_0^W(x)} = \rho(0). \quad (2.35)$$

Da mesma forma, usando o potencial Φ_L^W para o cálculo da pressão, obtemos:

$$\beta P = \rho(L). \quad (2.36)$$

Assim, concluímos que a equação de estado em um sistema confinado por paredes rígidas pode ser obtida, na ausência de campo externo, calculando-se a concentração total média de partículas nas paredes que confinam o sistema. Além disso, a pressão no sistema é escrita de forma análoga à pressão de gás ideal, onde a concentração média de cada componente (ou densidade no *bulk*) é substituída pela densidade no contato. É preciso ressaltar que nenhuma hipótese foi feita acerca da forma específica do potencial de interação, de modo que as Eqs. 2.35 e 2.36 têm caráter geral para um sistema de partículas confinadas na ausência de forças externas.

Embora a equação de estado obtida pelo teorema de contato tenha uma forma similar à equação de gás ideal, é preciso ter em mente que a concentração de partículas nas paredes é em geral muito diferente da concentração no *bulk*. Isso ocorre devido às fortes correlações existentes próximo às fronteiras dos sistemas, as quais geram uma deflexão das partículas quando essas se aproximam das paredes. O fato das correlações se tornarem mais importantes nessas regiões ocorre devido à forte assimetria espacial – a distribuição de partículas ao redor de uma dada partícula localizada próxima às paredes do sistema é extremamente inhomogênea. O tamanho da região de deflexão por sua vez depende do alcance das correlações, e portanto do tipo de interações envolvidas. Assim, embora a equação de estado dada pela Eq. 2.36 tenha uma estrutura simples, essa simplicidade aparente é apenas formal, visto o cálculo da densidade de contato envolve efeitos de correlações em um meio inhomogêneo. Embora a equação de virial, Eq. 2.21 tenha uma forma mais complexa, é importante observar que seu cálculo envolve apenas funções de correlação no *bulk*.

2.3.1 Equilíbrio de forças: o caso de uma parede carregada

Quando a interação das partículas com as paredes rígidas é descrita apenas por potenciais de confinamento do tipo 2.31 e 2.32, argumentos de simetria permitem estabelecer que

a densidade no contato das paredes é a mesma, $\rho(0) = \rho(L)$. Obviamente, essa simetria é quebrada quando a interação com as paredes é distinta, e o cálculo da pressão através do teorema do contato deve ser devidamente adaptado a esse caso. A fim de estudar esse problema, consideremos agora o caso específico de um sistema formado de íons pontuais de carga $z_i q$, (onde q é a carga do próton), confinados por paredes nas posições $x = 0$ e $x = L$. Supomos ainda que a parede em $x = 0$ é negativamente carregada, com carga superficial líquida $-\sigma q$. Desse modo, as partículas do sistema interagem com essa parede não apenas por meio do potencial de confinamento Φ_0^W , mas também através de um potencial eletrostático $\Phi_i^{el} = -4\pi z_i \sigma \lambda_B x$, onde $\lambda_B \equiv \beta q^2 / \epsilon$ é o chamado comprimento de Bjerrum, sendo ϵ a permissividade do solvente e z_i a valência da componente i . A condição de neutralidade global de carga nesse sistema se traduz na forma:

$$-\sigma + \sum_i \int_0^L dx \rho_i(x) z_i = 0. \quad (2.37)$$

Esse sistema é de particular importância no estudo de sistemas carregados assimétricos, e vem sendo usado como modelo básico para estudar os efeitos da chamada *electric double layer* – a região de um eletrólito na vizinhança de uma superfície fortemente carregada – onde fenômenos como condensação iônica podem ser facilmente observados. Em particular, a estrutura da região próxima à superfície de um macroíon esférico carregado (onde efeitos de curvatura podem ser desprezados) pode ser descrita de forma suficientemente satisfatória através desse modelo [5].

A pressão no sistema pode ser determinada usando-se a Eq. 2.33 para a força média por unidade de área produzida pela parede em $x = 0$:

$$\beta P = \sum_i \int_0^L dx \rho_i(x) \left(\frac{d\beta\Phi_0^W}{dx} + \frac{d\Phi_i^{el}}{dx} \right). \quad (2.38)$$

O primeiro termo do lado direito dessa expressão representa a contribuição do potencial de confinamento que, como vimos, pode ser escrita como a densidade média total no contato, $\rho(0) = \sum_i \rho_i(0)$. O segundo termo pode ser trabalhado de forma trivial:

$$\sum_i \int_0^L dx \rho_i(x) \frac{d\Phi_i^{el}}{dx} = -4\pi\sigma\lambda_B \sum_i \int_0^L dx \rho_i(x) z_i = -4\pi\lambda_B\sigma^2, \quad (2.39)$$

onde a condição de neutralidade de carga, Eq 2.37 foi utilizada. Vemos assim que a pressão pode agora ser relacionada não apenas com a concentração de partículas no contato, mas também com a carga superficial associada à parede carregada:

$$\beta P = \rho(0) - 4\pi\lambda_B\sigma^2 \quad (2.40)$$

Embora essa relação tenha sido primeiramente deduzida no contexto da equação de campo médio de Poisson-Boltzmann [18], ela apresenta caráter geral, e resulta do fato fisicamente simples de que a força eletrostática exercida pela parede é contrabalançada pelas

forças de confinamento, resultantes das colisões das partículas com as paredes. Podemos ver isso de forma mais clara analisando a componente x (direção das inhomogeneidades) da força média total exercida sobre as partículas do sistema:

$$\langle F_x \rangle = \sum_{i=1}^m \int_0^L dx \rho_i(x) F_x(x) = - \sum_{i=1}^m \int_0^L dx \rho_i \frac{dw_i(x)}{dx}, \quad (2.41)$$

onde w_i é o chamado *potencial de força média* da componente i , definido pela relação $\langle \mathbf{F}_i(\mathbf{r}) \rangle = -\nabla w_i(\mathbf{r})$, onde $\mathbf{F}_i(\mathbf{r})$ é a força média resultante em uma partícula de componente i na posição \mathbf{r} . É importante observar que esse potencial não contém as contribuições das forças de confinamento exercidas pelas paredes. Nesse caso, pode ser facilmente mostrado que o potencial de força média se relaciona de forma simples com a função de distribuição [9]:

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \rho_i \exp(-\beta w_i(\mathbf{r})), \quad (2.42)$$

onde ρ_i é a concentração média das partículas de componente i . Substituindo essa relação em 2.41, obtemos:

$$\langle F_x \rangle = k_B T \sum_{i=1}^m \int_0^L dx \rho_i(x) \frac{d}{dx} (\log(\rho_i(x))) \quad (2.43)$$

Portanto:

$$\langle \beta F_x \rangle = \sum_{i=1}^m \int_0^L dx \frac{d\rho_i(x)}{dx} = \rho(L) - \rho(0). \quad (2.44)$$

Assim, a força média total na direção da inhomogeneidade é igual a diferença entre as densidade de contato. No caso de paredes não carregadas, essa força média é descrita apenas pelas interações mútuas entre as partículas, e deve portanto ser nula, de modo que $\rho(0) = \rho(L)$. No caso em questão de uma parede carregada, a força total pode ainda ser obtida calculando-se a força média em cada ponto x , dada por:

$$\frac{d\beta w_i(x)}{dx} = \frac{d\beta \Phi_i^{el}(x)}{dx} + \sum_{j=1}^m \int d\mathbf{r}' \rho_j(x') g_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \frac{d\beta u_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{dx}, \quad (2.45)$$

onde $\beta u_{ij}(r) = z_i z_j \lambda_B / r$ o potencial de interação (coulombiano) entre duas partículas separadas pela distância r . A função de correlação $g_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ pode também ser escrita na forma $g_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = h_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + 1$, onde $h_{ij}(r)$ é a chamada *função de correlação total*, a qual é responsável pelas flutuações de densidade do sistema. Com isso, podemos reescrever a equação acima na forma:

$$\frac{d\beta w_i(x)}{dx} = z_i \frac{d\beta q\psi(x)}{dx} + \sum_{j=1}^m \int d\mathbf{r}' \rho_j(x') h_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \frac{d\beta u_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{dx}, \quad (2.46)$$

onde $\psi(x)$ é o *potencial eletrostático médio* no sistema. Na presente geometria, o potencial médio pode ser escrito na forma:

$$\beta q\psi(x) = 2\pi \lambda_B \sigma x + \sum_{j=1}^m \int d\mathbf{r}' \rho_j(x') \frac{\lambda_B z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.47)$$

O primeiro termo dessa relação representa o potencial eletrostático produzido pela parede carregada, ao passo que o segundo termo descreve o potencial eletrostático médio produzido pelas interações entre as partículas.

O segundo termo da Eq. 2.46 descreve a contribuição ao potencial de força média devido às flutuações. Na ausência de correlações, $h_{ij}(r) = 0$, essa equação recai na aproximação de campo médio $w_i(\mathbf{r}) = z_i q \psi(\mathbf{r})$, a qual identifica o potencial de força média com o potencial eletrostático médio do sistema. Denotando por dw_i^{fl}/dx o segundo termo da Eq. 2.46, e usando a simetria do presente caso, podemos escrever esse termo de flutuação na forma:

$$\frac{dw_i^{fl}(x)}{dx} = \sum_{j=1}^m \int_0^L dx' \rho_j(x') \int_0^\infty (2\pi R dR) h_{ij}(S) \frac{du_{ij}(S)}{dx}, \quad (2.48)$$

onde $S \equiv |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = \sqrt{(x - x')^2 + R^2}$, e R representa a coordenada radial do plano perpendicular ao eixo x . Usando as relações $RdR = SdS$ e $du_{ij}(S)/dx = (|x - x'|/S) du_{ij}/dS$, podemos reescrever a última integral dessa expressão em termos da variável S . Com isso, obtemos:

$$\frac{dw_i^{fl}(x)}{dx} = \sum_{j=1}^m \int_0^L dx' |x - x'| \rho_j(x') G_{ij}(|x - x'|), \quad (2.49)$$

onde

$$G_{ij}(|x - x'|) = 2\pi \int_{|x-x'|}^\infty h_{ij}(S) \frac{du_{ij}(S)}{dS} dS. \quad (2.50)$$

Substituindo esse resultado na Eq. 2.46, resulta:

$$\frac{d\beta w_i(x)}{dx} = z_i \frac{d\beta q \psi(x)}{dx} + \sum_{j=1}^m \int_0^L dx' |x - x'| \rho_j(x') G_{ij}(|x - x'|). \quad (2.51)$$

Assim, a força média total na direção x pode ser obtida usando esse resultando na Eq. 2.42:

$$\langle F_x \rangle = \sum_{i=1}^m \int_0^L dx \rho_i(x) z_i \frac{d}{dx} \beta q \psi(x) + \sum_{i,j=1}^m \int_0^L dx \rho_i(x) \int_0^L dx' |x - x'| \rho_j(x') G_{ij}(|x - x'|). \quad (2.52)$$

Para L finito, o segundo termo dessa expressão se anula, devido à simetria das integrais frente à troca $x \rightarrow x'$. Fisicamente, isso é uma consequência da Terceira Lei de Newton, uma vez que esse termo representa o somatório das forças médias devidas às interações internas entre as partículas, as quais se cancelam aos pares. O primeiro termo pode ser reescrito na forma:

$$\int_0^L dx \sum_{i=1}^m z_i \rho_i(x) \frac{d\beta q \psi(x)}{dx} = \frac{-1}{4\pi \lambda_B} \int_0^L dx \frac{d^2 \psi}{dx^2} \frac{d\psi}{dx} = \frac{-1}{8\pi \lambda_B} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 \Big|_0^L. \quad (2.53)$$

Na primeira igualdade da relação acima usamos a equação de Poisson, $\beta q \nabla^2 \psi = -4\pi \lambda_B \sum_i z_i \rho_i$. O último termo envolve o módulo quadrado da componente do campo elétrico

normal às paredes. Aplicando a lei de Gauss, juntamente com a condição de eletroneutralidade, segue que $E(L) = 0$, ao passo que o campo elétrico em $x = 0$ é proporcional à densidade superficial de carga da parede carregada, $E(0) = 4\pi\lambda_B\sigma$. Substituindo esse resultado em (2.52), obtemos a força média total por unidade de área perpendicular ao eixo x :

$$\langle \beta F_x \rangle = \frac{1}{8\pi\lambda_B} |E(0)|^2 = 2\pi\lambda_B\sigma^2. \quad (2.54)$$

Comparando essa expressão com a Eq. 2.44, recaímos na seguinte condição para as concentrações de contato:

$$\rho(L) - \rho(0) = 2\pi\lambda_B\sigma^2. \quad (2.55)$$

Vemos assim que essa condição expressa o balanço de forças no sistema: a força elétrica produzida pela parede carregada em um sistema com portadores de carga deve ser contrabalançada pelas forças de confinamento promovidas pelas paredes. Em sua formulação mais geral, a condição de balanço de forças em sistemas com carga segue da igualdade entre o tensor de stress de pressão com o chamado *tensor de stress de Maxwell*, responsável pelas contribuições eletrostáticas.

2.3.2 Balanço de forças em um sistema aberto

Até aqui, a formulação do teorema de contato envolve a presença de uma parede física em $x = L$, responsável pelo confinamento das partículas. Veremos agora como o teorema deve ser reformulado para o caso de um sistema aberto, onde $L \rightarrow \infty$. Nesse caso, o segundo termo da Eq. 2.52 não necessariamente se anula, e esse limite deve ser considerado explicitamente [53]. Para isso, rescrevemos esse termo na forma:

$$I_{ij}^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow \infty} \int_0^{x_1} dx \rho_i(x) \int_{x_1}^\infty dx' \rho_j(x') |x - x'| G_{ij}(|x - x'|), \quad (2.56)$$

com $G_{ij}(|x - x'|)$ dada pela Eq. 2.50. Fisicamente, essa integral representa a força por unidade de área exercida pelas partículas de componente j em $x \geq x_1$ sobre as partículas de componente i localizadas em $0 \leq x < x_1$.

Como podemos ver pela Eq. 2.50, a função $G_{ij}(|x - x'|)$ decai rapidamente para zero, uma vez que o integrando em (2.50) é formado pelas funções de curto alcance $h_{ij}(S)$ e $u'_{ij}(S)$. Assim, apenas os valores de x' tais que $x' \sim x$ contribuem de forma não trivial para a integral acima. Além disso, para $x' > x_1 \gg 1$, a concentração $\rho_j(x')$ pode ser substituída por seu valor no *bulk*, ρ_j – o mesmo portanto ocorrendo para $\rho_i(x)$. Com isso, podemos reescrever a relação acima na forma:

$$I_{ij}^\infty = 2\pi\rho_i\rho_j \lim_{x_1 \rightarrow \infty} \int_0^{x_1} dx \int_{x_1}^\infty dx' (x' - x) G_{ij}(|x - x'|). \quad (2.57)$$

Realizando agora a mudança de variáveis $t = x' - x$, podemos reescrever essa relação como:

$$I_{ij}^\infty = \rho_i\rho_j \lim_{x_1 \rightarrow \infty} \int_0^{x_1} dx \int_{x_1-x}^\infty t G_{ij}(t) dt. \quad (2.58)$$

Através de uma integração por partes na variável t , obtemos a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} I_{ij}^\infty &= \rho_i \rho_j \lim_{x_1 \rightarrow \infty} \int_0^{x_1} dx \left(\frac{1}{2} t^2 G_{ij}(t) \Big|_{x_1-x}^\infty - \frac{1}{2} \int_{x_1-x}^\infty t^2 \frac{d}{dt} G_{ij}(t) dt \right) \\ &= -\frac{\rho_i \rho_j}{2} \lim_{x_1 \rightarrow \infty} \int_0^{x_1} dx \left((x_1 - x)^2 G_{ij}(x_1 - x) + \int_{x_1-x}^\infty t^2 \frac{dG_{ij}(t)}{dt} dt \right), \end{aligned} \quad (2.59)$$

onde usamos o fato de que o limite superior no primeiro termo da segunda igualdade se anula. Efetuando agora a troca de variáveis $r = x - x_1$ na primeira integral, obtemos:

$$I_{ij}^\infty = -\frac{\rho_i \rho_j}{2} \lim_{x_1 \rightarrow \infty} \int_0^{x_1} dr \left(r^2 G_{ij}(r) + \int_r^\infty t^2 \frac{dG_{ij}(t)}{dt} dt \right). \quad (2.60)$$

O próximo passo agora consiste em realizar uma segunda integração por partes, desta vez na variável r . Após reagrupar alguns termos, encontramos:

$$I_{ij}^\infty = -\frac{\rho_i \rho_j}{2} \lim_{x_1 \rightarrow \infty} \left(\left[\frac{r^3}{3} G_{ij} \right]_0^{x_1} - \int_0^{x_1} dr \frac{2r^3}{3} \frac{dG_{ij}}{dr} + \left[r \int_r^\infty t^2 \frac{dG_{ij}}{dt} dt \right]_0^{x_1} \right). \quad (2.61)$$

Notamos agora que a derivada nos segundo e terceiro termos do lado direito dessa igualdade podem ser facilmente obtidas através da Eq. 2.50:

$$\frac{dG_{ij}(x)}{dx} = -2\pi h_{ij}(x) \frac{d\beta u_{ij}}{dx}. \quad (2.62)$$

Com isso, a Eq. 2.61 pode ser reescrita, após tomar os limites de integração apropriados, na forma:

$$I_{ij}^\infty = \frac{2\pi \rho_i \rho_j}{3} \lim_{x_1 \rightarrow \infty} \left(\int_0^{x_1} dr r^3 h_{ij}(r) \frac{d\beta u_{ij}(r)}{dr} + \int_{x_1}^\infty dr (x_1^3 - x_1 r^2) h_{ij}(r) \frac{d\beta u_{ij}(r)}{dr} \right). \quad (2.63)$$

Finalmente, podemos agora tomar o limite $x_1 \rightarrow \infty$ sem indefinições. Claramente, a segunda integral do lado direito dessa expressão se anula nesse limite, resultando portanto:

$$I_{ij}^\infty = \frac{2\pi \rho_i \rho_j}{3} \int_0^\infty dr r^3 h_{ij}(r) \frac{d\beta u_{ij}(r)}{dr}. \quad (2.64)$$

Substituindo agora esse resultado na Eq. 2.52, e usando ainda as Eqs. (2.53) e (2.54) obtemos a força média por unidade de área na direção transversal à parede carregada, no limite em que $L \rightarrow \infty$:

$$\langle \beta F_x \rangle = \frac{1}{8\pi \lambda_B} |E(0)|^2 + \frac{2\pi}{3} \sum_{ij} \rho_i \rho_j \int_0^\infty dr r^3 h_{ij}(r) \frac{d\beta u_{ij}(r)}{dr}. \quad (2.65)$$

Por outro lado, segue a relação (2.44) pode ser reescrita no limite $L \rightarrow \infty$ na forma $\langle \beta F_x \rangle = \rho - \rho(0)$, onde $\rho \equiv \sum_i \rho_i$ é a concentração total no *bulk*. Combinando esse

resultado com a expressão obtida acima, podemos escrever a relação de balanço de forças nesse limite como:

$$\rho(0) + \frac{1}{8\pi\lambda_B}|E(0)|^2 = \rho - \frac{2\pi}{3} \sum_{ij} \rho_i \rho_j \int_0^\infty dr r^3 g_{ij}(r) \frac{d\beta u_{ij}(r)}{dr}. \quad (2.66)$$

No segundo termo do lado direito dessa expressão, substituímos a função $h_{ij}(r)$ por $g_{ij}(r) = h_{ij}(r) + 1$, o que se justifica pelo fato de que $d\beta u_{ij}/dr = -z_i z_j \lambda_B / r^2$, aliado à condição de neutralidade de carga, $\sum_i \rho_i z_i = 0$. Comparando o lado direito dessa relação com a Eq. 2.21, vemos que essa quantidade representa a pressão do eletrólito no *bulk*. Assim, a relação de balanço de forças no limite de um sistema aberto estabelece que a força por unidade de área exercida pela parede carregada é contrabalançada pela pressão no *bulk*. Mais ainda, uma vez que o termo do lado esquerdo dessa relação representa a pressão total no sistema, vemos que o balanço de forças no limite $L \rightarrow \infty$ equivale à condição de que a pressão no sistema é igual à pressão no eletrólito do *bulk*, P_{bulk} [53]. Concluimos daí que a pressão em um sistema de íons carregados na presença de uma parede carregada pode ser obtido calculando-se a pressão correspondente ao eletrólito no *bulk*:

$$\beta P = \beta P_{bulk}, \quad (L \rightarrow \infty) \quad (2.67)$$

Como veremos mais adiante, esse resultado é particularmente útil no caso de teorias de campo médio (ou ainda em aproximações locais), as quais são incapazes de reproduzir a deflexão sofrida pelas partículas na vizinhança das paredes. Nesse caso, a relação $P = P_{bulk}$ pode ser utilizada para corrigir a ausência de correlações, uma vez conhecidas as concentrações no *bulk*.

2.4 A teoria de flutuações de Kirkwood-Buff

Outra alternativa para o cálculo da equação de estado em sistemas multi-componentes é o uso da chamada teoria de Kirkwood-Buff [50], a qual permite expressar funções resposta termodinâmicas (tais como coeficientes osmóticos e compressibilidades) em termos de integrais das funções de correlação. Uma vez que essas integrais são diretamente relacionadas às flutuações no número de partículas, a teoria é também chamada *teoria de flutuações*. Diferentemente das teorias descritas nas seções anteriores, a teoria de flutuações de Kirkwood-Buff (KB) é formulada essencialmente com base no formalismo grande-canônico, uma vez que envolve o cálculo de flutuações no número de partículas. Nosso foco aqui será em utilizar a teoria para obter as compressibilidades osmóticas, as quais apresentam papel fundamental tanto no cálculo da equação de estado, quanto no estudo da estabilidade de suspensões coloidais carregadas.

Consideremos um sistema homogêneo de m componentes interagindo por meio de um dado potencial (não necessariamente de pares aditivo). Inicialmente, consideramos que

todas as componentes são tratadas da mesma forma, sendo descritas por meio de uma função de partição grande canônica, na qual o sistema pode trocar partículas com um reservatório. O estado de equilíbrio do sistema é então descrito pelo equilíbrio osmótico através de uma membrana que permite o fluxo de partículas entre sistema e reservatório, e equivale à igualdade dos potenciais químicos no sistema e no reservatório. O número médio de partículas $\langle N_i \rangle$ da componente i é dada por:

$$\langle N_i \rangle = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i} \right)_{\mu'_i, V, T}, \quad (2.68)$$

onde μ_i é o potencial químico dessa componente, e $\Omega = -k_B T \log \Theta = -PV$ é o potencial grande-canônico, sendo Θ a função de partição grande-canônica. O símbolo μ'_i indica que a derivação é tomada mantendo-se constantes os potenciais químicos das demais componentes. A função grande-partição Θ tem a forma:

$$\Theta(T, V, \{\mu_j\}) = \sum_{\{N_i\}} \prod_i e^{\beta \mu_i N_i} \int d\mathbf{r}_{\mathbf{N}_i} d\mathbf{p}_{\mathbf{N}_i} \exp(-\beta \mathcal{H}), \quad (2.69)$$

onde \mathcal{H} é o Hamiltoniano do sistema, dado pela Eq. 2.1, e o somatório se estende sobre todas as configurações do número de partículas $\{N_i\}$. As flutuações no número de partículas são obtidas nesse formalismo como segundas derivadas de Θ em relação aos potenciais químicos. De fato, derivando a Eq. 2.68 em relação a μ_j , obtemos:

$$\frac{\partial N_i}{\partial \mu_j} = \frac{\partial}{\partial \mu_j} \left(\frac{k_B T}{\Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial \mu_i} \right) = \beta (\langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle) \equiv \beta \langle \delta N_{ij} \rangle. \quad (2.70)$$

O lado direito dessa expressão pode ser facilmente relacionado às funções de distribuição através do operador $\hat{\rho}_i(\mathbf{r})$ definido em (2.19):

$$\langle \delta N_{ij} \rangle = \left\langle \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \hat{\rho}_i(\mathbf{r}) \hat{\rho}_j(\mathbf{r}') \right\rangle - \left\langle \int d\mathbf{r} \hat{\rho}_i(\mathbf{r}) \right\rangle \left\langle \int d\mathbf{r} \hat{\rho}_j(\mathbf{r}') \right\rangle. \quad (2.71)$$

Usando o fato de que os valores médios podem ser tomados no interior das integrais, bem como a definição da função de distribuição de pares, Eq. 2.20, podemos reescrever a igualdade acima na forma:

$$\langle \delta N_{ij} \rangle = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' (\rho_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \rho_i(\mathbf{r}) \rho_j(\mathbf{r}')) + N_i \delta_{ij}. \quad (2.72)$$

A função de distribuição por sua vez se conecta com a função de correlação de pares $g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ através da relação $\rho_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho_i(\mathbf{r}) \rho_j(\mathbf{r}') g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Com isso, podemos reescrever a relação acima em termos de funções de correlação:

$$\langle \delta N_{ij} \rangle = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho_i(\mathbf{r}) \rho_j(\mathbf{r}') h_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + N_i \delta_{ij}, \quad (2.73)$$

onde $h_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1$ é a função de correlação total. Para o sistema homogêneo em consideração, a função de distribuição é igual à concentração de partículas do *bulk*, $\rho_i(\mathbf{r}) = \rho_i = N_i/V$. Nesse caso, as Eqs. (2.70) e (2.73) resultam na relação:

$$\left(\frac{\partial \rho_i}{\partial \mu_j}\right)_{\mu'_j, T, V} = \beta \rho_i \left(\delta_{ij} + \rho_j \int d\mathbf{r} h_{ij}(\mathbf{r})\right). \quad (2.74)$$

Essa é a relação básica da teoria de flutuações [50, 3]. A derivada do lado esquerdo pode ser obtida para encontrar funções termodinâmicas que se originam de derivadas de segunda ordem da função de grande partição, ao passo que o lado direito dessa expressão se origina das correlações microscópicas. Por outro lado, essa quantidade pode também ser escrita em termos do chamado *fator de estrutura* $S_{ij}(\mathbf{k})$, o qual pode ser medido em laboratório por meio de técnicas de espalhamento, e é proporcional à transformada de Fourier da função de correlação total:

$$S_{ij}(\mathbf{k}) = \left(\delta_{ij} + \sqrt{\rho_i \rho_j} \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} h_{ij}(\mathbf{r})\right) \equiv (\delta_{ij} + \sqrt{\rho_i \rho_j} \hat{h}_{ij}(\mathbf{k})). \quad (2.75)$$

Por ser proporcional à transformada de Fourier do valor médio dos operadores densidades $\hat{\rho}_i(\mathbf{r})\hat{\rho}_j(\mathbf{r}')$, o fator de estrutura pode ser escrito em termos do valor médio da superposição de ondas planas resultantes do processo de espalhamento. Em termos dessa grandeza, a Eq. 2.74 assume a forma:

$$\left(\frac{\partial \rho_i}{\partial \mu_j}\right)_{\mu'_j, V, T} = \sqrt{\rho_i \rho_j} \beta S_{ij}(0), \quad (2.76)$$

onde $S_{ij}(0)$ representa o limite de comprimento de onda infinito $\mathbf{k} \rightarrow 0$.

A partir da relação (2.74), podemos determinar a compressibilidade isotérmica total χ_T do sistema de m componentes, definida pela relação:

$$\chi_T = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{\{N_j\}, T}. \quad (2.77)$$

O inverso dessa grandeza pode ser escrita na forma:

$$\chi_T^{-1} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{\{N_j\}, V, T} = \sum_{i=1}^m \rho_i \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_i}\right)_{\rho'_i, T} \quad (2.78)$$

Para escrever essa quantidade em termos de flutuações, partimos da relação de Gibbs-Duhem para esse sistema:

$$dP = -s dT + \sum_{i=1}^m \rho_i d\mu_i, \quad (2.79)$$

onde $s \equiv S/V$ é a entropia por unidade de volume. Derivando ambos os lados dessa igualdade em relação a variável ρ_j (mantendo T constante), encontramos:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho_j}\right)_{\rho'_j, T} = \sum_{i=1}^m \rho_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \rho_j}\right)_{\rho'_j, T}. \quad (2.80)$$

Substituindo agora esse resultado na Eq. 2.78, podemos reescrever o inverso da compressibilidade como:

$$\chi_T^{-1} = \sum_{ij} \rho_i \rho_j \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \rho_j} \right)_{\rho'_j, T}. \quad (2.81)$$

O lado direito dessa relação pode ser facilmente escrito em termos das flutuações através das Eqs. (2.74) e (2.76). Para isso, definimos a matriz \mathbf{B} de elementos $B_{ij} = (\partial \rho_i / \partial \mu_j) = \sqrt{\rho_i \rho_j} S_{ij}(0)$. Vemos assim que as derivadas que aparecem no lado direito da relação acima são elementos da matriz inversa de \mathbf{B} . Em termos dos elementos dessa matriz, a Eq. 2.78 pode então ser reescrita como:

$$\beta \chi_T^{-1} = -V \left(\frac{\partial \beta P}{\partial V} \right)_{\{N_j\}, T} = \beta \sum_{ij} \rho_i \rho_j (\mathbf{B}^{-1})_{ij} = \beta \sum_{ij} \rho_i \rho_j \frac{|B|_{ij}}{|B|}, \quad (2.82)$$

onde $|B|$ é (a menos do fator $-1^{(i+j)}$) o determinante da matriz dos cofatores, resultante da exclusão da i -ésima linha e j -ésima coluna da matriz original, e $|B|_{ij}$ é o determinante de \mathbf{B} . Uma forma mais simples de escrever a relação acima é em termos da chamada *função de correlação direta* $c_{ij}(\mathbf{r})$. Essas funções são relacionadas às funções de correlação total por meio da chamada equação de Ornstein-Zernike (OZ). Para o sistema homogêneo de m componentes, essa equação tem a forma:

$$h_{ij}(\mathbf{r}) = c_{ij}(\mathbf{r}) + \sum_{l=1}^m \rho_l \int d\mathbf{r}' h_{il}(\mathbf{r}') c_{lj}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (2.83)$$

Muitas vezes, a equação de OZ é utilizada para definir a função de correlação direta. Na prática, a solução dessa equação requer uma segunda relação entre as funções de correlação total e direta, a qual é chamada *relação de clausura*. No capítulo 4, discutiremos com mais detalhes as técnicas de solução dessas equações. A equação de OZ assume uma forma mais simples quando escrita no espaço recíproco, uma vez que a convolução é diagonalizada. Definimos a transformada de Fourier das funções de correlação da seguinte forma:

$$\hat{f}_{ij}(\mathbf{k}) = \sqrt{\rho_i \rho_j} \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f_{ij}(\mathbf{r}), \quad (2.84)$$

onde f representa as funções de correlação total ou direta. A partir dessa definição, a equação de OZ pode ser escrita na seguinte forma matricial:

$$\mathbf{H} = \mathbf{C} + \mathbf{C}\mathbf{H}, \quad (2.85)$$

onde os elementos das matrizes \mathbf{H} e \mathbf{C} são dados por $\hat{h}_{ij}(\mathbf{k})$ e $\hat{c}_{ij}(\mathbf{k})$, respectivamente. Segue dessa relação que o fator de estrutura pode ser escrito na forma matricial como $\mathbf{S}(0) = \mathbf{1} + \mathbf{H}(0) = (\mathbf{1} - \mathbf{C}(0))^{-1}$, onde $\mathbf{1}$ é a matriz identidade. Definindo ainda a matriz \mathbf{R} de elementos $\mathbf{R}_{ij} = \sqrt{\rho_i} \delta_{ij}$, podemos relacionar os elementos das matrizes pela seguinte expressão:

$$\mathbf{B} = \mathbf{R}\mathbf{S}(0)\mathbf{R} = \mathbf{R}(\mathbf{1} - \mathbf{C}(0))^{-1}\mathbf{R}. \quad (2.86)$$

Invertendo agora a relação acima, e notando que $\mathbf{R}_{ij}^{-1} = \delta_{ij}/\sqrt{\rho_i}$, podemos agora escrever explicitamente os elementos da matriz \mathbf{B}^{-1} em (2.82) em termos das funções de correlação direta:

$$\mathbf{B}_{ij}^{-1} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \rho_j} \right)_{\rho'_j, T} = \frac{1}{\sqrt{\rho_i \rho_j}} (\delta_{ij} - \hat{c}_{ij}(0)). \quad (2.87)$$

Da mesma forma, podemos reescrever o inverso da compressibilidade em termos dessas funções como:

$$\beta \chi_T^{-1} = -V \left(\frac{\partial \beta P}{\partial V} \right) = \sum_{i=1}^m \rho_i + \sum_{i,j} \sqrt{\rho_i \rho_j} \hat{c}_{ij}(0). \quad (2.88)$$

O primeiro termo do lado direito dessa expressão é a contribuição de gás ideal, $\beta P = \sum_i \rho_i$, ao passo que o segundo termo representa os efeitos das correlações entre as diversas componentes. Uma vez conhecidas essas correlações, a expressão acima permite determinar a compressibilidade isotérmica total, a partir da qual a equação de estado pode ser calculada.

2.4.1 Flutuações no modelo de uma componente

No caso de sistemas fortemente assimétricos, a descrição natural do sistema se dá através do chamado ensemble semi-grande canônico, no qual as componentes de menor tamanho são explicitamente integradas no ensemble grande-canônico, ao passo que as demais componentes mantêm fixos seus números de partículas. Nesse caso, o sistema é separado de seu reservatório por meio de uma membrana semi-permeável, a qual permite apenas o fluxo das componentes de pequena escala, impedindo o fluxo das demais. No contexto do formalismo semi-grande canônico, a função resposta relevante é a chamada *compressibilidade osmótica*, definida pela relação:

$$\chi_{osm} = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{\{\mu_\alpha\}, \rho'_j, T}, \quad (2.89)$$

onde $\{\mu_\alpha\}$ representa o subconjunto dos potenciais químicos das componentes grande-canônicas, os quais são as variáveis naturais nessa descrição. Da mesma forma, a quantidade termodinâmica mais acessível é nesse caso a chamada pressão osmótica Π , definida como a diferença de pressão entre sistema e reservatório, $\Pi = P - P_{res}$.

Para o modelo de uma componente, é natural assumir que apenas uma componente mantém fixo seu número de partículas, podendo as demais componentes trocar partículas com o reservatório. Essas componentes de menor dimensão são então explicitamente integradas na função de partição semi-grande canônica, resultando em interações efetivas para a componente restante. Nesse caso, o inverso da compressibilidade em (2.78) assume uma forma particularmente simples:

$$\beta \chi_T^{-1} = \rho \left(\frac{\partial \beta P}{\partial \rho} \right)_{\mu_j, T} = \rho^2 \left(\frac{\partial \beta \mu}{\partial \rho} \right)_{\mu_j, T}, \quad (2.90)$$

onde ρ e μ se referem à concentração e ao potencial químico da componente canônica, respectivamente, sendo μ_j os potenciais químicos das demais componentes. Do mesmo modo, as Eqs 2.82 e 2.87 no modelo de uma componente são escritas em termos apenas das funções de correlação dessa componente:

$$\beta\chi_T^{-1} = \frac{\rho}{S(0)} = \rho(1 - \hat{c}(0)). \quad (2.91)$$

Vemos assim que a compressibilidade osmótica (e portanto a equação de estado) no modelo de uma componente pode ser determinada apenas com base nas funções de correlação dessa componente. Dessa forma, as propriedades estruturais (representadas pela função de correlação de pares) da componente mesoscópica são suficientes para determinar o comportamento termodinâmico do sistema global. É preciso ter em mente, no entanto, que as demais componentes contribuem – ainda que implicitamente – no cálculo da função de correlação do modelo de uma componente. De fato, todas as correlações presentes no sistema devem estar vinculadas por meio da equação de OZ, Eq. 2.83.

2.4.2 Teoria das flutuações em sistemas carregados

Em sua formulação original, a teoria de KB se limita a descrever sistemas na ausência de vínculos. Quando as concentrações de partículas de componentes distintas são vinculadas de alguma forma (via coeficientes estequiométricos, por exemplo), as flutuações no número de partículas deixam de ser independentes, e a teoria de KB deve ser reformulada para se adequar à essa situação.

No caso de sistemas carregados, o vínculo na concentração de componentes se dá por meio da condição de eletroneutralidade global, a qual é necessária para que o limite termodinâmico seja estabelecido de forma apropriada. Como resultado, não é possível alterar arbitrariamente o número de partículas N_i de uma dada componente de forma independente das demais, visto que a condição $\sum_i \rho_i z_i = 0$ deve ser satisfeita durante qualquer processo termodinâmico. Uma consequência disso é que as derivadas no lado direito da Eq. 2.80 perdem se significado: não é possível alterar a concentração de partículas da componente j mantendo as demais concentrações constantes [41]. Do ponto de vista matemático, isso se traduz na indefinição da inversa da matriz \mathbf{B} na Eq. 2.82. Para estudar mais detalhadamente essa inconsistência, consideremos outros vínculos que resultam diretamente da condição de eletroneutralidade em sistemas carregados: as regras de soma de Stillinger-Lovett [54].

As regras de soma de Stillinger-Lovett, também conhecidas como *condições de momento de Stillinger-Lovett*, relacionam de forma exata os momentos das funções de correlação no espaço recíproco. Por se tratar de relações exatas, essas condições são muitas vezes empregadas para testar a validade de cálculos aproximados. Para o sistema de m componentes

com carga, as condições de primeiro e segundo momento têm o seguinte formato:

$$z_i + \sum_{j=1}^m \sqrt{\frac{\rho_j}{\rho_i}} z_j \hat{h}_{ij}(0) = \sum_{j=1}^m \int d\mathbf{r} \rho_j z_j h_{ij}(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.92)$$

$$1 - 2\pi\lambda_B \sum_{ij} \sqrt{\rho_i \rho_j} z_i z_j \hat{h}_{ij}^{(2)} = 1 - \frac{2\pi\lambda_B}{3} \sum_{ij} \int d\mathbf{r} \rho_i \rho_j z_i z_j r^2 h_{ij}(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.93)$$

onde $\hat{h}_{ij}^2 \equiv \frac{d^2 \hat{h}_{ij}}{dk^2} \Big|_{k=0}$ é o segundo momento da expansão de \hat{h}_{ij} em potências de k . Embora a segunda relação não tenha uma interpretação física direta, a primeira condição de momento pode ser interpretada como uma condição de eletroneutralidade *local*: a carga total da nuvem iônica que blinda um determinado íon de carga $z_i q$ deve compensar exatamente a carga desse íon.

A primeira condição de momento implica na relação matricial $\mathbf{B} \cdot \mathbf{z} = 0$, onde \mathbf{z} é o vetor de componentes z_i , $i = 1, \dots, m$. Isso implica que os determinantes na Eq. 2.82 se anulam, causando uma indeterminação no cálculo da compressibilidade. De forma semelhante, o cálculo da matriz \mathbf{B}^{-1} por meio da Eq. 2.87 também resulta em dificuldades. Isso porque a função de correlação apresenta um comportamento assintótico da forma $c_{ij}(r) \sim -\beta u_{ij}(r)$, onde $u_{ij}(r)$ é o potencial de pares. No caso de sistemas carregados, isso implica que $c_{ij}(r)$ se comporta assintoticamente como $c_{ij}(r) \sim -\lambda_B z_i z_j / r$. Como resultado, as integrais que definem as funções $\hat{c}_{ij}(0)$ são divergentes, uma característica comum do potencial coulombiano.

Embora cálculo da compressibilidade via Eq. 2.82 apresente indeterminações, é ainda possível determinar essa grandeza recorrendo-se a outros métodos que eliminam essa indeterminação, permitindo o cálculo da compressibilidade sem inconsistências. Uma maneira simples e direta de se obter a compressibilidade total é utilizando a Eq. 2.88. Apesar das funções $\hat{c}_{ij}(0)$ no lado direito dessa expressão apresentarem divergências, podemos eliminar facilmente essas divergências recorrendo à condição de neutralidade de carga. Para isso, escrevemos as funções $c_{ij}(r)$ na forma:

$$c_{ij}(r) = c_{ij}^0(r) - z_i z_j \frac{\lambda_B}{r}. \quad (2.94)$$

Uma vez que $c_{ij}(r) \sim -\lambda_B z_i z_j / r$ para valores grandes de r , a função $c_{ij}^0(r)$ decai rapidamente para zero, de forma que as funções $\hat{c}_{ij}^0(0)$ são bem definidas. No espaço recíproco, a relação acima pode ser reescrita na forma:

$$\hat{c}_{ij}(k) = \hat{c}_{ij}^0(k) + 4\pi \sqrt{\rho_i \rho_j} z_i z_j \frac{\lambda_B}{k^2}. \quad (2.95)$$

Embora o segundo termo do lado direito dessa igualdade seja divergente no limite $k \rightarrow 0$, a condição de neutralidade de carga garante que $\sum_{ij} \rho_i \rho_j z_i z_j = 0$, de forma que esse termo se anula quando aplicado na Eq. 2.88. Dessa forma, podemos reescrever a

compressibilidade total para um sistema carregado como:

$$\beta\chi_T^{-1} = \sum_{i=1}^m \rho_i + \sum_{i,j} \sqrt{\rho_i \rho_j} \hat{c}_{ij}^0(0). \quad (2.96)$$

É importante observar que, embora a compressibilidade total descrita pela Eq. 2.82 apresente indeterminações, o mesmo não ocorre no cálculo das compressibilidades *osmóticas*. Isso ocorre porque o cálculo da compressibilidade osmótica em (2.89) envolve apenas o subespaço da matriz \mathbf{B} referente às componentes grande-canônicas.

Outra forma de eliminar divergências no cálculo de funções termodinâmicas em sistemas carregados via flutuações consiste em estender a definição da matriz \mathbf{B} em (2.82) para valores arbitrários de k [43]. As indeterminações são então eliminadas tomando-se o limite $k \rightarrow 0$ explicitamente, usando para isso as condições de momento (2.92) e (2.93). Em particular, esse procedimento pode ser realizado para o caso de um sistema carregado de duas componentes, o qual pode representar uma suspensão coloidal na ausência de sal adicionado (colóides+contraíons). Nesse caso, a condição de neutralidade faz com que o sistema seja essencialmente de uma componente, uma vez que o número de contraíons é determinado pela concentração de colóides. Dessa forma, a quantidade de relevância termodinâmica é a compressibilidade total. Eliminando as indeterminações no limite $k \rightarrow 0$, podemos escrever o inverso da compressibilidade (2.82) para esse sistema na forma [43]:

$$\beta\chi_T^{-1} = \frac{\rho}{S_{cc}(0)} = \rho(1 - \hat{c}_{cc}(0)), \quad (2.97)$$

onde S_{cc} e \hat{c}_{cc} são o fator de estrutura e função de correlação direta colóide-colóide. Vemos assim que o cálculo da compressibilidade *total* em uma suspensão coloidal na ausência de sal é análogo ao cálculo da compressibilidade *osmótica* no caso de sal adicionado, Eq. 2.91, e é determinada *apenas* pela função de correlação colóide-colóide.

Capítulo 3

Modelos de Campo Médio

3.1 Introdução

Vimos no capítulo anterior como a equação de estado de um fluido carregado pode ser obtida uma vez conhecidas as funções de correlação e funções de distribuição adequadas. Por outro lado, uma variedade de técnicas podem ser empregados para o cálculo dessas funções, tais como teoria de funcionais de densidade, equações integrais ou simulações computacionais. Embora essas teorias possibilitem encontrar funções de correlação com suficiente precisão, levando em conta as diferentes correlações de forma adequada, o emprego dessas teorias ao caso de suspensões coloidais carregadas apresenta algumas dificuldades. A causa fundamental tal dessas dificuldades é a forte assimetria em carga e tamanho entre os colóides e os microíons presentes na suspensão. Uma alternativa simples e eficiente é o uso de teorias de campo médio, as quais se baseiam na equação de Poisson-Boltzmann (PB). Embora essas teorias desprezem efeitos de correlações entre os microíons, elas permitem levar em conta de forma simples as fortes correlações não lineares existentes entre colóides e microíons. Esses efeitos não lineares são extremamente relevantes nesses sistemas, sendo eles os responsáveis pelo fenômeno da condensação iônica nas superfícies dos colóides, resultando na renormalização da carga coloidal. Por se tratar de uma teoria computacionalmente acessível, a teoria de Poisson-Boltzmann vem sendo largamente empregada no estudo de fenômenos da camada dupla – eletrólitos na vizinhança de uma superfície carregada [7, 5]. O sucesso da teoria se deve exatamente ao fato dela descrever de forma suficientemente precisa as interações entre colóides e contraíons, as quais são dominantes em sistemas de baixo acoplamento.

A principal limitação da teoria de campo médio é que esta perde sua validade no limite de forte acoplamento, quando as correlações entre os microíons tornam-se relevantes. Isso em geral ocorre na presença de íons multivalentes, quando então a teoria de Poisson-Boltzmann prevê um comportamento qualitativamente distinto do comportamento real observado nesses sistemas [8]. Assim, a teoria é incapaz de descrever fenômenos relevantes

como a *sobrecarga coloidal* – quando o número de contraíons condensados excede a carga estrutural do colóide [8, 7], fazendo com que esse adquira carga líquida oposta à sua carga inicial. Ainda assim, a teoria vem sendo aplicada com sucesso na descrição de suspensões coloidais com microíons monovalentes e concentrações baixas de coíons [7]. A situação ainda não é suficientemente clara, entretanto, no caso de altas concentrações de coíons, ou equivalentemente de altas concentrações de sal do reservatório. Nesse caso, as correlações entre coíons e contraíons – mesmo sendo esses monovalentes – podem levar a desvios da teoria de campo médio. Isso ocorre porque as correlações posicionais entre essas partículas podem se tornar relevantes quando a concentração dessas partículas é alta. Fisicamente, podemos imaginar que a distância média entre os íons diminui nesse limite, levando à um conseqüente aumento da interação média entre os íons. A relativa escassez de simulações no *bulk* para suspensões coloidais no regime de altas concentrações de sal dificulta a avaliação da validade das teorias de campo médio nesse regime.

Além das correlações colóide-íons, modelos baseadas na equação de PB devem ainda levar em conta, ainda que de maneira indireta, as correlações entre colóides. Apresentaremos nesse capítulo duas teorias clássicas que permitem incorporar correlações coloidais na teoria de Poisson-Boltzmann de formas distintas: o modelo de Jellium Renormalizado [55, 56, 57, 58] e o modelo de cela [18, 59]. Nosso objetivo é mostrar como esses modelos podem ser aplicados para calcular de forma simples e direta as funções de distribuição, a equação de estado e a carga efetiva em suspensões coloidais com íons monovalentes. Enquanto o modelo de Jellium Renormalizado assume uma visão típica de estado líquido, na qual as correlações são levadas em conta pela presença de um *background* uniforme, no modelo de cela as correlações são incorporadas assumindo-se que os colóides são dispostos em uma estrutura periódica, típica de estado sólido. Nesse sentido, os dois modelos podem ser considerados como complementares um ao outro. Nesse capítulo, assim como em todo o restante deste trabalho, assumiremos colóides esféricos na presença de íons monovalentes.

3.2 O modelo de Jellium Renormalizado

A idéia básica do modelo de Jellium renormalizado consiste em usar o conceito de condensação iônica para determinar a carga renormalizada de forma auto-consistente. A palavra “Jellium” deriva do inglês *jelly* (gelatina), e foi primeiramente introduzida no contexto de metais líquidos para denominar um fundo uniforme de elétrons. Em suspensões coloidais, o modelo de Jellium foi inicialmente usado no contexto das equações integrais, onde as correlações entre os colóides são então representadas por uma distribuição uniforme [60]. O modelo de Jellium Renormalizado assume que os colóides, juntamente com os íons condensados em suas superfícies, compõem uma entidade única de carga efetiva $-Z_{eff}q$. O próximo passo consiste em considerar que essa entidade se

distribui uniformemente ao redor de um dado colóide de carga não normalizada $-Z_{bare}q$, formando um *background* uniforme de carga $-Z_{eff}q\rho$, onde ρ é a concentração média de colóides na suspensão, conforme ilustrado na Fig. 3.1. A carga efetiva do colóide, a qual é determinada a partir do potencial médio assintótico, deve ser igual à carga Z_{eff} do *background*. Esse procedimento permite então determinar de forma unívoca a carga estrutural do colóide Z_{bare} .

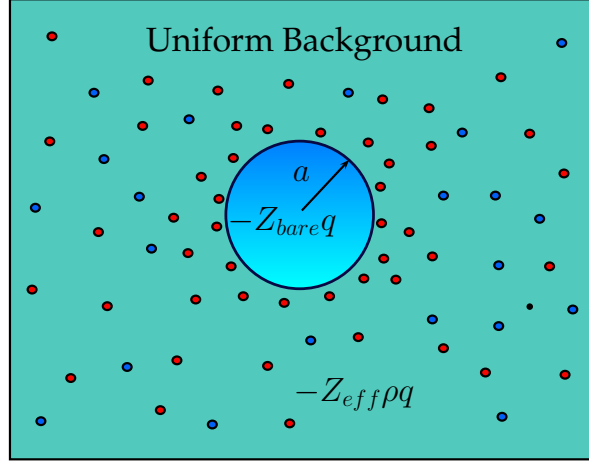


Figura 3.1: Representação esquemática do modelo de Jellium Renormalizado. Um colóide de carga $-Z_{bare}q$ e raio a é introduzido no centro da suspensão, sendo os demais colóides, juntamente com os íons a eles associados, representados por um *background* uniforme de carga $-Z_{eff}\rho$. Microíons não condensados movem-se livremente na suspensão, seguindo a aproximação de campo médio.

Sendo ρ_{\pm} a concentração média de coíons e contraíons *livres* (não pertencentes ao *background*) na suspensão, o modelo assume que distribuição dessas partículas ao redor de um colóide é descrita pela aproximação de campo médio:

$$\rho_{\pm}(r) = \rho_{\pm} e^{\mp\beta q\psi(r)}, \quad (3.1)$$

onde $\psi(r)$ é o potencial eletrostático médio na suspensão. Comparando essa expressão com a Eq. 2.46, vemos que a aproximação de campo médio é equivalente a aproximar o potencial de força média $w_i(r)$ pelo potencial eletrostático médio $z_i q\psi(r)$. A condição de eletroneutralidade para esse sistema se traduz na forma:

$$\rho_+ - \rho_- - Z_{eff}\rho = 0. \quad (3.2)$$

Dados valores para a carga efetiva Z_{eff} , a densidade de colóides ρ e a concentração de coíons ρ_- , a condição de eletroneutralidade permite encontrar a concentração de contraíons $\rho_+ = \rho_- + Z_{eff}\rho$, reduzindo o número de parâmetros livres do sistema. Uma vez que a concentração de coíons provém da dissociação de sal, essa concentração é igual à concentração de sal no sistema.

A distribuição de íons ao redor de um colóide pode ser determinada por meio do cálculo do potencial eletrostático médio na suspensão. Acoplando a Eq. 3.1 para a distribuição

iônica com a equação de Poisson para o potencial eletrostático, resulta na seguinte equação de Poisson-Boltzmann-Jellium (PBJ):

$$\nabla^2 \phi(r) = -4\pi\lambda_B(\rho_+ e^{-\phi(r)} - \rho_- e^{\phi(r)} - Z_{eff}\rho), \quad (3.3)$$

onde $\phi(r) \equiv \beta q\psi(r)$, sendo $\psi(r)$ o potencial eletrostático médio. O último termo do lado direito dessa expressão representa a carga do *background*. Essa equação deve ser suplementada com as seguintes condições de contorno:

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\phi(r)}{dr} \right|_{r=a} &= \frac{Z_{bare}\lambda_B}{a^2} \\ \left. \frac{d\phi(r)}{dr} \right|_{r \rightarrow \infty} &= 0, \end{aligned} \quad (3.4)$$

onde a é o raio do colóide. A primeira condição segue da aplicação da lei de Gauss na superfície coloidal, ao passo que a segunda condição estabelece que o campo elétrico deve se anular para $r \rightarrow \infty$.

Para valores suficientemente grandes de r , o módulo do potencial elétrico em (3.3) é pequeno ¹, $|\phi(r)| \ll 1$, de modo que o comportamento assintótico do potencial pode ser obtido da linearização dessa equação. Usando a condição de eletroneutralidade, Eq. 3.2, encontramos que o potencial assintótico deve obedecer à seguinte equação de Helmholtz:

$$\nabla^2 \phi(r) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi(r)}{dr} \right) = \kappa^2 \phi(r), \quad (3.5)$$

onde $\kappa = \sqrt{4\pi\lambda_B(\rho_+ + \rho_-)} \equiv 1/\xi_D$ é o inverso do comprimento de Debye. A equação acima para o potencial assintótico pode ser facilmente integrada com as condições de contorno (3.4), resultando em um potencial blindado do tipo Yukawa. No entanto, a fim de a solução da (3.5) reproduza corretamente a forma assintótica da Eq. 3.3, é necessário levar em conta os fortes efeitos não lineares existentes próximos à superfície coloidal. Uma vez que esses efeitos são os responsáveis pela renormalização da carga coloidal, eles podem ser devidamente considerados se a equação linear (3.5) for resolvida substituindo-se a carga estrutural Z_{bare} pela carga efetiva Z_{eff} na condição de contorno Eq. 3.4. Com isso, o potencial assintótico da Eq. 3.3 deve apresentar o seguinte formato:

$$\phi_{as}(r) \sim -\frac{Z_{eff}\lambda_B e^{\kappa a}}{(1 + \kappa a)} \frac{e^{-\kappa r}}{r}, \quad r \gg \xi_D. \quad (3.6)$$

Uma vez encontrada a solução numérica da equação não linear (3.3) para dados valores de Z_{bare} , ρ e ρ_- , podemos encontrar a carga efetiva do colóide central comparando sua forma assintótica com a forma linear Eq. 3.6. O problema é que a carga efetiva extraída desse procedimento não corresponde, em geral, à carga efetiva designada ao *background*

¹Na prática, essa condição é satisfeita para valores de r tais que $r \gg \xi_D$, onde ξ_D é o comprimento de Debye que caracteriza o alcance das interações blindadas.

uniforme, Eq. 3.2, de modo que a solução encontrada não é consistente. Assim, duas estratégias podem ser adotadas a fim de se encontrar a solução auto-consistente da equação de PBJ. A primeira delas consiste em integrar numericamente a Eq. 3.3 sujeita às condições de contorno (3.4) para um dado valor da carga de *background* Z_{eff} . Se a carga efetiva encontrada a partir do comportamento assintótico Eq. 3.6 não corresponder à carga designada ao *background*, essa última é modificada, e o processo é iterado por meio de um algoritmo do tipo Picard [61], até que a solução auto-consistente seja atingida. A segunda forma de satisfazer essa condição de auto-consistência consiste em realizar um procedimento inverso: define-se uma carga efetiva *a priori*, e então encontra-se a carga coloidal Z_{bare} correspondente. Para uma dada carga do background Z_{eff} , isso é realizado através de uma modificação das condições de contorno (3.4), as quais agora assumem a forma:

$$\begin{aligned}\phi(R) = \phi_{as}(R) &= -\frac{Z_{eff}\lambda_B e^{\kappa a}}{(1 + \kappa a)} \frac{e^{-\kappa R}}{R} \\ \left. \frac{d\phi(r)}{dr} \right|_{r=R} = \phi'_{as}(R) &= -\frac{(1 + \kappa R)}{R^2} \phi(R),\end{aligned}\tag{3.7}$$

onde R é o limite superior de integração da Eq. 3.3. Para $R \gg \xi_D$, essas condições são suficientes para garantir que a solução assintótica de (3.3) será da forma (3.6), com a carga efetiva Z_{eff} previamente especificada. Dessa forma, a equação (3.3) é integrada do raio R até a superfície coloidal, onde então a carga do colóide é especificada pela Lei de Gauss. Na prática, entretanto, é desejável encontrar a carga efetiva correspondente à uma carga coloidal especificada Z_{bare} . Esse procedimento pode então ser facilmente adaptado acoplando-se um algoritmo de Newton-Raphson que permita encontrar a carga Z_{bare} desejada. Por apresentar uma convergência mais rápida, esse segundo procedimento de solução da equação de PBJ será o realizado ao longo desse trabalho.

A principal vantagem no cálculo de cargas efetivas se baseia na possibilidade de mapear o sistema original (colóides+microíons) em um sistema equivalente composto apenas por colóides interagindo por meio de um potencial efetivo. Por conter grande parte dos efeitos não lineares originados das correlações colóide-íon, espera-se que o cálculo de cargas efetivas justifique a consequente aplicação de teorias lineares, das quais decorre o potencial de DLVO, Eq. 1.1. Muitas vezes essa conexão é estabelecida de forma *ad hoc*, não havendo uma relação clara entre a carga renormalizada e o potencial de DLVO. Isso não ocorre no modelo de Jellium Renormalizado, uma vez que a forma assintótica da qual a carga efetiva é extraída (Eq. 3.6) tem exatamente a forma funcional análoga do potencial (1.1). Assim, o potencial de pares efetivo no modelo de Jellium tem precisamente a forma do potencial de DLVO. Isso permite que o modelo seja utilizado para extrair propriedades estruturais e termodinâmicas no modelo de uma componente.

3.2.1 Equilíbrio osmótico no modelo de Jellium

Na descrição do modelo de Jellium realizada acima, a concentração de coíons ρ_- (e portanto a concentração de sal) *no sistema* foi mantida fixa. Na prática, entretanto, essa quantidade é desconhecida, e deve ser especificada pela condição de equilíbrio com um reservatório de sal. Uma vez que a concentração de sal do reservatório, ρ_s , é a quantidade acessível em laboratório, a concentração de coíons deve ser especificada em termos dessa grandeza. De forma equivalente, podemos imaginar que o sistema interage com um reservatório de sal por meio de uma membrana semi-permeável que controla o fluxo de microíons, impedindo a passagem de partículas coloidais. No equilíbrio, o fluxo de partículas através da membrana é nulo. Nessa condição, dizemos que o sistema encontra-se em *equilíbrio osmótico* com o reservatório [59].

O equilíbrio osmótico em suspensões coloidais deve obedecer à condição de neutralidade de carga. Assim, o equilíbrio osmótico nesses sistemas não ocorre apenas devido à simples difusão de partículas de um meio mais denso à um meio menos denso, mas também ao vínculo de eletroneutralidade que deve ser satisfeito durante a troca de partículas. Esse vínculo produz uma descontinuidade na concentração de íons na interface sistema-reservatório, a qual é evidenciada pela presença de uma diferença de potencial entre sistema e reservatório. Essa diferença de potencial é chamado *potencial de Donnan*, e a condição de equilíbrio osmótico nesses sistemas é conhecida como *equilíbrio de Donnan* [62]. Obviamente, a existência do potencial de Donnan tem papel fundamental no cálculo de propriedades termodinâmicas e eletroquímicas em suspensões coloidais carregadas [7, 59].

Veremos agora como a condição de equilíbrio osmótica surge de forma natural no modelo de Jellium Renormalizado. Devido à condição de neutralidade, a concentração de cátions e ânions no reservatório deve ser a mesma, $\rho_+^R = \rho_-^R = \rho_s$. A condição de equilíbrio exige a igualdade dos potenciais químicos no sistema e reservatório:

$$\beta\mu_{\pm} = \beta\mu_s, \quad (3.8)$$

onde μ_s é o potencial químico no reservatório, e μ_{\pm} são os potenciais químicos no *bulk*. Assumindo um potencial químico típico de gás ideal, essa condição de equilíbrio pode ser reescrita na forma:

$$\log(\Lambda^3 \rho_{\pm}) \pm \beta q \psi_D = \log(\Lambda^3 \rho_s). \quad (3.9)$$

Nessa expressão, $\Lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ é o comprimento de onda térmico de de Broglie, e ψ_D é o potencial de Donnan. Segue daí que as concentrações do *bulk* podem ser escritas como:

$$\rho_{\pm} = \rho_s e^{\mp \phi_D}, \quad (3.10)$$

onde $\phi_D \equiv \beta q \psi_D$. Na ausência de um vínculo de neutralidade global, o potencial químico acima se anularia, e essa relação reproduziria a igualdade das concentrações no sistema

e reservatório. O potencial de Donnan pode ser facilmente eliminado nessas expressões, resultando na relação $\rho_-\rho_+ = \rho_s^2$. Substituindo então essa relação na condição de eletro-neutralidade, Eq. 3.2, podemos escrever as concentrações ρ_{\pm} na forma:

$$\rho_{\pm} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{(Z_{eff}\rho)^2 + (2\rho_s)^2} \pm Z_{eff}\rho \right) \quad (3.11)$$

Além da concentração de sal do reservatório, as concentração de equilíbrio no modelo de Jellium dependem explicitamente da carga efetiva, a qual contém os efeitos não lineares próximos da superfície coloidal. A grande vantagem do modelo de Jellium é que ele permite que essas grandezas sejam calculadas de forma auto-consistente. Podemos ver que as concentrações de microíons são sempre maiores no sistema do que no reservatório, $\rho_{\pm} > \rho_s$.

A condição de equilíbrio expressa acima pode ser usada para calcular de forma simples a pressão no modelo de Jellium. Usando o teorema do contato, Eq. 2.36, concluímos que a pressão nesse modelo pode ser expressa como a concentração iônica na membrana que separa o sistema de seu reservatório. Assim, de acordo com (3.11), a pressão no modelo de Jellium é dada por:

$$\beta P = \rho + \rho_+ + \rho_- = \rho + \sqrt{(Z_{eff}\rho)^2 + (2\rho_s)^2}, \quad (3.12)$$

onde o termo $\beta P = \rho$ representa a contribuição de gás ideal dos colóides, proveniente da presença do *background* uniforme. Embora apresente uma estrutura simples, é importante salientar que a pressão no modelo de Jellium leva em conta efeitos de correlações colóide-íon através da carga efetiva em (3.12). Ainda assim, esse é um resultado essencialmente de campo médio. Primeiro, porque a equação de PB utilizada para obter os perfis de densidade despreza as correlações entre os microíons. Segundo, porque a condição de equilíbrio osmótico que leva às concentração ρ_{\pm} , Eq. 3.9, contém apenas termos de gás ideal e o potencial de Donnan responsável pela neutralidade de carga, desprezando os potenciais químicos de excesso resultante das interações entre os microíons.

Como consequência da diferença de potencial decorrente da descontinuidade de cargas na interface, é produzida uma diferença de pressão na membrana que divide o sistema do reservatório. Decorre daí que a pressão osmótica Π , definida como a diferença de pressão entre sistema e reservatório, é não nula. De fato, a pressão osmótica nesse caso segue diretamente da expressão (3.12):

$$\beta\Pi = \rho + \sqrt{(Z_{eff}\rho)^2 + (2\rho_s)^2} - 2\rho_s = \rho + 2\rho_s \left(\sqrt{1 + \left(\frac{Z_{eff}\rho}{2\rho_s} \right)^2} - 1 \right). \quad (3.13)$$

Podemos interpretar essa diferença de pressão como sendo responsável por manter o balanço de cargas entre sistema e reservatório. Outra quantidade termodinâmica de extrema importância que pode ser facilmente obtida nesse modelo é a compressibilidade osmótica

χ_{osm} . De fato, o inverso dessa quantidade segue diretamente de uma simples diferenciação da Eq. 3.12 com respeito à concentração de colóides:

$$\chi_T^{-1} = \left(\frac{\partial \beta \Pi}{\partial \rho} \right)_{\rho_s, T} = 1 + \frac{Z_{eff} f^2 \rho}{\sqrt{(Z_{eff} \rho)^2 + (2\rho_s)^2}} \left(1 + \frac{d(\log Z_{eff})}{d\rho} \right) \quad (3.14)$$

De forma análoga, a compressibilidade osmótica pode ser também calculada usando-se a Eq.2.91, uma vez que a função de correlação de pares seja determinada no contexto do modelo de uma componente. Como veremos, esse procedimento pode ser facilmente aplicado resolvendo-se a equação de Ornstein-Zernike no modelo de uma componente. Para finalizar, é importante observar que o modelo de Jellium pode ser facilmente estendido para contemplar efeitos de correlações entre colóides pela introdução de *background* não homogêneo [57], efeitos de correlações entre íons trivalentes condensados [58], bem como interações em sistemas coloidais polidispersos.

3.3 O modelo de cela

Devido à dificuldade de se resolver a equação de Poisson-Boltzmann para um sistema de colóides, tornou-se necessário desenvolver métodos simples que permitam descrever propriedades fundamentais de suspensões coloidais apenas considerando-se o potencial ao redor de um colóide. Nesse contexto, o modelo de cela vem sendo aplicado com sucesso na descrição de inúmeras propriedades de sistemas coloidais carregados.

Basicamente, o modelo de cela assume que os colóides se distribuem em uma rede periódica característica de sólido. Uma vez que o potencial eletrostático total deve reproduzir a periodicidade da rede, basta considerarmos o cálculo do potencial em uma célula unitária de Wigner-Seitz, contendo um colóide e seus contraíons, juntamente com possíveis partículas de sal adicionadas. Outra aproximação útil é considerar que a célula de Wigner-Seitz apresenta geometria idêntica à das partículas coloidais. Assim, no caso de partículas esféricas, consideramos um colóide confinado no centro de uma cela esférica de raio R , conforme descreve a Fig. 3.2. Considera-se ainda que as celas possuem carga líquida nula, de modo que não há interação entre celas distintas, e portanto o campo elétrico deve se anular na borda da cela, $E(R) = 0$. O raio R da cela unitária é escolhido de forma tal que a concentração média de colóides na suspensão é igual à concentração média de colóides em cada cela, ou seja, $\rho = 1/V_{cell}$, onde $V_{cell} = 4\pi R^3/3$. Assim, dada a concentração média de colóides ρ , o raio da cela é fixado pela relação $R = (3/4\pi\rho)^{1/3}$.

Para uma suspensão coloidal formada por colóides de carga $-Z_{bare}q$, raio a e concentração ρ , na presença de partículas de sal de contração ρ_- , a condição de eletroneutralidade na cela pode ser expressa na forma:

$$N_+ = N_- - Z_{bare}, \quad (3.15)$$

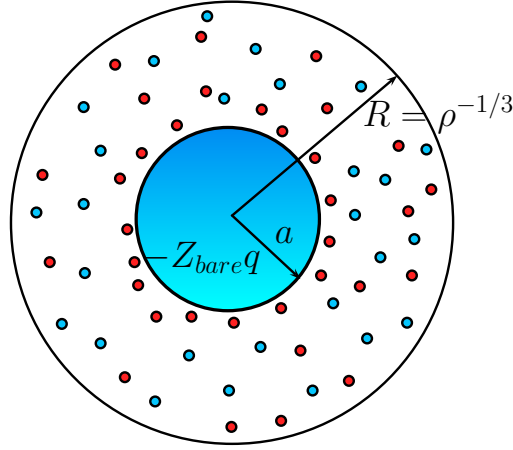


Figura 3.2: Representação esquemática da célula esférica de Wigner-Seitz. Um colóide de carga $-Z_{bare}q$ é introduzido no centro da célula de raio R , ao redor do qual contraíons (esferas vermelhas) e coíons (esferas azuis) se movem livremente. A carga líquida no interior da célula é nula. Devido à simetria da rede periódica, o potencial eletrostático total pode ser descrito por sucessivas réplicas do potencial na célula unitária.

onde $N_{\pm} = 4\pi(R^3 - a^3)\rho_{\pm}/3$ é o número total de partículas no interior da célula. Os perfis de densidade $\rho_{\pm}(r)$ na teoria de campo médio são proporcionais a fatores de Boltzmann:

$$\rho_{\pm}(r) = \tilde{\rho}_{\pm} e^{\mp\phi(r)}, \quad (3.16)$$

onde novamente $\phi(r) \equiv \beta q\psi(r)$. Os coeficientes do fator de Boltzmann $\tilde{\rho}_{\pm}$ não são conhecidos *a priori*, e devem ser determinados pelo número total de íons no interior da célula:

$$\int d\mathbf{x} \rho_{\pm}(r) = 4\pi \int_a^R \rho_{\pm}(r) r^2 dr = N_{\pm}. \quad (3.17)$$

O potencial eletrostático de campo médio $\phi(r) = \beta q\psi(r)$ deve portanto obedecer à seguinte equação:

$$\nabla^2 \phi(r) = -4\pi\lambda_B (\tilde{\rho}_+ e^{-\phi(r)} - \tilde{\rho}_- e^{\phi(r)}), \quad (3.18)$$

a qual deve ser resolvida mediante as seguintes condições de contorno:

$$\left. \frac{d\phi(r)}{dr} \right|_{r=a} = \frac{Z_{bare}\lambda_B}{a^2} \quad (3.19)$$

$$\left. \frac{d\phi(r)}{dr} \right|_{r=R} = 0. \quad (3.20)$$

A primeira condição permite fixar o valor da carga na superfície coloidal, ao passo que a segunda condição estabelece a neutralidade de carga da célula. Basicamente, duas estratégias podem ser utilizadas para a solução numérica da equação de PB (3.18). A primeira delas consiste em transformar essa equação em uma equação integral para o campo elétrico $E(r) = -d\psi(r)/dr$, o que pode ser facilmente obtido integrando-se os dois lados da Eq. 3.18. A equação é então resolvida por meio de um processo iterativo, onde o “chute” inicial para o campo elétrico deve satisfazer às condições de contorno. A segunda

forma envolve a integração direta de (3.18) por meio de um algoritmo de integração do tipo Runge-Kutta. Para isso, transformamos o problema de valor contorno definido em (3.19) em um problema de valor inicial equivalente. Isso é feito substituindo-se a primeira das condições em (3.19) pela condição $\phi(R) = \phi_R$, onde ϕ_R é o potencial na borda da cela, a princípio desconhecido. O potencial é então integrado até a superfície coloidal, onde então a carga do colóide é calculada. Para um dado valor de ϕ_R , o parâmetro $\tilde{\rho}_-$ em (3.18) é ajustado até que as condições (3.17) sejam satisfeitas. O próximo passo então consiste em atualizar ϕ_R até encontrar a carga coloidal Z_{bare} desejada.

Assim como no modelo de Jellium, a concentração de partículas de sal no interior ρ_- não é conhecida *a priori* no modelo de cela, e deve ser estabelecida pela condição de equilíbrio osmótico. No modelo de cela, o equilíbrio pode ser representado pela presença de uma membrana que divide a cela unitária de um reservatório de sal. Sendo ρ_s a concentração de íons no reservatório, a condição de equilíbrio nesse caso é equivalente à relação:

$$\rho_{\pm}(r) = \rho_s e^{\mp\phi(r)} \quad (3.21)$$

Dessa forma, a equação de PB escrita em termos da concentração de íons do reservatório assume a seguinte forma:

$$\nabla^2\phi(r) = \kappa_{res}^2 \sinh[\phi(r)], \quad (3.22)$$

onde $\kappa_{res} \equiv 8\pi\lambda_B\rho_s$ define o inverso do comprimento de Debye no reservatório. Dados valores de ρ_s , Z_{bare} , a e ρ essa equação é na prática numericamente resolvida sujeita às seguintes condições:

$$\phi(R) = \phi_R, \quad (3.23)$$

$$\left. \frac{d\phi(r)}{dr} \right|_{r=R} = 0. \quad (3.24)$$

O potencial na borda $\phi(R)$ é então ajustado até que a carga do colóide atinja o valor desejado, $\phi'(r=a) = Z_{bare}/a^2$. Uma vez que a concentração de íons no reservatório é ρ_s , segue da Eq. 3.21 que o potencial eletrostático médio se anula no reservatório. Existe, portanto, uma descontinuidade no potencial eletrostático na interface cela-reservatório, o qual é responsável pela diferença nas concentrações iônicas nessas regiões. A descontinuidade nas concentrações tem origem no equilíbrio osmótico e na condição de neutralidade de carga, de modo que podemos associar a diferença de potencial ϕ_R em (3.23) com o potencial de Donnan. De fato, para uma dada carga coloidal Z_{bare} , o valor de ϕ_R é ajustado até que a condição de neutralidade na cela, Eq. 3.15, seja verificada. Essa é a forma natural como o potencial de Donnan surge no formalismo modelo de cela: como um multiplicador de Lagrange responsável por satisfazer a condição (3.15).

A equação de estado no modelo pode ser facilmente determinada a partir da concentração iônica na borda da cela. De acordo com o teorema do contato, podemos escrever:

$$\beta P = \rho_+(R) + \rho_-(R) = 2\rho_s \cosh(\phi_R). \quad (3.25)$$

A pressão nesse caso depende explicitamente do potencial na borda da cela, o qual deve ser determinado a partir da solução da equação não linear (3.22). Como veremos agora, não há uma relação explícita entre a pressão e carga renormalizada no modelo de cela, diferentemente do que ocorre no modelo de Jellium (Eq. 3.12).

3.3.1 A prescrição de Alexander

Uma receita simples para se obter a carga efetiva como função do potencial na borda da cela ϕ_R em uma suspensão coloidal com microíons monovalentes se baseia na chamada *prescrição de Alexander* [63, 47]. Em linhas gerais, o método consiste em linearizar a Eq. 3.22 no entorno da borda da cela, onde os efeitos não lineares são desprezíveis. Esse procedimento garante que os potenciais linear e não linear coincidam na borda da cela, de forma que a pressão (3.25) em ambos os casos seja aproximadamente a mesma. O próximo passo consiste em extrapolar a solução linear até a superfície coloidal, onde a carga *efetiva* é calculada por meio da lei de Gauss. A grande vantagem desse método é que ele permite encontrar uma relação analítica simples entre a carga efetiva Z_{eff} e o potencial na borda ϕ_R .

A fim de demonstrar como o procedimento funciona, consideremos a forma linearizada da Eq. 3.22, obtida pela expansão em Taylor das concentrações iônicas no entorno da borda. Mediante a substituição $\phi(r) \rightarrow \phi(r) - \phi_R$, podemos escrever a equação linear associada como:

$$\nabla^2 \phi(r) \sim \kappa_{res}^2 (\sinh(\phi_R) + \cosh(\phi_R) \phi(r)). \quad (3.26)$$

Definindo agora a função $\delta\phi(r) \equiv \phi(r) + \tanh(\phi_R)$, podemos reescrever essa equação na forma familiar de uma equação de Helmholtz:

$$\nabla^2 \delta\phi(r) = \kappa_{pb}^2 \delta\phi(r), \quad (3.27)$$

onde $\kappa_{pb}^2 \equiv \kappa_{res}^2 \cosh(\phi_R)$ cuja solução geral tem a forma simples:

$$\delta\phi(r) = A \frac{e^{-\kappa_{pb}r}}{r} + B \frac{e^{\kappa_{pb}r}}{r}. \quad (3.28)$$

onde A e B são constantes de integração. As condições iniciais (3.23) devem assim ser adaptadas na forma:

$$\delta\phi(R) = \tanh(\phi_R) \quad (3.29)$$

$$\left. \frac{d\delta\phi(r)}{dr} \right|_{r=R} = 0. \quad (3.30)$$

As constantes A e B são determinadas aplicando-se essas condições na solução geral, Eq. 3.28, da onde resulta:

$$A = \frac{(\kappa_{pb}R - 1)e^{\kappa_{pb}R}}{2\kappa_{pb}} \tanh(\phi_R) \quad (3.31)$$

$$B = e^{-2\kappa_{pb}R} \left(\frac{\kappa_{pb}R + 1}{\kappa_{pb}R - 1} \right) A = \frac{(\kappa_{pb}R + 1)e^{-\kappa_{pb}R}}{2\kappa_{pb}} \tanh(\phi_R) \quad (3.32)$$

Com isso, podemos finalmente escrever a solução linear associada à Eq. 3.22 como:

$$\phi(r) = \frac{\tanh(\phi_R)}{\kappa_{pb}r} [\kappa_{pb}R \cosh[\kappa_{pb}(R-r)] - \sinh[\kappa_{pb}(R-r)] - \kappa_{pb}r]. \quad (3.33)$$

A equação não linear obtida acima é extrapolada ao intervalo não linear, $a \leq r \leq R$, onde então a carga efetiva é definida pela aplicação da lei da Gauss na superfície coloidal, $Z_{eff}\lambda_B/a^2 = \phi'(r=a)$. Aplicando essa condição, obtemos a seguinte expressão para a carga efetiva como função do potencial ϕ_R na borda da cela:

$$Z_{eff} = \frac{\tanh(\phi_R)}{\kappa_{pb}\lambda_B} [(\kappa_{pb}^2 Ra - 1) \sinh(\kappa_{pb}(R-a)) - \kappa_{pb}(R-a) \cosh(\kappa_{pb}(R-a))]. \quad (3.34)$$

A receita para se obter a carga efetiva no modelo de cela para microíons monovalentes consiste primeiramente em resolver numericamente a Eq. 3.22 sujeita às condições (3.23), para valores dados de ρ_s , Z_{bare} , a e ρ . O valor de ϕ_R correspondente a esse conjunto de parâmetros é então inserido na expressão (3.34), após serem determinados os valores de $R = (4\pi\rho/3)^{-1/3}$ e $\kappa_{pb}^2 = \kappa_{res}^2 \cosh(\phi_R)$.

Embora a carga efetiva seja obtida de forma simples no modelo de cela, é preciso ter em mente que sua conexão com o potencial de DLVO não é direta como no caso do modelo de Jellium, e deve ser assumida de forma ad hoc. Na verdade, até mesmo a existência de um potencial de pares não é bem definida no modelo de cela, uma vez que o modelo assume a ausência de interação entre celas distintas.

3.4 A saturação da carga efetiva

Tendo estudado os dois modelos tradicionais de campo médio que possibilitam o cálculo da equação de estado e cargas efetivas para microíons monovalentes, vamos agora analisar alguns aspectos gerais do comportamento das cargas efetivas na teoria de campo médio.

A Fig. 3.3 ilustra o comportamento típico da carga efetiva Z_{eff} como função da carga coloidal Z_{bare} obtida nos dois modelos. Para valores baixos da carga coloidal, ambos os modelos reproduzem o mesmo comportamento, $Z_{eff} \approx Z_{bare}$, como podemos ver pela curva linear representada na figura. Essa tendência linear se deve ao fato de que, quando a densidade de cargas na superfície coloidal é suficientemente pequena, as interações eletrostáticas não são fortes o bastante para que os contraíons fiquem confinados na superfície do colóide. Como consequência, a fração de íons condensados é desprezível, não havendo renormalização de carga. Nessa região, os efeitos não lineares da equação de PB são fracos o suficiente para validar as teorias lineares. No limite oposto de altas concentrações de carga superficial, podemos visualizar outro comportamento comum à ambos modelos. Nesse caso, a carga efetiva atinge um valor de saturação Z_{eff}^{sat} , a partir do qual passa a ser insensitivo à variações da carga coloidal. Nessa chamada *região de saturação*, a condensação de íons aumenta sempre proporcionalmente ao aumento da carga coloidal. Esse

é um comportamento típico de teorias de campo médio, onde as fortes correlações entre os contraíons condensados são ignoradas. No caso de sistemas de forte acoplamento (e.g., com íons multivalentes), a carga efetiva apresenta um comportamento não monotônico em função da carga coloidal.

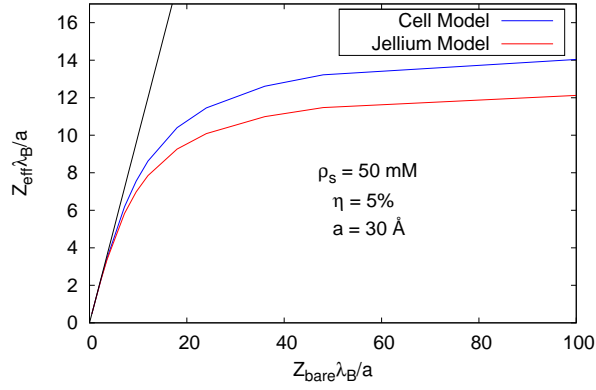


Figura 3.3: Carga efetiva $Z_{eff}\lambda_B/a$ em função da carga estrutural do colóide $Z_{bare}\lambda_B/a$ para os modelos de Jellium Renormalizado (curva vermelha) e modelo de cela (curva azul). Para valores baixos da carga coloidal, ambos modelos recaem na aproximação linear $Z_{eff} \approx Z_{bare}$ (curva preta), ao passo que para valores suficientemente grandes de Z_{bare} a carga efetiva atinge um valor de saturação Z_{eff}^{sat} , diferente em cada modelo. Os parâmetros específicos dessas curvas são: $\eta = 0.05$, $\rho_S = 50 \text{ mM}$ e $a = 20\text{\AA}$, onde $\eta = 4\pi a^3 \rho/3$ é a fração volumétrica de colóides.

Capítulo 4

Correlações iônicas em suspensões coloidais: além de campo médio

No capítulo anterior analisamos o cálculo da equação de estado em suspensões coloidais por meio de dois modelos tradicionais, baseados na aproximação de campo médio. A grande vantagem da teoria de campo médio é que ela permite obter quantidades relevantes de forma simples e eficiente, bastando para isso encontrar soluções adequadas da equação de PB. Ainda assim, modelos mais precisos exigem a inclusão de correlações entre os microíons, o que pode aumentar consideravelmente a complexidade computacional do problema. É o que acontece em sistemas com microíons multivalentes, onde uma descrição confiável exige que as fortes correlações iônicas sejam incorporadas de alguma forma. A situação não parece clara, no entanto, em suspensões coloidais na presença de íons de sal monovalente. Embora seja conhecido que a teoria de campo médio é precisa na descrição de suspensões coloidais com contraíons monovalentes na ausência de sal (em um meio aquoso), o mesmo não ocorre quando partículas de sal são adicionadas ao sistema. A principal dificuldade em avaliar a validade da aproximação de campo médio nesse caso se deve à relativa escassez de resultados de simulação no *bulk* para suspensões na presença de sal. Essa limitação se deve em grande parte ao número elevado de partículas necessário para implementação de técnicas de simulação nesse caso, o que torna o uso de simulações extremamente custoso.

O parâmetro que melhor caracteriza a relevância das correlações iônicas é o chamado *parâmetro de plasma*, dado por $\Gamma = \beta z^2 q^2 / \epsilon d = z^2 \lambda_B / d$, onde d é a distância média entre dois íons na suspensão. A grosso modo, o parâmetro de plasma pode ser interpretado como a razão entre a energia eletrostática média entre dois íons e sua energia térmica. Na região de forte acoplamento $\Gamma \gg 1$, as correlações eletrostáticas desempenham papel importante, devendo ser levadas em conta de alguma forma. Na região oposta de baixo acoplamento, $\Gamma \ll 1$, as correlações tornam-se menos importantes, podendo ser desprezadas. Uma vez que a imensa maioria dos sistemas coloidais de relevância encontram-se naturalmente em temperatura ambiente, podemos identificar basicamente dois parâmetros que controlam a

relevância das correlações iônicas: a permissividade do solvente ϵ e a distância média entre os íons d . Essa última grandeza está intimamente relacionada à concentração iônica, uma vez que a distância média entre as partículas diminui com o aumento da densidade média de íons. É natural portanto imaginarmos que os efeitos de correlações entre os íons devem tornam-se progressivamente importantes a medida e que aumentamos a concentração de sal.

Com a finalidade de estudar a influência das correlações iônicas em suspensões coloidais com íons monovalentes, faremos agora uma breve descrição de duas teorias que permitem incluir correlações em um nível de aproximação arbitrário no modelo primitivo: a teoria de funcionais de densidade [25] e teoria de equações integrais de Ornstein-Zernike [3] (OZ). No formalismo da teoria de funcionais de densidade, correlações iônicas podem ser levadas em conta através de aproximações adequadas para o potencial químico de excesso devido à interação entre os microíons. Neste contexto, abordaremos dois métodos de aproximação usualmente empregados na teoria: as chamadas *local density approximation* (LDA) e *weighted density approximation* (WDA) [25, 2]. No que se refere às equações integrais, uma série de aproximações denominadas *relações de clausura* podem ser aplicadas para o estudo de diferentes correlações. A grande vantagem desse método é que ele permite incluir não apenas correlações entre microíons, mas também as correlações entre colóides. De fato, veremos que as classes de correlações existentes no sistema podem ser incluídas na teoria de forma auto-consistente na solução da equação de Ornstein-Zernike. Isso permite avaliar também qual o papel desempenhado pelas correlações entre os macroíons em suspensões coloidais com sal adicionado. Outro ponto importante é que a teoria pode ser igualmente empregada no formalismo do modelo de uma componente. Essa conexão entre os modelos primitivo e de uma componente é extremamente útil para testar a consistência interna de modelos teóricos, bem como para delimitar a validade de potenciais efetivos. A grande deficiência da aplicação da teoria das equações integrais a suspensões coloidais é devida à falha na convergência dessas equações no caso de grandes assimetrias, de modo que apenas uma quantidade limitada de parâmetros pode ser analisada por essa teoria.

4.1 Teoria de funcionais de densidade

A teoria de funcionais de densidade (ou *density functional theory*) (DFT) é baseada em um método variacional que permite encontrar as distribuições de equilíbrio em um fluido inhomogêneo [64, 65, 66, 25]. Uma vez conhecidos os perfis de equilíbrio, a teoria permite ainda determinar o potencial de grande partição e a energia livre de Helmholtz, os quais são escritos como *funcionais* das densidades inhomogêneas. A eficiência da teoria depende essencialmente em encontrar uma forma apropriada para esses funcionais, o que requer conhecimento acerca das interações relevantes em cada situação.

Para ilustrar o método, consideremos um sistema de partículas de m componentes

sujeitas à influência de um potencial externo $\Phi(\mathbf{r})$ da forma:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^m \int d\mathbf{r} \phi_i(\mathbf{r}) \hat{\rho}_i(\mathbf{r}), \quad (4.1)$$

onde $\rho_i = \sum_{\alpha \in i} \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha)$ são os operadores densidades introduzidos na Eq. 2.19. De forma análoga à Eq. 2.1, assumimos que o Hamiltoniano do sistema contém, além desse potencial externo, um termo de energia cinética e um termo de interação entre as partículas:

$$\mathcal{H} = U + K + \Phi. \quad (4.2)$$

Dados o conjunto de potenciais químicos $\{\mu_i\}$ e número de partículas $\{N_i\}$ desse sistema, a quantidade básica da teoria de funcionais de densidade $\Omega(f)$ é definida pela relação:

$$\Omega(f) = Tr \left[f \left(\mathcal{H} - \sum_i N_i \mu_i + k_B T \log(f) \right) \right], \quad (4.3)$$

onde Tr representa o traço grande-canônico (ver Eq. 2.69), e f é uma função de distribuição normalizada, $Tr[f] = 1$. Quando essa distribuição é igual à distribuição de equilíbrio do ensemble grande-canônico $f_0 = \exp(-\beta(\mathcal{H} - \sum_i N_i \mu_i))/\Theta$, (onde Θ é a grande função de partição), a função $\Omega(f)$ coincide com o grande potencial do sistema Ω :

$$\Omega(f_0) = -k_B T \log \Theta = \Omega. \quad (4.4)$$

Na relação acima, usamos a definição $\langle A \rangle_f = Tr[fA]$ para qualquer função A . O princípio fundamental da teoria de funcionais de densidade se baseia no fato de que a função grande de partição $\Omega(f_0)$ representa um limite inferior para $\Omega(f)$. Mais precisamente, para qualquer distribuição normalizada f , é válida a desigualdade

$$\Omega(f_0) \leq \Omega(f). \quad (4.5)$$

Essa relação pode ainda ser escrita de forma mais adequada em termos de perfis de densidades $\rho_i(\mathbf{r})$, definidos da seguinte forma:

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \langle \hat{\rho}_i(\mathbf{r}) \rangle_f \quad (4.6)$$

Quando $f = f_0$, esses perfis de densidade recaem nas distribuições de equilíbrio definidas pela Eq. 2.13. É possível mostrar que a função $\Omega(f)$ pode ser escrita de forma unívoca como um funcional das distribuições $\rho_i(\mathbf{r})$. Em termos dessas quantidades, a condição (4.5) pode ser convenientemente expressa em termos da seguinte relação de Euler-Lagrange:

$$\left. \frac{\delta \Omega[\{\rho_i\}]}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} \right|_{\rho_i^0(\mathbf{r})} = 0, \quad (4.7)$$

onde $\rho_i^0(\mathbf{r})$ é a distribuição de equilíbrio da componente i . É nessa relação que se fundamenta a teoria de funcionais de densidade. Uma vez conhecida uma forma funcional

apropriada para $\Omega[\{\rho_i\}]$, a condição acima pode ser aplicada para determinar as distribuições de equilíbrio, a partir das quais a função grande de partição $\Omega = \Omega[\rho_i^0(\mathbf{r})]$ pode ser calculada.

Uma outra grandeza de fundamental importância na teoria é o funcional \mathcal{F} , definido pela relação:

$$\mathcal{F} = Tr [f(\mathcal{H} - \Phi + k_B T \log(f))]. \quad (4.8)$$

Para um dado sistema, \mathcal{F} depende apenas das interações entre as partículas, de modo que tem a mesma forma para qualquer potencial externo Φ aplicado. Assim como $\Omega[\{\rho_i\}]$, esse funcional é determinado de forma unívoca pelas funções de distribuição $\rho_i(\mathbf{r})$. Usando as definições (4.1), (4.3) e (4.6), podemos escrever $\Omega[\{\rho_i\}]$ em termos dessa quantidade na forma:

$$\Omega[\{\rho_i(\mathbf{r})\}] = \mathcal{F}[\{\rho_i(\mathbf{r})\}] - \sum_{i=1}^m \int d\mathbf{r} (\phi_i(\mathbf{r}) - \mu_i) \rho_i(\mathbf{r}). \quad (4.9)$$

Da mesma forma que o funcional $\Omega[\rho_i^0(\mathbf{r})]$ está conectado ao grande potencial termodinâmico na condição de equilíbrio, o funcional $\mathcal{F}[\{\rho_i^0(\mathbf{r})\}]$ pode, nas concentrações de equilíbrio, ser reconhecido como a energia livre de Helmholtz na ausência de campo externo. Por essa razão, $\mathcal{F}[\rho_i^0(\mathbf{r})]$ é chamada energia livre de Helmholtz *intrínseca*. Segue da relação acima que a energia livre total do sistema na presença do campo externo é dada por:

$$F = \mathcal{F}[\{\rho_i^0(\mathbf{r})\}] + \sum_{i=1}^m \int d\mathbf{r} \phi_i(\mathbf{r}) \rho_i^0(\mathbf{r}). \quad (4.10)$$

Uma vez que a forma geral de \mathcal{F} independe do particular campo aplicado, torna-se conveniente reescrever a condição de equilíbrio, Eq. 4.7, em termos dessa grandeza. Isso pode ser realizado aplicando-se a derivada funcional em ambos os lados da Eq. 4.9. Com isso, a condição de Euler-Lagrange assume a seguinte forma:

$$\left. \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} \right|_{\rho_i^0(\mathbf{r})} = \phi_i(\mathbf{r}) - \mu_i \equiv v_i(\mathbf{r}). \quad (4.11)$$

Dados valores para os potenciais químicos $\{\mu_i\}$ em um reservatório, podemos interpretar essa relação como uma generalização da condição de equilíbrio químico para o caso de um fluido inhomogêneo. Nesse sentido, a derivada funcional no lado esquerdo dessa expressão pode ser encarada como um potencial químico generalizado.

O funcional \mathcal{F} pode ser escrito como a soma de uma contribuição de gás ideal \mathcal{F}^{id} e uma contribuição de excesso, \mathcal{F}^{ex} , sendo essa última responsável pela interação entre as partículas. O termo de gás ideal pode ser escrito de forma exata como:

$$\mathcal{F}^{id} = \sum_{i=1}^m \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}) (\log(\Lambda^3 \rho_i(\mathbf{r}) - 1)). \quad (4.12)$$

A contribuição de excesso, por sua vez, não pode ser escrita de forma direta, e sua forma específica depende das interações entre as partículas [65]. Substituindo a relação acima na condição de Euler-Lagrange, resulta:

$$\log(\Lambda^3 \rho_i^0(\mathbf{r})) + \left. \frac{\delta \beta \mathcal{F}^{ex}}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} \right|_{\rho_i^0} = \beta \phi_i(\mathbf{r}) - \beta \mu_i. \quad (4.13)$$

Definido agora a função $c_i(\mathbf{r}) \equiv -\delta \beta \mathcal{F}^{ex} / \delta \rho_i^0(\mathbf{r})$, podemos escrever a distribuição de equilíbrio na forma:

$$\rho_i^0(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}_i \exp(c_i(\mathbf{r}) - \beta \phi_i(\mathbf{r})), \quad (4.14)$$

onde $\tilde{\rho}_i \equiv e^{\beta \mu_i} / \Lambda^3$. Uma vez que $c_i(\mathbf{r})$ depende de forma não-trivial das distribuições de equilíbrio, essa relação implica em um conjunto de m equações, as quais devem ser resolvidas de forma auto-consistente. A dificuldade maior consiste em encontrar as funções $c_i(\mathbf{r})$, as quais dependem das várias interações entre as componentes do sistema. Na prática, um conjunto de aproximações deve ser realizado a fim de se obter uma estimativa da forma dessas funções. Na ausência de interações, $c_i(\mathbf{r}) = 0$, e a igualdade acima recai na bem conhecida lei barométrica, $\rho_i^0(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}_i \exp(-\beta \phi_i(\mathbf{r}))$.

As funções $c_i(\mathbf{r})$ introduzidas acima constituem as primeiras de uma hierarquia de funções obtidas por derivadas funcionais sucessivas de \mathcal{F} em relação a $\rho_i(\mathbf{r})$. De particular interesse é a segunda classe dessas funções, a qual reproduz as funções de correlação total $c_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, definidas na equação de Ornstein-Zernike (2.83):

$$c_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left. \frac{\delta^2 \beta \mathcal{F}}{\delta \rho_j(\mathbf{r}') \delta \rho_i(\mathbf{r})} \right|_{\rho_i^0, \rho_j^0}. \quad (4.15)$$

Embora tenhamos definido a função de correlação direta pela equação de OZ, essas funções são muitas vezes definidas pela expressão acima. É necessário contudo ter em mente que ambas definições são absolutamente equivalentes. Pela propriedade de $\mathcal{F}[\{\rho_i^0\}]$ de produzir funções de correlação direta, dizemos que esse funcional é um geratriz dessa classe de funções com respeito a derivadas em relação às funções $\rho_i(\mathbf{r})$ [25]. De forma equivalente, uma classe igualmente importante de funções pode ser associada ao funcional $\Omega[\{\rho_i^0\}]$ com respeito a derivadas em relação a $v_i(\mathbf{r})$. De fato, aplicando a derivada funcional em ambos os lados da Eq. 4.9, e lembrando que $\phi_i(\mathbf{r})$ pode também ser encarado com um funcional das funções de distribuição de equilíbrio, obtemos:

$$\frac{\delta \Omega[\{\rho_i^0\}]}{\delta v_i(\mathbf{r})} = -\rho_i(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^m \int d\mathbf{r}' \left(\left. \frac{\delta \mathcal{F}[\{\rho_i\}]}{\delta \rho_j(\mathbf{r}')} \right|_{\rho_i^0} - v_j(\mathbf{r}') \right) \frac{\delta \rho_j(\mathbf{r}')}{\delta v_i(\mathbf{r})}, \quad (4.16)$$

onde foi aplicada a regra da cadeia para derivadas funcionais, e as derivadas são aplicadas nos funcionais de equilíbrio. As integrais do lado direito dessa expressão se anulam devido à condição de equilíbrio, Eq. 4.11. Resulta portanto:

$$\frac{\delta \Omega[\{\rho_i^0\}]}{\delta v_i(\mathbf{r})} = -\rho_i(\mathbf{r}). \quad (4.17)$$

Aplicando agora uma segunda diferenciação em relação a $v_j(\mathbf{r}')$ em ambos os lados da expressão acima, e usando o fato de que $\rho_i(\mathbf{r}) = \text{Tr}[f_0 \hat{\rho}_i(\mathbf{r})]$, com $f_0 = \exp(-\beta\mathcal{H} - \sum_i N_i \mu_i)/\Theta$, obtemos:

$$\frac{\delta^2 \Omega[\{\rho_i^0\}]}{\delta v_j(\mathbf{r}') \delta v_i(\mathbf{r})} = -\frac{\delta}{\delta v_j(\mathbf{r}')} \left(\frac{1}{\Theta} \text{Tr} \left[\hat{\rho}_i(\mathbf{r}) \exp \left(-\beta(K + U) - \sum_{l=1}^m \int d\mathbf{r}' \hat{\rho}_l(\mathbf{r}') \beta v_l(\mathbf{r}') \right) \right] \right). \quad (4.18)$$

Lembrando que Θ é também um funcional de $v_i(\mathbf{r})$, o operador diferencial pode ser aplicado de forma simples, resultando na seguinte relação:

$$\frac{\delta^2 \Omega[\{\rho_i^0\}]}{\delta v_j(\mathbf{r}') \delta v_i(\mathbf{r})} = \beta (\langle \hat{\rho}_i(\mathbf{r}) \hat{\rho}_j(\mathbf{r}') \rangle - \langle \hat{\rho}_i(\mathbf{r}) \rangle \langle \hat{\rho}_j(\mathbf{r}') \rangle) = \beta (\rho_i(\mathbf{r}) \rho_j(\mathbf{r}') h_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \delta_{ij} \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho_i(\mathbf{r})). \quad (4.19)$$

Na última igualdade dessa expressão, usamos a definição de distribuição de pares, Eq. 2.20, juntamente com a definição da função de correlação direta $h_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') / \rho_i(\mathbf{r}) \rho_j(\mathbf{r}') - 1$. A relação obtida acima, bem como a Eq. 4.17, podem ser interpretadas como extensões funcionais das Eqs. (2.70) e (2.68), respectivamente. Torna-se claro agora que derivadas sucessivas do funcional $\Omega[\{\rho_i^0\}]$ em relação à $v_i(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) - \mu_i$ produz uma classe de funções de distribuição de ordem correspondente. Assim como podemos associar o funcional $\mathcal{F}[\{\rho_i^0\}]$ a um gerador de *funções de correlação direta*, o funcional $\Omega[\{\rho_i^0\}]$ pode ser associado a um gerador de *funções de distribuição*. Uma vez que essas funções são vinculadas via equação de OZ, as definições acima permitem estabelecer uma conexão entre a teoria de funcionais e a teoria das equações de OZ [2, 25], a qual discutiremos na próxima seção.

4.1.1 Aplicação a suspensões coloidais

Tendo analisado de forma breve as idéias fundamentais da teoria de funcionais de densidade, veremos agora como essas idéias podem ser aplicadas ao caso de uma suspensão coloidal carregada. De maneira similar aos modelo de cela e Jellium Renormalizado abordados no capítulo anterior, imaginamos que os íons da suspensão se movem livremente sob a ação do campo Φ exercido por uma partícula coloidal (ou ainda pela influência de um *background* rígido, no caso do modelo de Jellium). A distribuição inomogênea de íons ao redor do colóide pode ser analisada através das relações de Euler-Lagrange correspondentes, Eq. 4.11. O primeiro passo para aplicação da teoria consiste portanto em construir o funcional \mathcal{F} adequado ao problema. Uma vez que a contribuição de gás ideal \mathcal{F}^{id} é conhecida exatamente, o problema se resume a encontrar o funcional de excesso, \mathcal{F}^{ex} , devido às interações intermoleculares.

O funcional de excesso está intimamente ligado à energia média de interação entre as partículas, $\langle \beta U \rangle$. No caso em questão em que essas interações são descritas por um potencial de pares aditivo, $\beta u_{ij}(r) = -\lambda_B z_i z_j / r$, o termo de interação U em (4.2) pode

ser escrito na forma:

$$U = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' u_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') (\hat{\rho}_i(\mathbf{r}) \hat{\rho}_j(\mathbf{r}') - \delta_{ij} \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\rho}_i(\mathbf{r})), \quad (4.20)$$

onde o último termo do lado direito tem a finalidade de compensar o termo de auto-interação $u_{ii}(0)$. Tomando o valor médio em ambos os lados da igualdade, e usando a definição da função de distribuição de pares, Eq. 2.20, obtemos:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} \sum_{ij} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \rho_i(\mathbf{r}) \rho_j(\mathbf{r}') u_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \rho_i(\mathbf{r}) \rho_j(\mathbf{r}') h_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') u_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (4.21)$$

onde usamos ainda a definição da função de correlação total $h_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. O primeiro termo do lado direito pode ser reconhecido como o termo de interação direta entre as partículas de fluido inhomogêneo, ao passo que o segundo termo contém as contribuições devidas às correlações posicionais entre essas partículas, descritas através das funções $h_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. De forma correspondente, podemos separar o funcional \mathcal{F}^{ex} em uma contribuição de interação, \mathcal{F}^{in} , acrescida de uma contribuição devida às correlações entre as partículas, \mathcal{F}^{cor} .

No caso específico de íons monovalentes ($z_i = \pm 1$) se movendo sob influência do campo externo $\beta\phi = -Z_{bare}\lambda_B/r$ exercido pelo colóide de carga Z_{bare} , o termo de interação pode ser escrito na forma:

$$\beta\mathcal{F}^{in}[\rho_+, \rho_-] = \frac{\lambda_B}{2} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{(\rho_+(\mathbf{r}) - \rho_-(\mathbf{r})) (\rho_+(\mathbf{r}') - \rho_-(\mathbf{r}'))}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (4.22)$$

Dada uma forma funcional para a energia livre intrínseca de correlação, \mathcal{F}^{cor} , poderíamos substituir o funcional $\mathcal{F} = \mathcal{F}^{id} + \mathcal{F}^{cor} + \mathcal{F}^{in}$ na condição de Euler-Lagrange Eq. 4.11, e com isso obter as distribuições de equilíbrio $\rho_{\pm}^0(\mathbf{r})$. No entanto, as derivadas funcionais que definem a condição de equilíbrio não podem ser aplicadas de forma direta nessa situação. Isso ocorre porque as funções de distribuição $\rho_{\pm}(\mathbf{r})$ não podem variar de forma independente, uma vez que elas essas quantidades estão relacionadas pela condição de eletroneutralidade. De fato, para um valor dado Z_{bare} da carga coloidal, as funções de distribuição devem satisfazer a relação

$$\int d\mathbf{r} (\rho_+(\mathbf{r}) - \rho_-(\mathbf{r})) = Z_{bare}. \quad (4.23)$$

A maneira de aplicar a condição de equilíbrio (4.11), sem contudo violar essa relação, consiste em introduzir um multiplicador de Lagrange μ_D no processo de extremização. Isso pode ser feito adicionando-se a \mathcal{F} um termo \mathcal{F}^D da forma

$$\mathcal{F}^D = \mu_D \left(\int d\mathbf{r} (\rho_+(\mathbf{r}) - \rho_-(\mathbf{r})) - Z_{bare} \right). \quad (4.24)$$

Esse procedimento permite que agora as funções $\rho_{\pm}(\mathbf{r})$ sejam tratadas de forma independente. A condição de equilíbrio é então calculada em termos do multiplicador μ_D , o qual deve ser determinado de forma a garantir que a condição (4.23) seja verificada.

Podemos agora escrever o funcional $\mathcal{F}[\rho_+, \rho_-]$ como

$$\beta\mathcal{F}[\rho_+, \rho_-] = \sum_{i=\pm} \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}) (\log(\Lambda^3 \rho_i(\mathbf{r})) - 1) + \frac{\lambda_B}{2} + \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4.25)$$

$$+ \mu_D \left(\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) - Z_{bare} \right) + \mathcal{F}^{cor}[\rho_+, \rho_-], \quad (4.26)$$

onde $\rho(\mathbf{r}) \equiv \rho_+(\mathbf{r}) - \rho_-(\mathbf{r})$ representa a carga líquida *local*. Nesse ponto, é conveniente introduzir ainda um potencial químico de correlação $\mu_{\pm}(\mathbf{r})$, definido pela relação:

$$\mu_{\pm}^{cor}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \mathcal{F}^{cor}[\rho_+, \rho_-]}{\delta \rho_{\pm}(\mathbf{r})}, \quad (4.27)$$

o qual contém os efeitos de correlação entre os íons. A condição de equilíbrio (4.11) pode agora ser escrita na forma:

$$\log(\Lambda^3 \rho_{\pm}(\mathbf{r})) + \beta q \left(\mp \frac{Z_{bare} q}{\epsilon r} + q \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) = \beta(\mu_s \mp \mu_D - \mu_{\pm}^{cor}(\mathbf{r})), \quad (4.28)$$

onde $\mu_s = \mu_{\pm}$ é o potencial químico no reservatório de sal. O termo entre parênteses pode ser facilmente reconhecido como o potencial eletrostático médio no sistema. Isso permite que a condição de equilíbrio para as funções de distribuição seja reescrita como

$$\rho_{\pm}(\mathbf{r}) = \bar{\rho}_{\pm} \exp(\mp \beta q \psi(\mathbf{r}) - \mu_{\pm}^{cor}(\mathbf{r})), \quad (4.29)$$

onde $\bar{\rho}_{\pm} \equiv e^{\mu_s \mp \mu_D} / \Lambda^3$. Na ausência de correlações, $\mu_{\pm}^{cor} = 0$, e essa condição recai na aproximação de campo médio $\rho_{\pm} \sim e^{\mp \psi}$ que é a base da teoria de PB. De maneira geral, essa condição pode ser sempre utilizada em conjunto com a equação de Poisson para obter as distribuições de equilíbrio, levando a modificações da equação de Poisson-Boltzmann. O multiplicador μ_D pode ser identificado com o potencial de Donnan estudado no capítulo anterior, e pode em geral ser facilmente eliminado usando a condição de eletroneutralidade como condição de contorno da equação de Poisson. A maneira mais direta de se introduzir efeitos de correlações iônicas via teoria de funcionais é por meio do cálculo dos potenciais químicos de correlações definido pela Eq. 4.27. Na ausência de sal, os efeitos de correlação ocorrem predominantemente na vizinhança próxima da superfície coloidal, de maneira que a função $\mu^{cor}(r)$ apresenta contribuição não nula apenas nessa região. Esse fato pode ser convenientemente utilizado para aproximar μ^{cor} pelo potencial químico de excesso de um plasma bidimensional confinado na superfície do colóide. Nesse contexto, a Eq. 4.29 permite introduzir efeitos de correlação entre os contraíons condensados por meio de uma simples adaptação da condição de contorno da equação de PB na superfície coloidal.

Estudaremos agora duas aproximações que permitem o cálculo dos potenciais químicos de correlação de forma razoavelmente direta: a aproximação local e a aproximação *weighted density*.

4.1.2 Local Density Approximation

De forma geral, o funcional $\mathcal{F}^{cor}[\rho_+, \rho_-]$ pode ser escrito como integrais das funções $\rho_{\pm}(\mathbf{r})$ com pesos apropriados. A premissa básica da aproximação local é a de que $\mathcal{F}^{cor}[\rho_+, \rho_-]$ é um funcional *local* nas densidades, de modo que os “peso” são representados por funções delta de Dirac. Em outras palavras, podemos assumir que esse funcional tem a forma análoga à de uma função *escalar* $\mathcal{F}(\rho_-, \rho_+)$, onde as densidades ρ_{\pm} são calculadas em um ponto \mathbf{r} . A idéia é então associar a \mathcal{F}^{cor} a forma de uma energia livre de excesso conhecida para as partículas do fluido *homogêneo* correspondente, com concentrações ρ_{\pm} . A validade dessa aproximação depende essencialmente do alcance das interações médias frente ao alcance das inhomogeneidades [67]. Em geral, se as funções $\rho_{\pm}(\mathbf{r})$ variam de forma suave – e as interações são de curto alcance – podemos assumir que cada ponto \mathbf{r} do sistema encontra-se em um equilíbrio termodinâmico local [25, 3].

A energia livre intrínseca de correlação no contexto da *Local Density Approximation* (LDA) pode ser escrita na forma:

$$\beta\mathcal{F}^{cor}[\rho_+(\mathbf{r}), \rho_-(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r}(\rho_+(\mathbf{r}) + \rho_-(\mathbf{r}))\beta f^{ex}(\rho_+(\mathbf{r}), \rho_-(\mathbf{r})), \quad (4.30)$$

onde $f^{ex}(\rho_+, \rho_-)$ é a energia livre de excesso por partícula para um eletrólito com concentrações homogêneas ρ_{\pm} , a qual contém as informações adequadas acerca das correlações iônicas no sistema. Na aproximação local, essa energia de excesso deve ser determinada nos pontos $\rho_{\pm}(\mathbf{r})$. Uma aproximação razoável para a energia livre de excesso pode ser obtida no contexto da teoria linear de Debye-Hückel aplicada à um eletrólito de concentrações ρ_{\pm} . Para íons de mesmo tamanho, a energia livre de excesso por unidade de partícula pode nesse caso ser escrita na forma:

$$\beta f_{DH}^{ex} = \frac{\lambda_B}{a_i} \frac{1}{(\kappa a_i)^2} \left(\log(1 + \kappa a_i) - \kappa a_i + \frac{(\kappa a_i)^2}{2} \right), \quad (4.31)$$

onde a_i é o raio iônico, e $\kappa = 4\pi\lambda_B(\rho_+ + \rho_-)$.

Uma consequência imediata da definição (4.30) é que o potencial químico de correlação definido pela Eq. 4.27 será também um funcional *local* das densidades, tendo formato idêntico ao potencial químico de excesso correspondente ao eletrólito homogêneo:

$$\beta\mu_{\pm}^{cor}[\rho_+(\mathbf{r}), \rho_-(\mathbf{r})] = \beta\mu_{\pm}^{ex}(\rho_+, \rho_-) \Big|_{\rho_{\pm}(\mathbf{r})}. \quad (4.32)$$

As relações acima podem ser aplicadas para o cálculo das distribuições de equilíbrio, Eq 4.29. Acoplada à equação de Poisson para o cálculo do potencial eletrostático médio, essas relações produzem uma equação de PB modificada, a qual deve ser resolvida em um processo iterativo para encontrar a solução auto-consistente. No capítulo seguinte, discutiremos com mais detalhes a implementação desse algoritmo no contexto do modelo de cela.

4.1.3 *Weighted Density Approximation*

A aplicação da aproximação linear se justifica quando os perfis de densidade não apresentam variações abruptas, de forma que $\rho_{\pm}(\mathbf{r})$ é aproximadamente constante em um volume ao redor de \mathbf{r} que delimita o alcance das correlações. Essa hipótese não se verifica, entretanto, na vizinhança de um colóide altamente carregado $Z_{bare} \gg 1$, onde as fortes correlações colóide-íon levam à uma grande acumulação de contraíons nessa região, produzindo assim um perfil de densidades $\rho_+(\mathbf{r})$ que cresce rapidamente a medida em que se aproxima da superfície coloidal. Uma consequência disso é que as soluções da LDA tornam-se instáveis no caso de colóides com altas cargas superficiais. Em regiões de altas concentrações iônicas, o potencial químico de excesso na Eq. 4.32 torna-se maior, o que por sua vez leva a um maior acúmulo de íons nessa região. Isso faz com que as funções de distribuição aumentem indefinidamente nessas regiões durante o processo iterativo utilizado para se encontrar as distribuições de equilíbrio.

Uma maneira simples de se evitar essa instabilidade produzida pela aproximação local – e ao mesmo tempo levar em conta efeitos não locais – consiste em realizar um *coarse graining* das funções de distribuição utilizadas no cálculo do potencial químico de correlação, Eq. 4.32. Esse procedimento define a chamada *Weighted Density Approximation* (WDA) [65, 68, 69]. As funções locais em (4.32) são substituídas por médias $\bar{\rho}_{\pm}(\mathbf{r})$ realizadas no entorno próximo do ponto \mathbf{r} . Na prática, isso é feito definindo-se funções peso correspondentes, $w_{\pm}(\mathbf{r})$, de tal forma que as esses valores médios são escritos como convoluções das funções de distribuição com essas funções peso:

$$\bar{\rho}_{\pm}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' w_{\pm}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho_{\pm}(\mathbf{r}'). \quad (4.33)$$

As funções peso devem ser normalizadas, $\int d\mathbf{r} w_{\pm}(\mathbf{r}) = 1$, e seu alcance deve corresponder ao alcance das correlações iônicas. Isso garante que os efeitos não locais são propriamente levados em conta através desse procedimento. Uma vez determinadas as funções peso adequadas, os funções de distribuição $\rho_{\pm}(\mathbf{r})$ são simplesmente substituídas em por suas médias correspondentes $\bar{\rho}_{\pm}(\mathbf{r})$ em (4.32).

A principal dificuldade da teoria consiste em escolher funções peso adequadas a cada situação. Uma alternativa simples, que mostra-se suficiente para evitar a instabilidade para cargas altas coloidais, consiste em tomar médias simples de $\rho_{\pm}(\mathbf{r})$ na região correspondente a um diâmetro iônico (alcance das correlações de exclusão), quando então as funções $w_{\pm}(r)$ são escritas da forma simples

$$w_{\pm}(r) = \frac{1}{4\pi a_i^3} \Theta(2a_i - r), \quad (4.34)$$

onde $\Theta(2a_i - r)$ é a função degrau unitária.

De forma mais geral, as funções apresentam uma forma mais complexa, podendo ainda mesmo depender explicitamente das funções de distribuição, $w_{\pm} = w_{\pm}(r; \rho_{\pm})$. O critério

mais usualmente adotado para se obter as funções peso estabelece que a função de correlação total do sistema inhomogêneo, Eq. 4.15 deve se igualar àquela do sistema homogêneo correspondente. Essa condição, a qual vem sendo aplicada com bastante sucesso a uma variedade de sistemas, garante que a expansão funcional de \mathcal{F} em termos das concentrações $\rho_{\pm}(\mathbf{r})$ coincide com a expansão correspondente do sistema homogêneo até segunda ordem, aumentando a precisão da teoria [69]. Para o caso de um plasma de uma componente na aproximação linear, Groot utilizou esse critério para encontrar uma função peso da forma [70]

$$w(r) = \frac{3}{2\pi S_{cor}^2} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{S_{cor}} \right) \Theta(S_{cor} - r), \quad (4.35)$$

onde S_{cor} representa o alcance típico das correlações em um plasma de uma componente. Essa função peso pode ser aplicada com boa precisão no caso em questão de um eletrólito binário, $w_{\pm}(r) \approx w(r)$, onde então o papel do *background* neutralizador do modelo de uma componente é desempenhado pelos íons de carga oposta.

Para finalizar é importante observamos que, diferentemente das teorias local e de campo médio, a WDA é capaz de descrever corretamente a deflexão sofrida pelos íons próximo da fronteira que delimita o sistema, uma vez que a teoria descreve de forma não-local os efeitos de correlação nessa região. Assim, a teoria deve reproduzir resultados mais precisos para a equação de estado, quando esta é obtida via teorema do contato, Eq 2.36.

4.2 Teoria das Equações Integrais

Uma segunda forma de explorar os efeitos de correlações iônicas baseia-se no método das equações integrais [4, 71]. Esse método representa uma das ferramentas mais poderosas da teoria de líquidos, e vem sendo aplicado com sucesso no estudo de uma variedade de fluidos clássicos. Basicamente, o método consiste no cálculo das funções de correlação através de soluções apropriadas da equação de OZ. Uma vez obtidas essas funções de correlação, o formalismo da teoria de líquidos clássicos pode ser aplicada para buscar informações relevantes acerca do comportamento estrutural e termodinâmico do sistema. Uma grande vantagem da teoria é que ela permite, assim como o método de simulações de Monte Carlo e Dinâmica Computacional, incluir de forma *explícita* todas as interações consideradas relevantes em determinada circunstância. No entanto, ao contrário dessas simulações computacionais – as quais exigem em geral um custo computacional elevado – o método das equações integrais pode ser implementado de forma extremamente rápida e eficiente. Esse aspecto é de particular importância quando as propriedades do sistema devem ser investigadas sob uma região extensa de parâmetros, como ocorre por exemplo no estudo do diagrama de fases de sistemas fluidos. Uma desvantagem da teoria é a de que esta se baseia em grande parte no uso de expansões diagramáticas, as quais são de difícil controle. Como resultado, o uso dessas expansões acaba muitas vezes por obscurecer quais

são os mecanismos físicos relevantes em determinada aproximação.

No contexto de suspensões coloidais, a principal vantagem da teoria é de que a influência de todas as correlações podem ser estudadas explicitamente. Isso não ocorre em abordagens baseadas nas aproximações de cela e Jellium, onde as correlações colóide-colóide são consideradas apenas de forma implícita. Além disso, a teoria permite introduzir diferentes níveis de aproximação entre diferentes correlações, o que é particularmente adequado em fluidos com componentes assimétricas. Outra grande vantagem é que a teoria permite definir de forma unívoca e precisa um potencial de interação de pares entre as componentes assimétricas, levando em conta para isso efeitos de diferentes correlações. Por outro lado, a teoria apresenta a desvantagem já citada na limitação de parâmetros nos quais a equação de OZ possui soluções convergentes. Ainda assim, a teoria pode ser convenientemente aplicada – ainda que em uma região restrita de parâmetros – para estimar a relevância de diferentes correlações nesses sistemas.

Faremos agora uma breve e sucinta introdução da teoria, aplicada ao caso específico de suspensões coloidais carregadas.

4.2.1 Relações de clausura

No capítulo 2, introduzimos a equação de OZ, Eqs. 2.83 e 2.85 no contexto da teoria de flutuações, sem contudo detalhar os métodos de solução dessa equação. Citamos no entanto que a solução dessa equação requer uma segunda relação entre as funções de correlação total e direta, a qual é conhecida como *relação de clausura*. Essas relações são aproximações obtidas de expansões funcionais com base na definição de correlações diretas, Eq. 4.15, ou ainda por métodos de expansões diagramáticas. Com base nesses métodos, podemos escrever a seguinte forma geral para as relações de clausura em um fluido com interações de pares aditivas:

$$g_{ij}(r) = \exp(h_{ij}(r) - c_{ij}(r) - \beta u_{ij}(r) + B_{ij}(r)), \quad (4.36)$$

onde $B_{ij}(r)$ são as chamadas *bridge functions*, as quais resultam da soma de uma classe de diagramas chamados *bridge diagrams*. Embora a relação acima seja exata, sua utilidade é na prática apenas formal, uma vez que não há uma maneira sistemática de se encontrar as funções $B_{ij}(r)$. Expressões úteis podem no entanto ser encontradas a partir de aproximações adequadas para essas funções. A mais simples delas consiste em tomar $B_{ij}(r) = 0$, resultando na aproximação conhecida como *Hypernetted-Chain* (HNC):

$$\begin{aligned} g_{ij}(r) &= \exp(h_{ij}(r) - c_{ij}(r) - \beta u_{ij}(r)) & r \geq a_{ij}, \\ g_{ij}(r) &= 0 & r < a_{ij}, \end{aligned} \quad (4.37)$$

onde $a_{ij} \equiv a_i + a_j$ é a distância de máxima aproximação entre duas partículas. Essa aproximação vem sendo aplicada com bastante sucesso em sistemas carregados, mostrando

excelente concordância com resultados de simulação [4, 71, 72]. Duas outras aproximações bem conhecidas podem ser geradas a partir de linearizações da relação de HNC. A primeira delas, conhecida como relação de Percus-Yevick (PY) segue da linearização do fator $\exp(h_{ij}(r) - c_{ij}(r))$ na expressão acima [3]:

$$\begin{aligned} g_{ij}(r) &= (1 + h_{ij}(r) - c_{ij}(r)) \exp(-\beta u_{ij}(r)) & r \geq a_{ij}, \\ g_{ij}(r) &= 0 & r < a_{ij}. \end{aligned} \quad (4.38)$$

A aproximação de PY é particularmente adequada para potenciais puramente repulsivos, especialmente de curto alcance [3]. Para o caso de um sistema de esferas rígidas, essa aproximação leva à uma solução analítica da equação de OZ.

Uma linearização do fator exponencial na relação HNC resulta na famosa aproximação *Mean Spherical Approximation* (MSA):

$$\begin{aligned} c_{ij}(r) &= -\beta u_{ij}(r) & r \geq a_{ij}, \\ g_{ij}(r) &= 0 & r < a_{ij}. \end{aligned} \quad (4.39)$$

A aproximação MSA leva em conta de forma linear os efeitos de correlação além da região de exclusão ($r \geq a_{ij}$), de modo similar à teoria de DH para eletrólitos. A diferença fundamental entre as duas abordagens é a de que na relação de MSA os efeitos de exclusão são considerados de forma auto-consistente, enquanto que na teoria de DH esses efeitos não influenciam a blindagem eletrostática da forma correta. A relação de MSA é eficiente em sistemas de potenciais suaves além da região de exclusão. A grande vantagem dessa aproximação é que ela leva a uma solução analítica da equação de OZ para uma variedade de sistemas, incluindo sistemas com cargas.

Uma série de aproximações análogas podem ainda ser obtidas por modificações simples das relações de HNC, MSA e PY. Um exemplo é a famosa relação *Rescaled Mean Spherical Approximation* (RMSA), na qual efeitos não lineares são introduzidos por uma reescala no tamanho das componentes. Muitas vezes, as funções de correlações produzidas por essas aproximações levam a resultados inconsistentes para as funções termodinâmicas, dependendo do método utilizado para seu cálculo. Essas inconsistências são consequência apenas da natureza aproximada das relações de clausura. Uma forma de aprimorar essas relações consiste então em introduzir parâmetros de ajuste, os quais são escolhidos de forma a satisfazer critérios de consistência termodinâmica. Exemplo de tais clausuras são as relações de Rogers-Young (RY) [73], de Zerah-Hansen (ZH) e a conhecida *Self-Consistent Ornstein Zernike Approach* (SCOZA) [74, 3]. A relação de RY se adapta a potenciais puramente repulsivos, e consiste em uma interpolação entre as relações de PY e HNC, a qual é ajustada de forma que as compressibilidades de virial (Eq. 2.18) e de flutuações (Eq 2.91) produzam o mesmo resultado [73]. Explicitamente, a relação de clausura de Rogers-Young tem a seguinte forma:

$$g(r) = \exp(-\beta u(r)) \left(1 + \frac{f_\alpha(r)(h(r) - c(r)) - 1}{f_\alpha(r)} \right), \quad (4.40)$$

onde $f_\alpha(r) = 1 - e^{-\alpha r}$. No limite em que $\alpha \rightarrow 0$, essa expressão recai na relação de HNC, Eq. 4.37, ao passo que no limite oposto $\alpha \rightarrow \infty$ ela equivale à relação de Percus-Yevick, Eq. 4.38. O parâmetro α é ajustado por meio de um algoritmo do tipo Newton-Raphson até que a compressibilidades de virial e de flutuações sejam iguais. Dadas essas relações de clausura, a equação de OZ pode ser resolvida por um processo iterativo, como descreveremos a seguir. Um passo importante nesse processo é a solução algébrica da equação matricial Eq. 2.85 no espaço recíproco. No caso de um sistema esfericamente simétrico, a transformada de Fourier definida na Eq. 2.84 se resume a uma transformada seno:

$$k \hat{f}_{ij}(k) = 4\pi \sqrt{\rho_i \rho_j} \int_0^\infty dr r f_{ij}(r) \sin(kr). \quad (4.41)$$

Da mesma forma, a transformada inversa é obtida pela relação recíproca:

$$r f_{ij}(r) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{1}{\sqrt{\rho_i \rho_j}} \int_0^\infty dk k \hat{f}_{ij}(k) \sin(kr). \quad (4.42)$$

Definidas essas relações, analisaremos agora em linhas gerais o procedimento de solução da equação de OZ aplicada ao caso de sistemas carregados. Detalhes técnicos do algoritmo numérico serão discutidos no Apêndice A. Por questões de simplicidade, consideraremos separadamente as soluções para o modelo de uma componente e para o sistema multi-componente.

4.2.2 Modelo de uma componente

Consideremos agora o método de solução da equação de OZ para o modelo de uma componente, onde partículas coloidais interagem por meio do potencial efetivo de DLVO, Eq. 1.1. Para isso, assumimos conhecidos a carga efetiva Z_{eff} e o inverso do comprimento de Debye κ , os quais podem ser determinados no formalismo do modelo de Jellium. No contexto do modelo de uma componente, a equação de OZ (2.85) pode ser escrita como uma função escalar simples:

$$\hat{h}(k) = \hat{c}(k) + \hat{c}(k)\hat{h}(k), \quad (4.43)$$

onde as funções no espaço recíproco são definidas pela Eq. 4.41. Definindo a função $\Gamma(r) \equiv h(r) - c(r)$, podemos reescrever a equação de OZ em termos dessa grandeza como:

$$\hat{\Gamma}(k) = \frac{\hat{c}^2(k)}{1 - \hat{c}(k)} \quad (4.44)$$

Consideremos a solução dessa equação com o auxílio da relação de HNC para o modelo de uma componente:

$$g(r) = \exp(\Gamma(r)) \exp(-\beta u_{eff}(r)) \equiv \exp(\Gamma(r)) f(r), \quad (4.45)$$

onde $f(r) = \exp(-\beta u_{eff}(r))$ é a função de Mayer, e o potencial efetivo é descrito pelo potencial de exclusão de carço duro acrescido do potencial efetivo de DLVO:

$$\beta u_{eff}(r) = \begin{cases} \lambda_B \left(\frac{Z_{eff} e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right)^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r}, & r \geq a \\ \infty & r < a. \end{cases} \quad (4.46)$$

Dada a concentração de colóides ρ , as Eqs. (4.44) e (4.45) podem ser facilmente resolvidas por um processo iterativo simples. Partindo-se de uma estimativa inicial para a função de correlação direta $c(r)$ (em geral, $c(r) = f(r)$), aplicamos a transformada de Fourier numericamente a fim de obter a $\hat{c}(k)$ correspondente. Com isso Eq. 4.44 permite encontrar a função $\hat{\Gamma}(k)$ no espaço recíproco. Uma transformada inversa é realizada sobre essa função, e a função correlação $g(r)$ correspondente é calculada através da relação de HNC, Eq. 4.45. Isso permite encontrar uma nova estimativa para a função $c(r)$, por meio da relação $c(r) = g(r) - 1 - \Gamma(r)$. A nova função de correlação obtida é então usada como entrada em uma nova iteração, e o processo é repetido até que a condição

$$\int_0^\infty |c^{(l)}(r) - c^{(l-1)}(r)| dr < \varepsilon \quad (4.47)$$

seja satisfeita, sendo $c^{(l)}(r)$ a função de correlação total resultante da l -ésima iteração, e ε um parâmetro numérico escolhido de forma a satisfazer um critério de convergência pré-estabelecido (e. g. $\varepsilon \approx 10^{-6}$). Na prática, uma convergência é atingida de forma mais eficaz usando-se uma combinação adequada do resultante de iterações anteriores como nova estimativa para $c^{(l+1)}(r)$, da maneira detalhada no apêndice A.

Uma vez obtida a solução da equação de OZ para o potencial de pares (4.46), as funções de correlação assim calculadas podem ser usadas para se determinar a compressibilidade osmótica via flutuações, Eq. 2.91. É importante observar que a Eq. 2.18 não se aplica diretamente a esse caso, uma vez que o potencial efetivo depende do estado termodinâmico. Ainda assim, a Eq 2.25 pode ainda ser aplicada para dar uma estimativa do papel das correlações coloidais no cálculo da equação de estado.

4.2.3 Sistema multi-componente

Analisaremos agora o caso do sistema composto por colóides e microíons, no contexto do modelo primitivo. Em linhas gerais, o método de solução permanece essencialmente o mesmo. Algumas ressalvas devem ser feitas devido à natureza de longo alcance do potencial. De fato, no modelo primitivo as interações não têm a forma do potencial blindado análoga ao modelo de uma componente, e são descritas, além da região de exclusão, pelo potencial Coulombiano entre as componentes carregadas:

$$\beta u_{ij}(r) = \begin{cases} -z_i z_j \frac{\lambda_B}{r}, & r \geq a_{ij} \\ \infty, & r < a_{ij}. \end{cases} \quad (4.48)$$

Nesse caso, a aplicação direta dos procedimentos descritos para o caso do modelo de uma componente leva a sérias complicações numéricas, devido à natureza de longo alcance do potencial. Esse problema pode ser convenientemente contornado definindo-se um potencial de curto alcance pela relação:

$$\beta u_{ij}^{sr}(r) = \beta u_{ij}(r) - \beta u_{ij}^l(r), \quad (4.49)$$

onde o potencial de longo alcance $u_{ij}^l(r)$ tem a forma:

$$\beta u_{ij}^l(r) = z_i z_j \lambda_B \frac{\text{erf}(-\alpha_{ij} r)}{r}, \quad (4.50)$$

onde $\text{erf}(x)$ é a conhecida função erro, e α_{ij} são parâmetros de ajuste, os quais são selecionados de forma a otimizar o processo de convergência. Uma vez que a função $\text{erf}(x)$ tende a 1 rapidamente, o potencial $u_{ij}^{sr}(r)$ decai rapidamente, podendo ser tratado numericamente de forma muito mais simples [15, 17]. Esse procedimento de eliminar o comportamento de longo alcance do potencial por meio de uma função apropriada é muito semelhante ao empregado na técnica de somas de Ewald no contexto de simulações de Monte Carlo [14]. A transformada de $u_{ij}^l(r)$ tem a forma de uma função gaussiana:

$$\beta \hat{u}_{ij}^l(k) = 4\pi z_i z_j \frac{\lambda_B}{k^2} \exp(-k^2/4\alpha_{ij}^2). \quad (4.51)$$

De forma análoga, definimos ainda as funções $c_{ij}^{sr}(r) = c_{ij}(r) + \beta u_{ij}^l(r)$ e $\Gamma_{ij}^{sr}(r) \equiv \Gamma_{ij}(r) - u_{ij}^{sr}(r) = h_{ij} - c_{ij}^{sr}(r)$. Uma vez que assintoticamente $c_{ij}(r) \rightarrow -\beta u_{ij}(r)$ (Eq. 2.94), segue que $c_{ij}^{sr} \rightarrow -\beta u_{ij}^{sr}(r)$, de modo que as funções assim definidas são também de curto alcance. Em termos dessas funções, a relação de HNC (4.37) pode ser reescrita na forma:

$$g_{ij}(r) = \exp(\Gamma_{ij}^{sr}(r)) f_{ij}^{sr}(r), \quad (4.52)$$

onde $f_{ij}^{sr}(r) = \exp(-\beta u_{ij}^{sr}(r))$. A solução da equação de OZ no espaço recíproco para o caso do sistema de 3 componentes envolve a inversão de uma matriz 3×3 . Na prática, isso equivale a um conjunto de 6 equações algébricas relacionando os elementos das matrizes \mathbf{H} e \mathbf{C} , uma vez que ambas são matrizes simétricas. De fato, a equação matricial de OZ, $\mathbf{H} = \mathbf{C} + \mathbf{C}\mathbf{H}$ pode ser escrita na forma:

$$\mathbf{H} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{C}, \quad (4.53)$$

onde $\mathbf{S} \equiv (\mathbf{1} - \mathbf{C})^{-1}$. Subtraindo \mathbf{S} em ambos os lados dessa igualdade, e usando o fato de que $\mathbf{S} \cdot (\mathbf{C} - \mathbf{1}) = \mathbf{1}$, podemos reescrever essa relação como:

$$\mathbf{H} = \mathbf{I} + \mathbf{S}. \quad (4.54)$$

O cálculo da matriz $\mathbf{S} = (\mathbf{1} - \mathbf{C})^{-1}$ pode ser facilmente realizado de forma explícita, resultando nas seguintes expressões para as funções de correlação total em ter-

mos das correlações diretas no sistema:

$$\hat{h}_{11} = 1 - \frac{1}{\Delta}(1 - \hat{c}_{22})(1 - \hat{c}_{22}) - |c_{23}|^2 \quad (4.55)$$

$$\hat{h}_{22} = 1 - \frac{1}{\Delta}(1 - \hat{c}_{11})(1 - \hat{c}_{33}) - |c_{13}|^2$$

$$\hat{h}_{33} = 1 - \frac{1}{\Delta}(1 - \hat{c}_{11})(1 - \hat{c}_{22}) - |c_{12}|^2$$

$$\hat{h}_{12} = \frac{1}{\Delta}(1 - \hat{c}_{33})\hat{c}_{12} + \hat{c}_{23}\hat{c}_{31}$$

$$\hat{h}_{13} = \frac{1}{\Delta}(1 - \hat{c}_{22})\hat{c}_{13} + \hat{c}_{12}\hat{c}_{23} \quad (4.56)$$

$$\hat{h}_{23} = \frac{1}{\Delta}(1 - \hat{c}_{11})\hat{c}_{23} + \hat{c}_{12}\hat{c}_{13},$$

onde Δ é o determinante da matriz $(\mathbf{1} - \mathbf{C})$, o qual pode ser escrito explicitamente em termos dos elementos de \mathbf{C} :

$$\Delta = (1 - \hat{c}_{11})(1 - \hat{c}_{22})(1 - \hat{c}_{33}) - (1 - \hat{c}_{11})\hat{c}_{23}^2 - (1 - \hat{c}_{22})\hat{c}_{13}^2 - (1 - \hat{c}_{33})\hat{c}_{12}^2 - 2\hat{c}_{12}\hat{c}_{13}\hat{c}_{23}. \quad (4.57)$$

Esse conjunto de equações algébricas, em conjunto com as relações de HNC, Eq. 4.52 podem agora ser resolvidas por um procedimento iterativo análogo ao desenvolvido no modelo de uma componente. Nesse caso, após assumir uma forma inicial para o conjunto de 6 correlações independentes $c_{ij}^{sr}(r)$, tomamos a transformada numérica dessas funções a fim de obter suas conjugadas $\hat{c}_{ij}^{sr}(k)$, e portanto $\hat{c}_{ij}(k) = \hat{c}_{ij}^{sr}(k) + \beta\hat{u}_{ij}^l(k)$, onde $\hat{u}_{ij}^l(k)$ é dado pela expressão (4.51). Usando então as relações de OZ, descritas pelas Eqs. (4.55) e (4.57), podemos usar as funções $c_{ij}^{sr}(k)$ para obter as funções de correlação total $h_{ij}(k)$ correspondentes. As funções $\hat{\Gamma}_{ij}^{sr}(k)$ são então obtidas a partir da relação $\hat{\Gamma}_{ij}^{sr} = \hat{h}_{ij} - \hat{c}_{ij}^{sr}$. Finalmente, aplicamos a transformada de Fourier inversa nas funções $\hat{\Gamma}_{ij}^{sr}$, a novas funções de correlação total são então obtidas pela relação $c_{ij}^{sr}(r) = h_{ij}(r) - \Gamma_{ij}^{sr}(r)$. Essas funções são usadas para se obter novas estimativas para $c_{ij}^{sr}(r)$, as quais são usadas em uma nova iteração. O processo é repetido até que a condição

$$\int_0^\infty |c_{ij}^{sr(l+1)}(r) - c_{ij}^{sr(l)}(r)|dr \leq \epsilon \quad (4.58)$$

seja verificada. Novamente $\epsilon \approx 10^{-6}$ é o parâmetro de convergência. É importante observar a importância do potencial de longo alcance $u_{ij}^l(r)$ na implementação numérica do método. Devido à introdução desse potencial, todas as transformadas de Fourier são aplicadas sobre funções de curto alcance, o que torna o problema numericamente tratável.

4.2.4 Potenciais efetivos na teoria das equações integrais

Uma das grandes vantagens da teoria das equações integrais está no fato de que a teoria permite estabelecer uma conexão formal entre o modelo de uma componente e o sistema

multi-componente associado. O potencial de pares efetivo no modelo de uma componente pode ser determinado de forma unívoca em termos das correlações diretas obtidas no modelo primitivo, como veremos agora.

Consideremos que o sistema é formado por um conjunto de a componentes mesoscópicas, coexistindo com um conjunto de b partículas microscópicas. A idéia fundamental do procedimento de *coarse graining* é o de mapear esse sistema em um sistema equivalente de a componentes interagindo por meio de um potencial efetivo, o qual contém implicitamente os efeitos médios produzidos pelo conjunto de b componentes microscópicas. O procedimento padrão [17, 75, 76] consiste em escrever as correlações entre as a componentes mesoscópicas através da equação matricial de OZ no subespaço formado por essas componentes:

$$\mathbf{H}_{aa} = \mathbf{C}_{aa} + \mathbf{C}_{ab} \cdot \mathbf{H}_{ba} + \mathbf{C}_{aa} \cdot \mathbf{H}_{aa}, \quad (4.59)$$

onde \mathbf{H}_{aa} é a matriz resultante do produto de \mathbf{H} pelo projetor $\mathbf{1}_{aa}$ no subespaço composto das a componentes mesoscópicas, sendo as demais matrizes definidas de forma análoga. Da mesma forma, as correlações entre as a espécies mesoscópicas e as b espécies microscópicas têm a seguinte forma:

$$\mathbf{H}_{ba} = \mathbf{C}_{ba} + \mathbf{C}_{bb} \cdot \mathbf{H}_{ba} + \mathbf{C}_{ba} \cdot \mathbf{H}_{aa}. \quad (4.60)$$

Podemos usar essa expressão para eliminar as correlações cruzadas \mathbf{H}_{ab} em (4.59), reescrevendo essa relação em termos das correlações totais \mathbf{H}_{aa} entre as componentes mesoscópicas apenas. Com isso, obtemos:

$$\mathbf{H}_{aa} = (\mathbf{C}_{aa} + \mathbf{C}_{ab} \cdot (\mathbf{1} - \mathbf{C}_{bb})^{-1} \cdot \mathbf{C}_{ba}) \cdot (\mathbf{1} + \mathbf{H}_{aa}) \quad (4.61)$$

Comparando essa expressão com a equação de OZ para o sistema original, $\mathbf{H} = (\mathbf{1} + \mathbf{C}) \cdot \mathbf{H}$, podemos definir uma função de correlação *efetiva* \mathbf{C}_{eff} para as a componentes mesoscópicas da seguinte forma:

$$\mathbf{C}_{eff} = \mathbf{C}_{aa} + \mathbf{C}_{ab} \cdot (\mathbf{1} - \mathbf{C}_{bb})^{-1} \cdot \mathbf{C}_{ba}. \quad (4.62)$$

O primeiro termo do lado direito dessa igualdade representa as correlações explícitas entre as partículas mesoscópicas, ao passo que o segundo termo representa as interações *induzidas* pelas b componentes microscópicas. Esse último termo contém implicitamente os efeitos dessas componentes de menor dimensão nas correlações entre as partículas mesoscópicas [75]. Dada uma solução da equação de OZ para o sistema completo de $a + b$ componentes, o cálculo das correlações efetivas entre as a componentes de maior tamanho se resume essencialmente ao cálculo da matriz $\mathbf{S}_{bb} = (\mathbf{1} - \mathbf{C}_{bb})^{-1}$.

Para o caso específico do sistema de três componentes (colóides, contraíons e coíons), a Eq. 4.62 pode ser usada de forma simples para obter a seguinte função de correlação efetiva colóide-colóide. Designando as partículas coloidais como componente 1, sendo 2 o

índice referente a contraíons e 3 a componente referente aos colíons, a correlação efetiva assume a forma

$$\hat{c}_{eff} = \hat{c}_{11} + \frac{1}{\Delta_{bb}}(\hat{c}_{12}^2(1 - \hat{c}_{33}) + \hat{c}_{13}^2(1 - \hat{c}_{22})), \quad (4.63)$$

onde Δ_{bb} é o determinante da matriz $(\mathbf{1} - \mathbf{C}_{bb})^{-1}$:

$$\Delta_{bb} = (1 - \hat{c}_{22})(1 - \hat{c}_{33}) - |\hat{c}_{23}|^2. \quad (4.64)$$

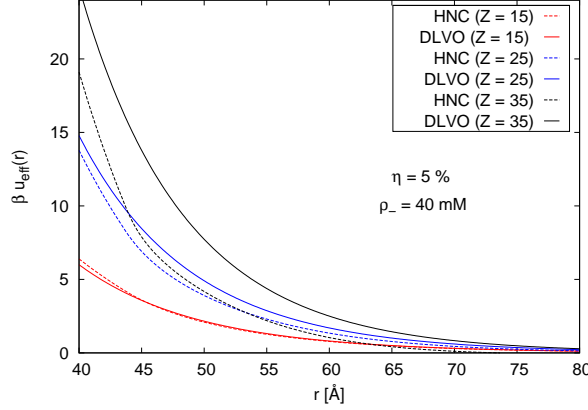


Figura 4.1: Comparação do potencial de pares efetivo obtido pela teoria de HNC no modelo primitivo (linhas tracejadas) com o potencial de DLVO (curvas contínuas) para diferentes cargas do colóide. Em todos os casos, a fração de volume é $\eta = 0.05$, e a concentração de sal no sistema é dada por $\rho_- = 40 \text{ mM}$. A medida em que a carga do colóide aumenta, desvios entre as duas teorias podem ser observados, indicando a presença de efeitos de condensação iônica.

A hipótese que permite definir o potencial de pares efetivo a partir desse formalismo é a de que a função de correção $g(r)$ obtida no modelo de uma componente deve coincidir com a correlação colóide-colóide $g_{11}(r)$ resultante no sistema multi-componente. De acordo com o teorema de Henderson¹, essa condição garante que o potencial efetivo é definido sem ambiguidades [76, 75]. Partindo-se dessa definição, podemos determinar o potencial de pares efetivo a partir de uma relação de clausura apropriada no modelo de uma componente. De acordo com a relação de HNC, o potencial de pares efetivo $u_{eff}(r)$ deve satisfazer a condição

$$g_{11}(r) = \exp(h_{11}(r) - c_{eff}(r) - \beta u_{eff}(r)), \quad (4.65)$$

onde usamos a condição $h(r) = h_{11}(r)$, onde $h(r)$ é a função de correlação total no modelo de uma componente. Assim, uma vez obtida a solução da equação de OZ na aproximação de HNC para o sistema multi-componente, Eqs. (4.52) e (4.55), o potencial de pares efetivo colóide-colóide pode ser obtido da relação

$$\beta u_{eff}(r) = h_{11}(r) - \log(h_{11}(r) + 1) - c_{eff}(r), \quad (4.66)$$

onde $c_{eff}(r)$ é obtido da transformada de Fourier da Eq. 4.62. Quando $r \gg 2a$, o termo logaritmo nessa expressão pode ser linearizado, de forma que assintoticamente $c_{eff} \rightarrow$

¹Esse teorema estabelece que a função de correlação é um funcional unívoco do potencial de pares.

$-\beta u_{eff}$. Essa relação pode ser usada para confrontar o potencial de DLVO Eq. 4.46 com aqueles obtidos na aproximação de HNC. Uma vez que essa última leva em conta as correlações íon-íon e colóide-íon de forma não-linear, essa comparação permite avaliar até que ponto a teoria linear constitui uma boa aproximação na descrição das correlações em suspensões coloidais. Na Fig. 4.1, mostramos tal comparação para diferentes valores da carga coloidal, em um caso específico no qual a fração de volume das partículas coloidais é $\eta = 4\pi\rho^3/3 = 5\%$, sendo $\rho_- = 40$ mM a concentração de coíons no sistema. Claramente, verificamos que a teoria de DLVO concorda com a aproximação de HNC para valores baixos da carga do colóide. A medida em que esse valor aumenta, no entanto, podemos observar grandes desvios entre as duas teorias. Esses desvios indicam que a teoria linear de DLVO perde sua validade nesse regime, de forma que efeitos de correlações não lineares devem ser incluídos na teoria [33, 19].

Capítulo 5

Resultados

5.1 Introdução

Nos capítulos anteriores, estudamos os métodos que podem ser empregados para o cálculo das propriedades termodinâmicas em suspensões coloidais carregadas. Em particular, mostramos como essas propriedades podem ser obtidas na aproximação de campo médio – mais precisamente nos modelos de cela e Jellium renormalizado – bem como em teorias que permitem incluir efeitos de correlações além de campo médio, como a teoria de funcionais de densidade e as equações de Ornstein-Zernike. Nosso objetivo agora é o de aplicar os métodos estudados com a finalidade de confrontar os resultados obtidos no contexto dessas diferentes teorias. Com isso, esperamos estabelecer o limite de validade das aproximações empregadas, além de avaliar qual método é mais eficaz para o cálculo de propriedades termodinâmicas em dadas circunstâncias.

Como discutido na introdução desse trabalho, o cálculo da compressibilidade osmótica é essencial ao estudo da estabilidade de suspensões coloidais sujeitas à ação do campo gravitacional. Veremos agora que essa quantidade mostra-se extremamente sensível ao método utilizado para seu cálculo, no contexto da teoria de campo médio. A fim de se analisar a estabilidade de suspensões coloidais torna-se portanto necessário primeiro compreender as causas dessa inconsistência termodinâmica, e então julgar qual método é o mais seguro para o cálculo da compressibilidade osmótica nesses sistemas. É essa a principal motivação para o estudo que faremos agora, aplicando as ferramentas desenvolvidas nos capítulos precedentes para analisar os efeitos das várias correlações no cálculo da equação de estado.

5.2 A compressibilidade osmótica

Vimos no capítulo 3 que a compressibilidade osmótica em uma suspensão coloidal com íons monovalentes pode ser obtida facilmente no formalismo do modelo de Jellium re-

normalizado, Eq. 3.14. Para isso, basta calcularmos a carga efetiva Z_{eff} para uma dada concentração de sal no reservatório ρ_s e fração de volume η . Por outro lado, vimos também que o cálculo dessas grandezas permite determinar o potencial de pares efetivo, o qual tem a forma do potencial de DLVO, Eq. 4.46, com a carga renormalizada contendo os efeitos não lineares das correlações colóide-íon. A partir desse potencial, a função de correlação colóide-colóide $g(r)$ é obtida facilmente no contexto da teoria das equações integrais no modelo de uma componente, discutida no capítulo 4. Finalmente, podemos usar essa função de correlação para determinar a compressibilidade osmótica via flutuações, Eq. 2.91. Assim, o cálculo da carga efetiva no modelo de Jellium renormalizado permite obter a compressibilidade osmótica χ_{osm} de forma simples por dois caminhos distintos: um deles baseado na equação de estado resultante da aplicação do teorema do contato, Eq. 3.12, e outro baseado na teoria de flutuações, Eq. 2.91. O que se verifica desse procedimento é que os dois caminhos resultam em valores completamente distintos para a compressibilidade osmótica, conforme podemos ver pela Fig. 5.1. Nessa figura, a compressibilidade osmótica reduzida $\beta\chi/\rho$ é mostrada como função da concentração de sal no reservatório ρ_s para diferentes valores da fração de volume coloidal η , nos contextos da equação de estado do modelo de Jellium (curvas pretas) e da teoria de flutuações (curvas vermelhas). O cálculo da função de correlação é realizado utilizando-se a aproximação de HNC no modelo de uma componente. Observamos desvios nas predições dos dois diferentes métodos em todos os casos. Embora esse desvio seja tolerável para frações coloidais baixas, observa-se um aumento gradual da diferença nos resultados a medida em que a fração volumétrica aumenta. Em alguns casos, observa-se que o desvio relativo entre as duas teorias é igual ou superior a 100%. Além disso, é observado que o desvio é maior em uma região que abrange de concentrações moderadas a altas de sal no reservatório, reduzindo-se a medida em que a concentração de coíons no sistema torna-se baixa.

Na Fig. 5.1, podemos visualizar o comportamento das compressibilidades como função da fração volumétrica, para diferentes valores da concentrações de sal ρ_s , da carga coloidal Z_{bare} e do raio do colóide a . Essas curvas evidenciam dois aspectos importantes. Primeiro, os desvios observados entre resultados de flutuações de KB (curvas vermelhas) e da equação de estado do modelo Jellium (curvas pretas) são sempre mais evidenciados em regiões intermediárias da fração de volume, tornando-se menores a medida em que a concentração coloidal diminui. O segundo aspecto interessante é que os desvios são encontrados mesmo em casos onde a carga superficial do colóide é relativamente baixa, longe ainda da região de saturação da carga efetiva. Esse fato em particular indica que dificilmente as diferenças observadas podem ser associadas a efeitos de renormalização de carga, uma vez que eles podem também ser observados em regiões onde efeitos de correlações iônicas são pouco importantes (curva linear da Fig. 3.3).

De maneira geral, inconsistências termodinâmicas surgem naturalmente como uma consequência do uso de aproximações em determinadas teorias. No entanto, as fortes dis-

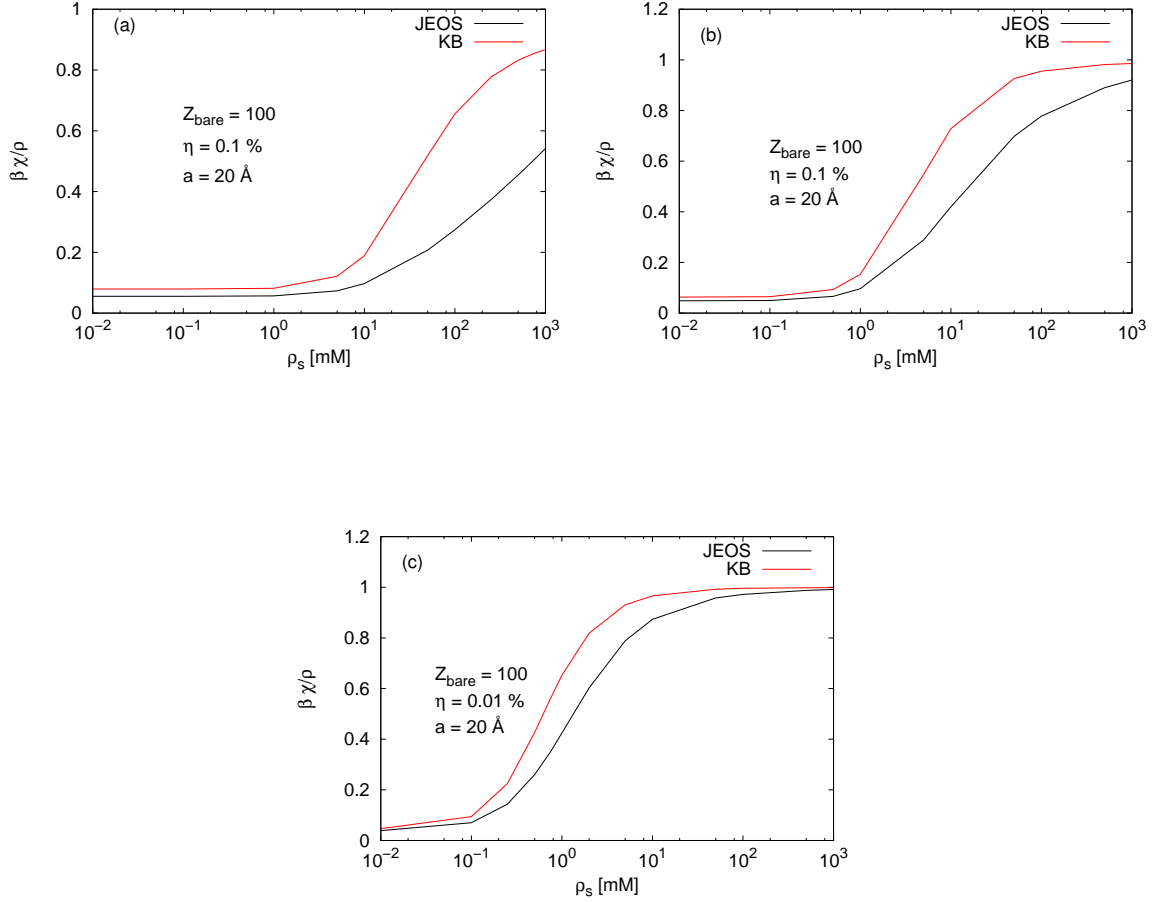


Figura 5.1: Compressibilidade reduzida $\beta\chi/\rho = (\partial\beta P/\partial\rho)^{-1}$ como função da concentração de sal do reservatório ρ_s em uma suspensão coloidal formada por colóides de carga $Z_{bare} = 100$ e raio $a = 20\text{\AA}$. As curvas vermelhas são resultados da teoria de flutuação, e as curvas pretas são obtidas via equação de estado do modelo de Jellium. As frações de volume $\eta = 4\pi a^3 \rho/3$ são dadas por: $\eta = 0.01$ (a), $\eta = 0.001$ (b), e $\eta = 0.0001$ (c). A medida em que a concentração aumenta, o desvio entre os dois métodos torna-se mais pronunciado.

crepâncias observadas nas Figs. (5.1) e (5.2) parecem não resultar apenas das imprecisões fatalmente originadas do uso de aproximações. Mais que isso, esses resultados parecem indicar que alguma contribuição importante não está sendo devidamente levada em conta no cálculo da compressibilidade osmótica. Para verificar essa hipótese, testamos uma modificação simples da relação de Rogers-Young discutida no capítulo 4. Nesse caso, o parâmetro α na Eq. 4.40 é determinado pela imposição de que a compressibilidade osmótica calculada via flutuações coincida com a obtida pela equação de estado do modelo de Jellium, Eq. 3.14. Embora esse procedimento produza resultados satisfatórios na região de baixa concentração de sal – onde o desvio nas compressibilidades é relativamente baixo – a relação de Rogers-Young com esse critério modificado de consistência rapidamente falha ao convergir a medida em que sal é adicionado ao sistema. Esse resultado

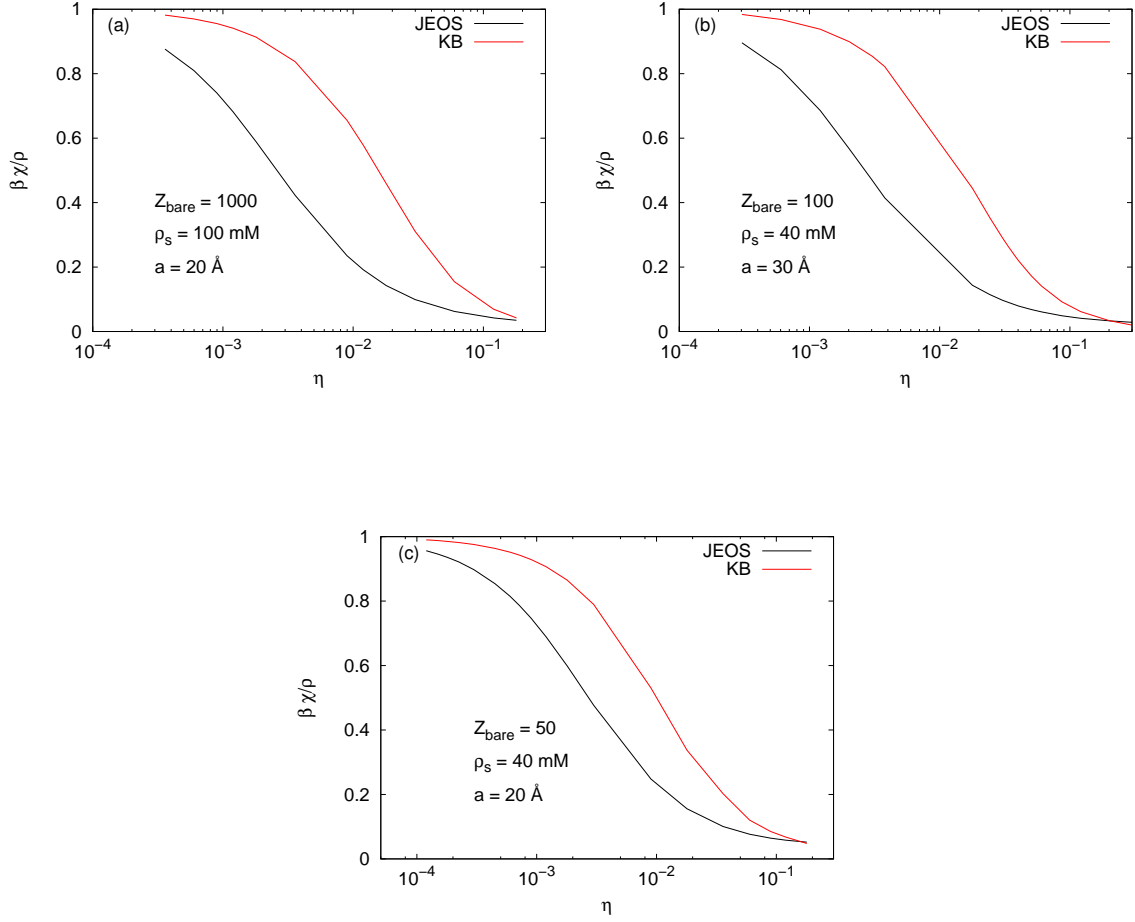


Figura 5.2: Compressibilidade reduzida $\beta\chi/\rho$ como função da concentração da fração de volume $\eta = 4\pi a^3/\rho$. As curvas vermelhas são resultados da teoria de flutuação, ao passo que as curvas pretas são obtidas via equação de estado do modelo de Jellium. Os parâmetros utilizados em cada um dos casos são: $\rho_s = 100$ mM, $Z = 1000$ e $a = 20\text{Å}$ (a), $\rho_s = 40$ mM, $Z = 100$ e $a = 30\text{Å}$ (b) e $\rho_s = 40$ mM, $Z = 50$ e $a = 20\text{Å}$ (c). Em todos os casos, observamos grandes desvios nas duas teorias, especialmente em regiões de concentração coloidal moderada.

pode ser observado na Fig. 5.3, a qual mostra a compressibilidade obtida via flutuações como função do parâmetro α para dois casos onde $\rho_s = 0$ mM e $\rho_s = 30$ mM. Em ambos os casos, a curva horizontal é a compressibilidade resultante da equação de Jellium, a qual independe de α . Claramente, não há intersecção do gráfico com a reta horizontal em $\rho_s = 30$ mM, indicando a ausência de soluções nesse caso. O mesmo comportamento é observado em uma extensa região de parâmetros onde ρ_s é não nulo. É importante observar que a abordagem padrão da aproximação de RY – onde o critério de consistência envolve as compressibilidades de virial e flutuações – não se aplica nesse caso, uma vez que a pressão de virial contém apenas contribuições das interações efetivas entre colóides à equação de estado.

A ausência de convergência da relação de RY para concentração moderadas de sal in-

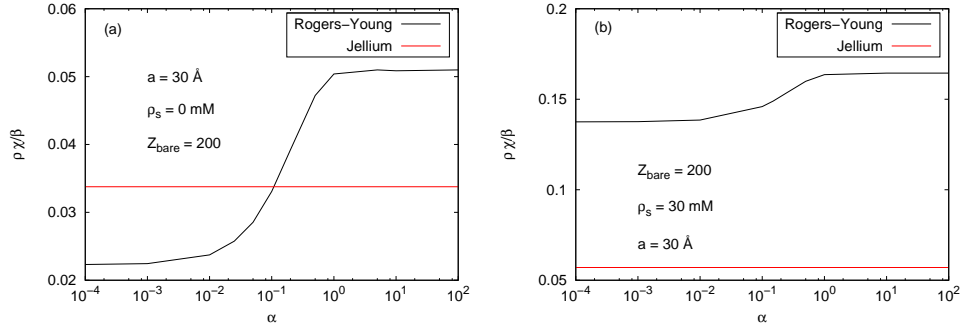


Figura 5.3: Compressibilidades $\rho\chi/\beta$ na aproximação de Rogers-Young, como função do parâmetro de ajuste α . Em ambos os casos, a carga coloidal tem valor $Z = 200$, a fração de volume é dada por 5%, e o raio do colóide é $a = 30\text{\AA}$. Embora a condição de auto-consistência tenha solução no caso $\rho_s = 0$ mM (a), não há solução para $\rho_s = 30$ mM, o mesmo acontecendo para outras concentrações de sal não nulas.

dica que os desvios observados não podem ser atribuídos apenas a simples diferenças nas aproximações adotadas para o cálculo das funções de correlação, sugerindo que as causas das discrepâncias têm origem mais fundamental. Uma análise detalhada das causas desses enormes desvios requer por sua vez um estudo da relevância das diferentes contribuições existentes para o cálculo de propriedades termodinâmicas. Tendo isso em mente, investigaremos agora três aspectos que podem ser responsáveis pelos desvios aqui apresentados: o cálculo das funções de correlação, as correlações coloidais e as correlações iônicas.

5.3 Funções de correlação

O cálculo da compressibilidade via flutuações no contexto do modelo de Jellium é realizado com base no modelo de uma componente, onde o potencial de pares efetivo tem supostamente a forma do potencial blindado de DLVO, Eq. 1.1, com parâmetros efetivos obtidos na aproximação de campo médio. À medida em que a concentração de íons aumenta, as correlações entre essas partículas devem se tornar mais relevantes. Uma vez que essas correlações são desprezadas na teoria de campo médio na qual o formalismo de Jellium se baseia, é possível que as cargas efetivas obtidas no modelo sejam incapazes de reproduzir corretamente as funções de correlação no modelo de uma componente. Mais que isso, é possível que as correlações iônicas produzam desvios na forma funcional do potencial de pares, o qual não necessariamente pode ser ajustado por um potencial blindado do tipo DLVO quando efeitos de correlações são não desprezíveis. Todos esses fatos podem fazer com que as correlações colóide-colóide $g(r)$ obtidas no modelo de uma componente sejam diferentes das correlações reais do sistema, comprometendo assim o cálculo da compressibilidade por meio das flutuações.

Uma vez que as discrepâncias no cálculo das compressibilidades ocorrem também em

regiões de cargas coloidais relativamente baixas, podemos aplicar a teoria das equações integrais no modelo primitivo para estudar o problema. Nessas regiões de baixa assimetria, a equação de OZ na aproximação de HNC para o modelo primitivo apresenta soluções convergentes, as quais podem ser encontradas numericamente através dos métodos discutidos no apêndice A. A fim de testar a validade das funções de correlação calculadas no modelo de uma componente, fazemos então uma comparação entre essas funções e aquelas obtidas pela solução da equação de OZ no modelo primitivo, Eqs. 4.55. No caso do modelo de uma componente, a interação efetiva é descrita pelo potencial de DLVO com parâmetros efetivos calculados no modelo de Jellium. A fim de realizar essa comparação, devemos fixar a concentração de sal *no sistema*, a qual coincide com a concentração de coíons na suspensão ρ_- . Isso deve ser feito porque as variáveis naturais no formalismo das equações integrais no modelo de uma componente são as concentrações médias de partículas no sistema. No entanto, a compressibilidade osmótica no modelo de Jellium, Eq. 3.14, deve ser calculada fixando-se a concentração no sal no *reservatório* ρ_s . A estratégia adotada para relacionar essas grandezas consiste em primeiro resolver a equação de Jellium no ensemble canônico via Eq. 3.3, onde as concentrações ρ_{\pm} no sistema são mantidas fixas. Uma vez obtida a carga efetiva, a concentração de sal no reservatório ρ_s é determinada a partir da condição de equilíbrio de Donnan, Eq. 3.11. É preciso ter em mente que esse procedimento não é auto-consistente, uma vez que nessa equação de equilíbrio químico as correlações entre os íons são completamente desprezadas.

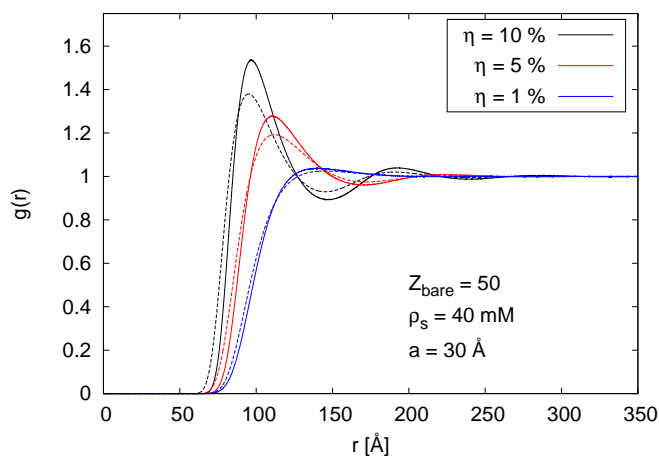


Figura 5.4: Funções de correlação colóide-colóide $g(r)$ obtidas pela equação de OZ no modelo primitivo (curvas contínuas) e no modelo de uma componente (curvas tracejadas). A carga do colóide é $Z = 50$, sendo seu raio $a = 30\text{Å}$, e $\rho_- = 40\text{mM}$ a concentração de coíons no sistema. As frações de volume nos três casos são dadas por $\eta = 10\%$ (curvas pretas), $\eta = 1\%$ (linhas vermelhas) e $\eta = 0.1\%$ (linhas azuis).

Na Fig. 5.4, mostramos o resultado da comparação entre as funções de correlação obtidas no modelo de uma componente (OCM) e no formalismo do modelo primitivo (PM), para o caso de uma suspensão coloidal com carga $Z = 50$, raio $a = 30\text{Å}$ e concentração de sal no sistema $\rho_- = 40\text{mM}$. Em altas concentrações coloidais, verificamos desvios nos duas abordagens, sendo que no modelo primitivo a função de correlação é típica de um sistema

mais estruturado. Esses desvios podem ser atribuídos à forma na qual as correlações entre colóides são introduzidas no modelo de Jellium. Como discutido no capítulo 3, o modelo assume que os colóides se distribuem de modo a formar um *background* homogêneo, típico de um sistema desestruturado. Obviamente, essa hipótese é violada a altas concentrações coloidais, quando os colóides se estruturam de maneira ordenada, típica de um estado sólido. Quando a fração de volume diminui, os desvios entre os modelos primitivos e de uma componente tornam-se menores, de modo que a apresentarem uma concordância excelente já em $\eta = 1\%$.

Embora a função de correlação obtida no modelo de Jellium apresente desvios com relação àquela calculada no modelo primitivo – onde todos os efeitos de correlação são explicitamente considerados – esses desvios não são suficientes para explicar a discrepância observada no cálculo das compressibilidades. Isso porque os desvios observados no cálculo das funções de correlação ocorrem em regiões de altas concentrações coloidais, onde as discrepâncias no cálculo das compressibilidades são pequenas, conforme mostra a Fig. 5.2. Em regiões de concentração coloidal moderada – nas quais as compressibilidades apresentam desvio mais pronunciado – as funções de correlação obtidas no modelo primitivo com parâmetros efetivos do modelo de Jellium apresentam boa concordância com as obtidas no modelo primitivo na aproximação de HNC. Como consequência, as compressibilidades de flutuação calculadas nos dois formalismos apresentam desvios toleráveis uma em relação a outra, conforme podemos ver na Fig. 5.5. Nessa figura, comparamos as compressibilidades osmóticas calculadas via flutuações no modelo primitivo (curvas pretas) com suas equivalentes obtidas no modelo de Jellium (curvas vermelhas), bem como aquelas obtidas por meio da equação de estado de Jellium, Eq. 3.14, (linhas azuis). As cargas coloidais utilizadas são $Z = 40$ e $Z = 50$, sendo as frações volumétricas $\eta = 0.05$ e $\eta = 0.01$, respectivamente. No primeiro caso, observamos algum desvio entre os cálculos de flutuações. Para $\eta = 0.01$, entretanto, esses desvios são desprezíveis. Em ambos os casos, observamos uma grande discrepância entre os cálculos via flutuações e via equação de estado.

Todas essas observações permitem concluir que, embora existam divergências no cálculo das funções de correlação para os modelos efetivo (de uma componente) e primitivo em altas concentrações coloidais, essas são insuficientes para justificar a grande inconsistência termodinâmica observada no modelo de Jellium.

5.4 Correlações coloidais

Uma possível explicação para a falta de consistência no cálculo das compressibilidades pode ser a ausência dos efeitos diretos das correlações coloidais no cálculo da equação de estado [41, 77]. De fato, o cálculo da equação de estado no modelo de Jellium é baseado no teorema do contato, o qual contém apenas as contribuições do eletrólito que colide com as paredes confinantes. Ao introduzirmos uma correção de gás ideal $\beta P = \rho$

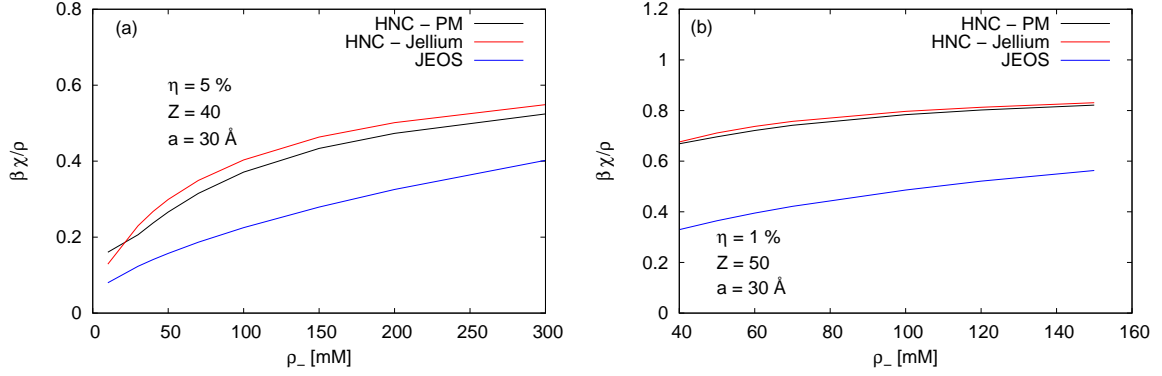


Figura 5.5: Compressibilidades $\rho\chi/\beta$ calculadas via flutuações no modelo primitivo (linhas pretas), no modelo de uma componente (linhas vermelhas) e por meio da equação de estado do modelo de Jellium (linhas azuis). Em ambos os casos, o raio do colóide é dado por $a = 30 \text{ \AA}$. A carga do colóide e a fração de volume são fixados em: $\eta = 0.05$ e $Z = 40$ (a), e $\eta = 0.01$ e $Z = 50$ (b).

à essa equação de estado, *assumimos* que os efeitos das interações entre os colóides são irrelevantes ao cálculo da equação de estado. Essa hipótese é corroborada por simulações de Monte Carlo em sistemas deionizados [28, 78, 79]. Essas simulações mostram que a contribuição dos contraíons é a dominante para o cálculo da equação de estado, sendo que as interações entre os colóides desempenham, em geral, um papel secundário [28]. Essa situação não é clara, entretanto, no caso onde o sistema encontra-se em equilíbrio com um reservatório de sal. Nesse caso, a quantidade termodinâmica de maior relevância é a pressão osmótica Π . Para sistemas dominados por partículas de sal, ou seja, sistemas nos quais a concentração de sal excede em muito a concentração de contraíons livres provenientes da dissociação, $\rho Z_{eff}/2\rho_s \ll 1$, a pressão osmótica é em geral pequena, uma vez que a pressão exercida nos dois lados da membrana semi-permeável são praticamente iguais. Nesse contexto, é possível argumentar que a contribuição dos colóides passe a desempenhar papel importante no cálculo de propriedades osmóticas. Por outro lado, a teoria de flutuações naturalmente leva em conta os efeitos de correlação entre colóides. Mesmo no contexto do modelo de uma componente, as correlações coloidais são levadas em conta de forma não linear através do cálculo da função de correlação na aproximação de HNC.

A maneira mais simples de comparar os efeitos de correlações entre colóides no cálculo da equação de estado consiste em comparar a pressão osmótica $\beta\Pi$ com a pressão de excesso obtida no modelo de uma componente. Essa última quantidade pode ser facilmente obtida no modelo de Jellium no qual, como vimos, o potencial de DLVO surge naturalmente como potencial de pares efetivo. Assim, uma vez obtida a função de correlação na aproximação de HNC, a contribuição das interações efetivas coloidais à equação de estado

podem ser facilmente obtida calculando-se a pressão virial de excesso no modelo de uma componente. Nesse caso, cuidado especial deve ser tomado para se levar em conta de forma adequada a dependência do potencial no estado termodinâmico, $\beta u_{eff} = \beta u_{eff}(\rho)$. Substituindo o potencial efetivo de DLVO Eq. 1.1 na equação de virial para um potencial dependente do estado, Eq. 2.22, podemos escrever a pressão de excesso na forma:

$$\beta P^{ex} = \frac{2\pi\rho^2}{3} \int_0^\infty dr r^2 g(r) \beta u_{eff}(r) (\kappa r + 1) + \pi\rho^2 \int_0^\infty dr r^2 \beta u_{eff}(r) g(r) \left(\kappa r - \frac{2(\kappa a)^2}{(1 + \kappa a)} \right), \quad (5.1)$$

onde βu_{eff} é o potencial de DLVO.

Na Fig. 5.6, podemos visualizar o comportamento da pressão de excesso como função da fração de volume, bem como o comportamento correspondente da pressão osmótica obtida pela equação de estado do modelo de Jellium. Além da pressão de excesso, mostramos também a pressão resultante das interações de exclusão dos colóides, a qual pode ser calculada de forma quase exata pela equação de estado de Carnahan e Starling (CS) [80]:

$$\beta P^{HS} = \rho \left[\frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta^3)} \right]. \quad (5.2)$$

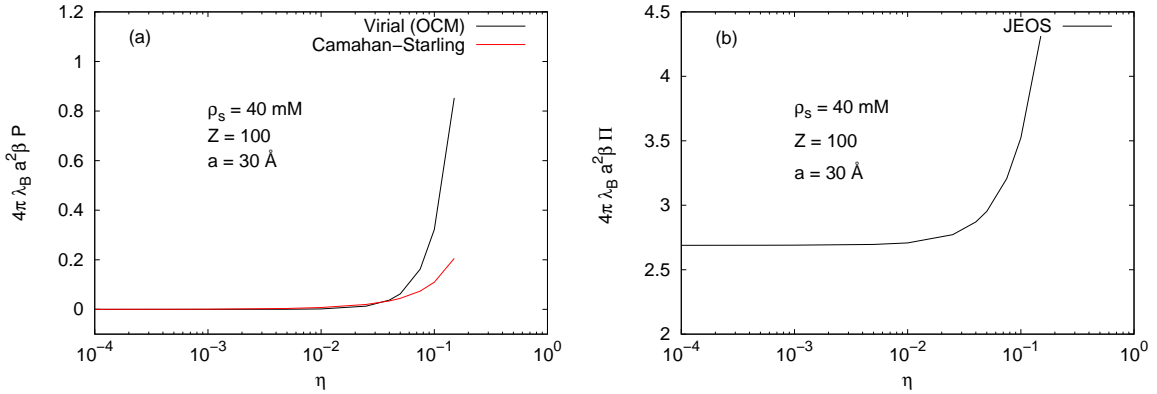


Figura 5.6: Pressão como função da fração de volume para o sistema caracterizado pelos parâmetros $a = 30 \text{ \AA}$, $\rho_s = 40 \text{ mM}$ e $Z = 100$. Em (a), a pressão reduzida de excesso $4\pi\lambda_B a^2 \beta P^{ex}$ é calculada usando-se a equação de virial (curva preta) e a equação de estado para esferas duras (curva vermelha). O resultado correspondente para a pressão osmótica reduzida $4\pi\lambda_B a^2 \beta \Pi$ é mostrada em (b). Exceto no caso de altas concentrações coloidais, a condição $|P^{ex}| \ll \Pi$ é verificada.

A diferença de escala nos dois gráficos da Fig. 5.6 evidencia o fato de que as contribuições devidas às interações coloidais são – salvo em regiões de altas frações volumétricas – pequenas frente à pressão osmótica resultante do equilíbrio de Donnan. De fato, a pressão de excesso dos colóides tende a diminuir ainda mais com o aumento da concentração de sal, de forma a se aproximar da pressão de esferas rígidas P^{HS} no limite de sistemas dominados por partículas de sal. Isso ocorre porque as interações eletrostáticas entre os colóides tornam-se mais blindadas à medida em que a concentração de sal aumenta.

Esse efeito pode ser facilmente visualizado com base no potencial de DLVO, uma vez que o comprimento de Debye κ^{-1} responsável pela blindagem eletrostática decresce a medida em que aumentamos ρ_s , fazendo com que o alcance das interações eletrostáticas decaia rapidamente. Tendo em vista esses aspectos, torna-se difícil associar as discrepâncias observadas no cálculo das compressibilidades osmóticas a efeitos de correlações entre colóides no cálculo da equação de estado.

5.5 Correlações iônicas

Como já mencionamos, os efeitos de correlações iônicas tendem a se tornar mais importantes com o aumento da concentração de sal, o que pode levar a desvios na teoria de campo médio. Na verdade, é fato bem estabelecido que correlações entre microíons são essenciais na descrição de suspensões coloidais na presença de íons multivalentes, invalidando a aproximação de campo médio nesses casos. Da mesma forma, é possível que contribuições dessa natureza venham a desempenhar papel não trivial no cálculo de propriedades termodinâmicas em sistemas com altas concentrações iônicas, mesmo no caso de íons monovalentes.

Infelizmente, a inclusão de correlações iônicas no contexto do modelo de Jellium renormalizado não é simples, uma vez que a formulação do modelo exige que o potencial assintótico tenha a forma linear descrita pela Eq. 3.6. A inclusão de correlações entre os microíons leva a desvios nessa forma linear, gerando ambiguidades na definição da carga efetiva. Por outro lado, uma reformulação do modelo no sentido de contemplar efeitos de correlações iônicas na forma do potencial assintótico faria com que a teoria perdesse sua conexão com o potencial de DLVO, o qual é também baseado na forma assintótica linear da Eq. 3.6. Apesar dessa dificuldade em incluir-se efeitos além de campo médio no modelo de Jellium, é possível introduzir correções adequadas na equação de estado dessa teoria. A maneira mais direta de se adicionar essas correções consiste em simplesmente incluir na equação de estado, Eq. 3.12 um termo referente à pressão de excesso devida às interações entre os microíons:

$$\beta P = \rho + \rho_+ + \rho_- + \beta P^{ex} = \rho + \beta P_{bulk}, \quad (5.3)$$

onde P_{bulk} é a pressão do eletrólito no *bulk*. Essa equação de estado está de acordo com a expressão obtida pelo teorema de contato em um sistema infinito, Eq. 2.67. A pressão iônica de excesso pode ser aproximada pela pressão de um eletrólito binário na teoria de Debye-Hückel [29]:

$$\beta P_{DH}^{ex} = \frac{1}{4\pi a_i^3} \left(\log(1 + \kappa a_i) - \kappa a_i + \frac{(\kappa a_i)^2}{2(1 + \kappa a_i)} \right), \quad (5.4)$$

onde a_i é o raio iônico $e\kappa^2 = 4\pi\lambda_B\sqrt{(Z_{eff}\rho)^2 + (2\rho_s)^2}$. É necessário ter em mente que a adição dessa contribuição não é por si suficiente para contemplar os efeitos de correlação,

uma vez que os parâmetros efetivos são ainda obtidos no contexto da aproximação de campo médio. Uma forma de se incorporar efeitos de correlações iônicas de forma auto-

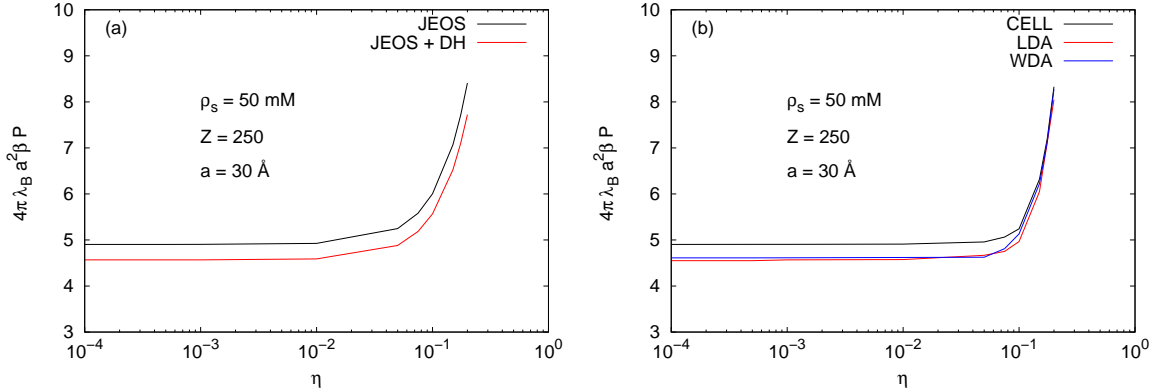


Figura 5.7: Pressão reduzida como função da fração de volume para um sistema de colóides de carga $Z = 250$, raio $a = 30\text{\AA}$ e concentração de sal $\rho_s = 50\text{mM}$. O raio dos íons tem valor $a_i = 2.5\text{\AA}$. Em (a), comparamos a equação de Jellium usual, Eq. 3.12, (curva preta) com a equação de estado modificada pela inclusão de correlações via Eq. 5.4 (curva vermelha). Na parte (b), comparamos os resultados do modelo de cela na aproximação de campo médio (curva preta) com aqueles obtidos nas aproximações de LDA (curva vermelha) e WDA (curva azul).

consistente consiste em adotar a teoria de funcionais de densidade discutida no capítulo 4 no contexto do modelo de cela. Embora esse modelo não permita obter o potencial de pares efetivo de forma direta, a inclusão de correlações por meio de equações modificadas de PB pode ser facilmente implementada [69, 81]. No Apêndice B, discutimos detalhes da implementação das aproximações LDA e WDA no modelo de cela. Assim como no modelo de Jellium, o cálculo da equação de estado na aproximação LDA requer a introdução da correção βP_{DH}^{ex} na equação de estado [82]. Nesse caso, a pressão de excesso é calculada de forma *local* na parede em $r = R$. A introdução desse fator de correção se justifica pelo fato de que a aproximação local falha ao descrever a deflexão sofrida pelos microíons próximos à parede de confinamento. Na Fig. 5.7, mostramos os efeitos de correlações iônicas no cálculo da equação de estado para um sistema com $Z = 250$, $a = 30\text{\AA}$ e $\rho_s = 50\text{mM}$. No gráfico (a), comparamos os efeitos da inclusão de correlações via Eq. 5.4 no cálculo da equação de estado do modelo de Jellium renormalizado. Embora esses efeitos sejam importantes para valores moderados da fração de volume, vemos que eles se tornam menos relevantes a medida em que aumentamos a concentração de colóides. Comportamento similar é observado no caso das aproximações LDA e WDA no modelo de cela, conforme podemos observar na parte (b) dessa figura.

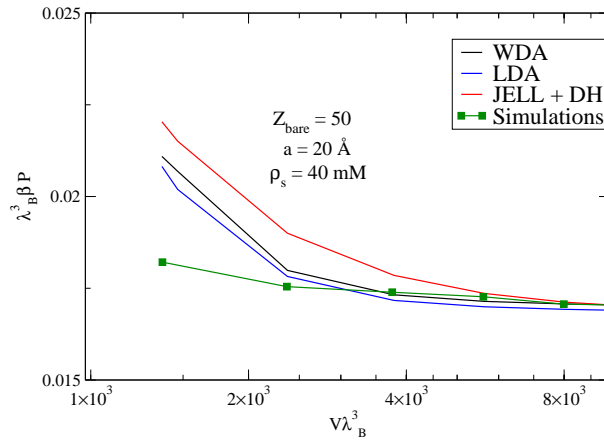


Figura 5.8: Pressão reduzida $\lambda_B^3\beta P$ como função do volume reduzido da célula de Wigner-Seitz V/λ_B^3 para colóides de carga $Z = 50$ e raio $a = 20\text{\AA}$. A concentração de sal no reservatório tem valor $\rho_s = 40\text{mM}$, e o raio iônico é dado por $a_i = 2\text{\AA}$. A curva vermelha representa resultados do modelo Jellium, a curva preta descreve resultados da WDA, enquanto que a curva azul descreve os resultados da LDA, sendo os resultados de simulação descritos pela curva verde.

Embora possamos observar desvios razoáveis em valores intermediários da fração de volume, os efeitos de correlações iônicas tornam-se irrelevantes a medida em que a concentração de colóides aumenta. Esse comportamento contradiz os resultados de simulações na cela, segundo os quais os efeitos de correlações iônicas são relevantes em todas as faixas de concentrações coloidais, especialmente para valores grandes dessas concentrações. Esse resultado pode ser visualizado na Fig. 5.8, na qual os resultados obtidos através das teorias de Jellium, LDA e WDA são comparadas com a equação de estado obtida por meio de simulação de MC em uma cela de Wigner-Seitz. Claramente, os resultados de simulações parecem indicar que os efeitos de correlações iônicas são de fato relevantes ao cálculo da equação de estado.

Capítulo 6

Conclusões

O presente trabalho representa a parte final de uma pesquisa realizada durante um período de 4 anos no IF-UFRGS, sob orientação do Prof. Yan Levin e colaboração de Alexandre P. dos Santos. Durante esse período, trabalhamos para a extensão do modelo de Jellium renormalizado, o qual mostra-se mais eficaz que o tradicional modelo de cela por ser absolutamente consistente com o potencial efetivo de DLVO. Entre as extensões realizadas, incluímos efeitos de correlações coloidais e correlações entre contraíons trivalentes no cálculo da carga efetiva [57, 58]. Ao tentar aplicar o modelo ao cálculo do perfil de sedimentação de suspensões coloidais, nos deparamos com graves inconsistências no cálculo das compressibilidades osmóticas, o que demandou um estudo mais aprofundado do cálculo da equação de estado nesses sistemas. Até então, essas inconsistências haviam sido atribuídas a efeitos de correlações coloidais inexistentes na equação de estado dos modelos de campo médio. Nossos estudos indicaram que esse não é o efeito dominante, e que as correlações iônicas podem também ser relevantes, mesmo no caso de suspensões coloidais com íons monovalentes [83].

Inconsistências termodinâmicas surgem naturalmente quando métodos distintos são aplicados para o cálculo da equação de estado. Um exemplo comum é o cálculo da compressibilidade para um eletrólito simples no contexto da teoria de Debye-Hückel, mesmo no caso simples de íons pontuais [9]. Enquanto que a teoria de flutuações prevê um comportamento típico de gás ideal, a teoria de virial permite obter correções a esse comportamento, da ordem $\rho^{3/2}$. Obviamente, essas contribuições podem ser relevantes em regiões de concentrações moderadas. Nesse caso, o caráter analítico da teoria permite avaliar de forma simples qual é o método mais preciso para o cálculo da equação de estado. Essa condição não se verifica em sistemas fortemente correlacionados, quando efeitos de correlações devem ser estudadas por meio de teorias mais sofisticadas que lidam de forma não linear com essas correlações. Nessas situações, o uso de técnicas de simulação computacional é particularmente útil para avaliar quais os métodos mais precisos para o cálculo de propriedades termodinâmicas. Infelizmente, a ausência de simulações no *bulk* para o caso de sistemas coloidais com concentrações altas de sal adicionado dificulta a

avaliação no caso em questão.

A fim de julgar qual a forma mais adequada de se calcular a equação de estado, abandonamos a descrição de campo médio para introduzir de forma consistente as várias correlações presentes no sistema. Para isso, adotamos o uso de teorias mais elaboradas, como as equações integrais no modelo primitivo, e a teoria de funcionais de densidade nas aproximações LDA e WDA. Embora nossos resultados não tenham sido conclusivos no sentido de apontar de forma definitiva a causa das discrepâncias observadas, eles ainda assim permitem estabelecer algumas conclusões importantes. Primeiro, mostramos que nas regiões onde as discrepâncias são mais críticas, as funções de correlação obtidas pelo modelo de Jellium concordam bem com resultados de equações integrais no modelo primitivo, de forma que ambas teorias preveem comportamentos similares para as compressibilidades osmóticas. Assim, as cargas efetivas calculadas no modelo de Jellium reproduzem corretamente as propriedades estruturais nessas regiões. O segundo ponto importante foi mostrar que, ao contrário do sugerido em trabalhos anteriores [41, 47], as correlações entre os colóides não representam a contribuição dominante para o cálculo da equação de estado em sistemas com muito sal adicionado. Pelo contrário, os efeitos das interações iônicas representam papel não trivial nesses casos.

Apesar do modelo de Jellium não ser facilmente estendido para contemplar de maneira consistente as correlações iônicas, vimos que as teorias LDA e WDA apresentam boa concordância com resultados de simulação na cela. Para o caso de altas concentrações de colóides, essas teorias preveem uma diminuição dos efeitos de correlações entre os íons, de modo a coincidir com resultados de campo médio nessa região. Esse comportamento contrasta severamente com os resultados de simulação. Essa discrepância entre teoria e simulação pode ser consequência de efeitos de exclusão entre os íons, os quais tornam-se mais relevantes em sistemas mais confinados. É possível que o uso de funções peso mais adequadas na aproximação de WDA, ou ainda de uma pressão de excesso que leve em conta de forma mais consistente efeitos de exclusões iônicas na aproximação de LDA venham a restaurar a boa concordância entre teoria e simulação observada em regiões de menor fração volumétrica.

Para finalizar, é importante observar que as técnicas aqui empregadas podem ser também aplicadas no estudo de uma variedade de sistemas fortemente acoplados, como suspensões coloidais com íons multivalentes, possibilitando uma vasta extensão desse estudo.

Capítulo 7

Apêndice A

Vamos agora analisar alguns aspectos importantes da implementação numérica utilizada para solução da equação de Ornstein-Zernike. Como vimos no capítulo 4, o método de solução se baseia em um processo iterativo, no qual a equação de OZ é resolvida algebricamente no espaço de Fourier em cada passo da iteração. As transformadas de Fourier são obtidas numericamente por uma discretização das Eqs. (4.41) e (4.42) em um *grid* de N pontos igualmente espaçados:

$$\tilde{f}_{ij}(m\delta k) = 4\pi\sqrt{\rho_i\rho_j}\delta r \sum_{l=0}^{N-1} \tilde{f}_{ij}(l\delta r) \sin(mn\delta r\delta k), \quad (7.1)$$

onde $\tilde{f}(k) \equiv k\hat{f}(k)$ e δr e δk são as larguras em cada *grid* nos espaços r e k , respectivamente. Embora essa integração possa ser realizada através do método de trapézio usual, o custo computacional exigido para essa operação escala com $\sim N^2$, o que torna o processo extremamente lento. Uma alternativa é o uso do algoritmo da transformada rápida de Fourier (FFT), a qual permite realizar a mesma operação com um custo computacional da ordem $N \log_2(N)$ [61]. Basicamente, a transformada rápida de Fourier utiliza uma forma de recursão para calcular o somatório

$$\hat{f}_m = \sum_{l=0}^{N-1} f_l e^{2\pi i l m / N}. \quad (7.2)$$

Em linhas gerais, o algoritmo consiste em dividir o vetor f_l em suas componentes pares e ímpares, definindo dois vetores equivalentes de $N/2$ componentes. O resultado equivale a tomar duas transformadas discretas de Fourier de tamanho $N/2$. Novamente, cada vetor pode ser subdividido em dois novos vetores, formados por suas componentes pares e ímpares. O processo é repetido até que cada transformada se reduza a um único termo. Associando às divisões em termos pares o algarismo 0 e aos termos ímpares o algarismo 1, as transformadas resultantes podem ser encontradas por um procedimento numérico conhecido como *reversão de bits* [61, 84]. Para que esse procedimento seja realizado, é necessário que o tamanho do vetor \hat{f} submetido à transformada seja uma potência de 2,

$N = 2^m$. Além disso, a ortogonalidade das funções seno exige que os espaçamentos no *grid* satisfaçam a condição $\delta k \delta r = \pi/N$.

Uma vez que as funções $rc_{ij}(r)$ submetidas à transformada de Fourier variam de forma abrupta na vizinhança do ponto $r = a_{ij}$, o espaçamento no espaço real δr deve ser pequeno o suficiente para descrever de forma precisa o comportamento nessa região. Por outro lado, esse valor não pode ser tão pequeno de forma a tornar imprecisas as funções no espaço recíproco (visto que $\delta k \sim 1/\delta r$). Nesse trabalho, usamos o valor $\delta r = 0.005$. Além disso, o tamanho do *grid* deve ser grande o suficiente para evitar o efeito conhecido como *aliasing* no domínio de frequências [61, 15]. Esse efeito resulta em imprecisões no cálculo da transformada de Fourier em valores de alta frequência [15, 85]. De fato, para valores grandes de $k = m\delta k$, a exponencial na Eq. 7.2 oscila de forma violenta, resultando em imprecisões numéricas no cálculo de $\hat{f}(k)$ para valores grandes k . Duas estratégias podem ser aplicadas para amenizar esses efeitos. A primeira consiste simplesmente em tomar um valor suficientemente grande para o tamanho do *grid* numérico, resultando em maior custo computacional. A segunda alternativa consiste em realizar interpolações da função $f(r)$ em cada intervalo do *grid*. A vantagem desse método é que ele permite obter resultados precisos com um *grid* razoavelmente pequeno ($\sim 2^{12}$), aumentando a performance do algoritmo [61, 85]. No presente trabalho, optamos pela primeira alternativa, usando um *grid* numérico de tamanho $N = 2^{16}$.

Uma vez incorporada no algoritmo uma subrotina apropriada para o cálculo da transformada rápida de Fourier, o algoritmo para solução segue o procedimento delineado no capítulo 4. Em geral, o procedimento de iteração direta resulta em um número elevado de iterações necessárias para equilibrar a solução, especialmente em casos onde a carga coloidal é alta. Para aprimorar a performance do algoritmo, evitando um número excessivo de iterações, utilizamos duas estratégias de otimização. O primeiro método se baseia em encontrar a solução para um conjunto de parâmetros para os quais a solução de OZ é resolvida de forma razoavelmente simples (em geral, uma carga coloidal baixa). Esses parâmetros são então gradualmente alterados até que atinjam um valor desejado, usando sempre a solução anterior como estimativa inicial para o próximo conjunto de parâmetros. O segundo método consiste em atualizar as funções em cada passo da iteração de modo que as estimativas sejam obtidas como combinações adequadas das estimativas usadas em passos anteriores. Para isso, adotamos aqui um método adaptativo conhecido como *método de Ng* [86], o qual descreveremos a seguir.

7.1 O método de Ng

O processo iterativo adotado na solução da equação de OZ pode ser descrito por uma relação da forma $A(f) = f$, onde A é um operador funcional não linear, e f é um vetor em um espaço de funções reais. Em sua forma mais simples, o processo é resolvido usando-

se atualizações para as funções f da forma $f_{n+1} = A(f_n)$, onde f_n é a função resultante do n -ésimo passo iterativo.

Uma forma mais geral de atualizar as funções entradas f_{n+1} consiste em considerar soluções formadas por superposições lineares de l passos antecedentes:

$$f_{n+1} = \sum_{i=1}^l \alpha_i f_{n-i} + \left(1 - \sum_{i=1}^l \alpha_i\right) f_n = f_n + \sum_{i=1}^l \alpha_i (f_{n-i} - f_n), \quad (7.3)$$

onde α_i são coeficientes determinados de forma a acelerar o processo de convergência. O caso mais usual em que $l = 1$ reproduz a mistura simples $f_{n+1} = \alpha f_{n-1} + (1 - \alpha) f_n$ geralmente adotada em processos iterativos. Em casos onde a solução é de difícil convergência, como ocorre na equação de OZ, torna-se necessário utilizar um número maior de coeficientes $l > 1$. A questão de otimização nesse caso se resume a encontrar o conjunto de coeficientes $\{\alpha_i\}$, ($i = 1, \dots, l$) que produzem a estimativa f_{n+1} na Eq. 7.3 mais próxima da solução real do problema. Mais precisamente, queremos encontrar os coeficientes que minimizam a quantidade $\Delta \equiv |A(f_{n+1}) - f_{n+1}|$. Essa grandeza pode ser escrita de forma simples em termos dos coeficientes $\{\alpha_i\}$ se assumirmos que o operador A é linear. Embora esse não seja o caso, podemos aproximar esse operador por um operador linear na vizinhança próxima do ponto f_n , na n -ésima iteração. Assim, definindo o vetor $\delta_i \equiv A(f_i) - f_i$, e usando a relação (7.3), podemos aproximar a grandeza $A(f_n) - f_n$ pela relação:

$$A(f_{n+1}) - f_{n+1} = \delta_n + \sum_{i=1}^l \alpha_i (\delta_{n-i} - \delta_n). \quad (7.4)$$

A função a ser otimizada em termos do conjunto $\{\alpha_i\}$ pode então ser escrita na forma

$$\Delta^2 = \left| \delta_n + \sum_{i=1}^l \alpha_i \delta_{0i} \right|^2, \quad (7.5)$$

onde $\delta_{0i} \equiv \delta_{n-i} - \delta_n$. Podemos agora aplicar a condição de extremização $\partial \Delta^2 / \partial \alpha_j = 0$, da qual resultam as relações:

$$\frac{\partial \Delta^2}{\partial \alpha_j} = 2(\delta_n, \delta_{0j}) + 2 \sum_{i=1}^l \alpha_i (\delta_{0i}, \delta_{0j}) = 0, \quad (7.6)$$

onde o produto escalar (f, g) de duas funções reais é definido da forma usual:

$$(f, g) = \int_0^\infty dx f(x) g(x). \quad (7.7)$$

Definindo os vetores \mathbf{a} de componentes α_i , bem como o vetor \mathbf{x} de componentes $x_i = -(\delta_n, \delta_{0i})$, podemos reescrever a Eq. 7.6 na seguinte forma matricial:

$$\mathbf{M} \cdot \mathbf{a} = \mathbf{x}, \quad (7.8)$$

onde \mathbf{M} é a matriz de elementos $M_{ij} = (\delta_{0i}, \delta_{0j})$. Após encontrar a solução algébrica dessa equação, podemos estimar como entrada para o novo passo iterativo o vetor

$$f_{n+1} = A(f_n) + \sum_{i=1}^l \alpha_i (A(f_{n-i}) - A(f_n)). \quad (7.9)$$

É importante observar que usamos as funções $A(f_i)$ no lugar das funções f_i no lado direito dessa expressão. Isso é feito a fim de que a nova estimativa pertença ao subespaço gerado pelas imagens do operador A .

Na prática, implementamos o método da seguinte forma. Em cada passo de iteração, armazenamos as entradas e saídas $c^0(r)$ da equação de OZ. Essas funções são chamadas por uma subrotina que a cada passo de iteração atualiza os elementos da matriz \mathbf{M} e do vetor \mathbf{x} , e em seguida resolve a equação matricial Eq. 7.8 a fim de obter os coeficientes α_i . Em geral, foram usados $l = 6$ coeficientes para determinar a próxima estimativa $c^0(r)$.

No caso da equação de OZ para o sistema multicomponente, a aplicação direta do método em cada uma das seis funções de entrada $c_{ij}^0(r)$ não otimiza o processo de convergência. Isso ocorre porque o operador A depende nesse caso parametricamente das seis correlações. Como alternativa, definimos o vetor f_n em cada iteração como o produto externo dos seis vetores de entrada c_{ij}^0 . Em geral, o método é extremamente eficaz, reduzindo por um fator da ordem de 10 o número total de iterações necessárias para a convergência da solução.

Capítulo 8

Apêndice B

Discutiremos agora com algum detalhe o método de solução das equações de Poisson-Boltzmann modificadas resultantes da aplicação dos métodos LDA e WDA, discutidos no capítulo 4.

Sendo ρ_s a concentração de sal no reservatório, a distribuição de íons no interior da cela é dada por:

$$\rho_{\pm}(r) = \rho_s \exp(\mp\psi(r) - \beta\mu_{\pm}^{ex}(r) + \beta\mu_s^{ex}(\rho_s)). \quad (8.1)$$

O potencial químico de excesso no sistema $\mu^{ex}(r)$ é um funcional das densidades $\rho_{\pm}(r)$, e sua forma explícita pode ser aproximada pelo potencial químico obtido no contexto da teoria de Debye-Hückel para um eletrólito simples:

$$\beta\mu_{\pm}[\rho_+(r), \rho_-(r)] = \frac{-\kappa(r)\lambda_B}{2(1 + \kappa(r)a_i)}, \quad (8.2)$$

onde a_i é o raio iônico, e $\kappa(r)$ é o inverso do comprimento de Debye para o eletrólito, o qual é nesse caso um funcional de $\rho_{\pm}(r)$:

$$\kappa^2[\rho_+(r), \rho_-(r)] = 4\pi\lambda_B(\rho_+(r) + \rho_-(r)). \quad (8.3)$$

O cálculo do potencial químico de excesso do reservatório μ_s^{ex} é realizado da mesma forma, substituindo-se as concentrações $\rho_{\pm}(r)$ pela concentração de sal ρ_s . Como discutido no capítulo 4, essa dependência local de $\beta\mu_{\pm}(r)$ com relação às distribuições $\rho_{\pm}(r)$ é válida apenas na aproximação local (LDA). No formalismo da WDA, as funções $\rho_{\pm}(r)$ na Eq. 8.3 devem ser substituídas por médias $\bar{\rho}_{\pm}(r)$ convenientemente escolhidas, de modo que $\beta\mu_{\pm}(r)$ torna-se um funcional não local nas distribuições. A equação de PB para o potencial eletrostático médio no interior da cela segue direto da Eq. 8.1:

$$\nabla^2\psi(r) = -\frac{\kappa_{res}^2}{2} [\exp(-\psi(r) - \delta\beta\mu_+^{ex}(r)) - \exp(\psi(r) - \delta\beta\mu_-^{ex}(r))], \quad (8.4)$$

onde $\delta\beta\mu_{\pm}(r) \equiv \beta\mu_{\pm}^{ex}(r) - \beta\mu_s^{ex}$. Assim como na equação de campo médio, essa equação deve ser resolvida sob as condições de neutralidade da cela, $\psi'(R) = 0$, e aplicação da lei de Gauss na superfície coloidal, $\psi'(a) = Z_{bare}\lambda_B/a^2$.

As Eqs. (8.2), (8.3) e (8.4) são resolvidas de forma auto-consistente por meio de um processo iterativo, onde as concentrações $\rho_{\pm}(r)$ são ajustadas até satisfazer um critério de convergência estabelecido. Primeiro, tomamos como estimativas iniciais as funções constantes $\rho_{pm}(r) = \rho_s$. Isso equivale a considerar $\delta\mu_{\pm}(r) = 0$ na Eq. 8.4, de modo que essa primeira iteração reproduz as distribuições de campo médio $\rho_{\pm}^{MF}(r)$. As distribuições obtidas são então introduzidas nas Eqs. (8.2) e (8.3), permitindo assim obter novas estimativas para os potenciais químico $\delta\mu_{\pm}(r)$. O próximo passo consiste em substituir essas funções na Eq. 8.4, a qual é integrada numericamente a fim de produzir novas distribuições $\rho_{\pm}(r) = \exp(\mp\psi(r) - \delta\mu_{\pm}(r))$. A integração numérica dessa equação é realizada usando-se um integrador de Runge-Kutta de quarta ordem, com um passo de tamanho $\delta r = 10^{-3}$. Terminado esse processo, as distribuições assim obtidas são usadas para se determinar novos potenciais químicos, e o procedimento é repetido até que o critério de convergência

$$\int_a^R |\rho_{\pm}^{(l+1)}(r) - \rho_{\pm}^{(l)}(r)| dr \leq \epsilon, \quad (8.5)$$

seja satisfeito. Nessa relação, $\rho_{\pm}^{(l)}$ representa as distribuições resultantes da l -ésima iteração, e ϵ é o parâmetro que estabelece a precisão numérica da convergência. Ao longo de nosso trabalho, adotamos o valor $\epsilon = 10^{-6}$. A convergência pode ser atingida de forma mais rápida se utilizarmos como nova estimativa uma combinação apropriada das funções de distribuição obtidas nas iterações anteriores, $\rho_{\pm}^{(l+1)} = \alpha\rho_{\pm}^{(l)} + (1 - \alpha)\rho_{\pm}^{(l-1)}$, onde α é um valor determinado de forma a otimizar a convergência ($0 < \alpha \leq 1$). Em geral, o critério de convergência (8.5) é verificado após um intervalo entre 10 a 20 iterações, de forma que a implementação de métodos de otimização (tais como o método de Ng descrito no apêndice A) torna-se desnecessária nesse caso.

No caso em que a WDA é utilizada, torna-se ainda necessário o cálculo das funções $\bar{\rho}_{\pm}(r)$ durante cada iteração, de acordo com a Eq. 4.33. Para isso, utilizamos a simetria esférica do problema para escrever essas funções em termos apenas da coordenada radial:

$$\bar{\rho}_{\pm}(r) = \int_a^R d\mathbf{r}' w_{\pm}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho_{\pm}(\mathbf{r}') = 2\pi \int_a^R r'^2 \rho_{\pm}(r') dr' \int_{\pi}^0 w_{\pm}(x) d \cos \theta, \quad (8.6)$$

onde $x \equiv |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos(\theta)}$. Realizando a mudança de variáveis $\cos(\theta) \rightarrow x$ na última integral, resulta a expressão:

$$\bar{\rho}_{\pm}(r) = \frac{2\pi}{r} \int_a^R r' \rho_{\pm}(r') dr' \int_{|r-r'|}^{r+r'} x w_{\pm}(x) dx. \quad (8.7)$$

Ao longo desse trabalho, utilizamos como função peso a (4.35), onde aproximamos o raio de exclusão S_{cor} pelo diâmetro iônico $\sigma_i \equiv 2a_i$ do eletrólito binário. Substituindo a função peso na expressão acima, podemos escrever as distribuições médias $\bar{\rho}_{\pm}(r)$ na forma:

$$\bar{\rho}_{\pm}(r) = \frac{3}{\sigma_i^2 r} \int_a^R r' \rho_{\pm}(r') dr' \int_{|r-r'|}^{r+r'} x \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{\sigma_i} \right) \Theta(\sigma_i - x). \quad (8.8)$$

A integração na variável x pode ser realizada de forma simples, resultando na expressão:

$$\bar{\rho}_{\pm}(r) = \frac{3}{\sigma_i^2 r} \int_a^R r' \rho_{\pm}(r') \left(\sigma_i - |r - r'| + \frac{1}{2\sigma_i^2} (\sigma_i^2 - (r - r')^2) \right) \Theta(\sigma_i - |r - r'|) dr'. \quad (8.9)$$

Devido à presença da função degrau no lado esquerdo dessa expressão, a integração é realizada apenas no intervalo $r - \sigma_i < r' < r + \sigma_i$. Definindo as variáveis $r_1 = \min[r - \sigma, r - a]$ e $r_2 = \min[r + \sigma, r + R]$, onde \min indica a variável de menor valor, podemos reescrever essa expressão na forma:

$$\bar{\rho}_{\pm}(r) = \frac{3}{\sigma_i^2 r} \int_{r_1}^{r_2} r' \rho_{\pm}(r') \left(\sigma_i - |r - r'| + \frac{1}{2\sigma_i^2} (\sigma_i^2 - (r - r')^2) \right). \quad (8.10)$$

Em cada ponto r , o potencial químico $\delta\beta\mu_{\pm}(r)$ é calculado nos valores $\bar{\rho}_{\pm}(r)$, os quais são obtidos realizando-se a integração acima. A integração é realizada por uma subrotina, a qual é chamada a cada passo de integração. Obviamente, o custo computacional desse procedimento é ordens de grandeza mais elevado do que o cálculo correspondente na aproximação LDA.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Deserno e C. Holm. in “*Electrostatic Effects in Soft Matter e Biophysics*”, eds. C. Holm, P. Kekicheff, e R. Podgornik, *NATO Science Series II - Mathematics, Physics e Chemistry*, 46, 2001.
- [2] C. N. Likos. *Physics Reports*, 348:247, 2001.
- [3] J.-P Hansen e I.R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, New York, 1976.
- [4] P. Attard. *Adv. Chem. Phys.*, 92:1–159, 1996.
- [5] J.-P Hansen e H. Löwen. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 51:209, 2000.
- [6] R. van Roij. *Physica A*, 389:4317–4331, 2010.
- [7] Y. Levin. *Rep. Prog. Phys.*, 65:1577, 2002.
- [8] R. Messina. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21:113102, 2009.
- [9] L. Belloni. *J. Phys.: Condens. Matter*, 12:R549, 2000.
- [10] W. G. McMillan e J. E. Mayer. *J. Chem. Phys.*, 13:276, 1945.
- [11] A. P. dos Santos, A. Diehl, and Y. Levin. *Langmuir*, 26:107708, 2010.
- [12] A. P. dos Santos, A. Bakhsheeh, and Y. Levin. *J. Chem. Phys.*, 135:044124, 2011.
- [13] A. Bakhsheeh, A. P. dos Santos, and Y. Levin. *Phys. Rev. Lett.*, 107:107801, 2011.
- [14] D. e Berend Frenkel. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, San Diego, 2002.
- [15] L. Belloni. *Chem. Phys.*, 99:43, 1985.
- [16] V. V. Vlachy. *J. Chem. Phys.*, 99:471, 1993.
- [17] D. Léger e D. Levesque. *J. Chem. Phys.*, 123:124910, 2005.
- [18] R. A. Marcus. *J. Chem. Phys.*, 23:1057, 1955.

- [19] L. Belloni. *Colloids e Surfaces A*, 140:227, 1998.
- [20] H. Wennerstrom, B. Jonsson, and P. Linse. *J. Chem. Phys.*, 76:4665, 1982.
- [21] J. Dhont. *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [22] P.N. Pusey e R.J.A. Tough. *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry e Biology*. Plenum Press, New York, 1985.
- [23] A. R. Denton. *Phys. Rev. E*, 76:051401, 2007.
- [24] B. Zoetekouw and R. van Roij. *Phys. Rev. E*, 73:021403, 2006.
- [25] R. Evans. *Adv. Phys.*, 28:143–200, 1979.
- [26] A. R. Denton. *Phys. Rev. E*, 67:011804, 2003.
- [27] A. R. Denton. *Phys. Rev. E*, 73:041407, 2006.
- [28] J. Dobnikar, R. Castañeda-Priego, H.H. von Grünberg, and E. Trizac. *New Journal of Physics*, 8:277, 2006.
- [29] Y. Levin e M.E. Fisher. *Physica A*, 225:164, 1996.
- [30] D. Y. C. Chan, P. Linse, and S. N. Petris. *Langmuir*, 17:4202–4210, 2001.
- [31] B. V. Derjaguin e L. Leau. *Acta Physicochim. URSS*, 14:633, 1941.
- [32] E. J. Verwey e J. T. G. Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier, Amsterdam, Amsterdam, 1948.
- [33] L. Bocquet, E. Trizac, and M. Aubouy. *J. Chem. Phys.*, 117:8138, 2002.
- [34] A. Yu. Grosberg, T. T. Nguyen, and B. I. Shklovskii. *Rev. Mod. Phys.*, 74:329–345, 2002.
- [35] Y. Levin. *J. Phys.: Cond. Mat.*, 16:S2149, 2004.
- [36] B. Luan e A. Aksimentiev. *Soft Matter.*, 6:243–246, 2010.
- [37] S. Pianegonda, M. C. Barbosa, and Y. Levin. *Europhys. Lett.*, 71:831, 2005.
- [38] G. S. Manning. *J. Chem. Phys.*, 51:924, 1969.
- [39] A.-P. Hynninen e A. Z. Panagiotopoulos. *Phys. Rev. Lett.*, 98:198301, 2007.
- [40] A. V. Brukhno, T. Akesson, and B. Jönsson. *J. Phys. Chem. B*, 113:6766–6774, 2009.
- [41] L. Belloni. *J. Chem. Phys.*, 123:204705, 2005.

- [42] A. A. Louis. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14:9187, 2002.
- [43] H. L. Friedman e P. S. Ramanathan. *J. Phys. Chem.*, 74:3756, 1970.
- [44] C. F. Tejero e M. Baus. *J. Chem. Phys.*, 118:892, 2003.
- [45] M. Dijkstra, R. van Roij, and R. Evans. *J. Chem. Phys.*, 113:4799, 2000.
- [46] B. Zoetekouw e R. van Roij. *Phys. Rev. Lett.*, 97:258302, 2006.
- [47] E. Trizac, L. Belloni, J. Dobnikar, H.H. von Grunberg, and R. Castaneda-Priego. *Phys. Rev. E*, 75:011401, 2007.
- [48] A. Santos. *J. Chem. Phys.*, 126:116101, 2007.
- [49] A. Santos, R. Fantoni, and A. Giacometti. *J. Chem. Phys.*, 131:181105, 2009.
- [50] J. G. Kirkwood e F. P. Buff. *J. Chem. Phys.*, 19:774, 1951.
- [51] P. G. Kusalik e G. N. Patey. *J. Chem. Phys.*, 86:5110, 1987.
- [52] D. Henderson e L. Blum. *J. Chem. Phys.*, 75:2025, 1981.
- [53] R. Lovett e M. Baus. *J. Chem. Phys.*, 95:1991, 1991.
- [54] F.H. Stillinger e R. Lovett. *J. Chem. Phys.*, 49:1991, 1968.
- [55] S. Pianegonda, E. Trizac, and Y. Levin. *J. Chem. Phys.*, 126:014702, 2007.
- [56] E. Trizac and Y. Levin. *Phys. Rev. E*, 2004:031403, 69.
- [57] T. E. Colla, Y. Levin, and E. Trizac. *J. Chem. Phys.*, 131:074115, 2009.
- [58] T. E. Colla e Y. Levin. *J. Chem. Phys.*, 133:234105, 2010.
- [59] M.N. Tamashiro, Y. Levin, and M.C. Barbosa. *Eur. Phys. J. B*, 1:337, 1998.
- [60] S. L. Carnie e D. Y. C. Chan. *Chem. Phys. Lett.*, 77:437, 1981.
- [61] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, and Brian P. Flannery. *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing (3rd ed.)*. Cambridge University Press, New York, 2007.
- [62] F. G. Donnan. *Chem. Rev.*, 1:73, 1924.
- [63] S. Alexander, P.M. Chaikin, P. Grant, G.J. Morales, P. Pincus, and D. Hone. *J. Chem. Phys.*, 80:5776, 1984.
- [64] N. D. Mermin. *Phys. Rev.*, 137:A1441–A1443, 1955.

- [65] R. Evans. *in Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*. Dekker, 1992.
- [66] Chandra N. Patra e Swapan K. Ghosh. *J. Chem. Phys.*, 106:2762, 1997.
- [67] M. C. Barbosa. *Physica A*, 2002:170–176, 1997.
- [68] A. R. Denton e N. W. Ashcroft. *Phys. Rev. A*, 39:4701–4708, 1989.
- [69] A. R. Denton e N. W. Ashcroft. *Phys. Rev. A*, 42:7312–732, 1990.
- [70] R. D. Groot. *J. Chem. Phys.*, 95:9191, 1991.
- [71] J. C. Rasaiah e H. L. Friedman. *J. Chem. Phys.*, 48:2742, 1968.
- [72] B. Beresford-Smith, D.Y.C. Chan, and D.J. Mitchell. *J. Colloid Interface Sci.*, 105:206, 1985.
- [73] F. J. Rogers e D. A. Young. *Phys. Rev. A*, 30:999, 1984.
- [74] G. Stell e N. B. Wilding D. Pini. *Mol. Phys.*, 95:483, 1998.
- [75] S. A. Adelman. *J. Chem. Phys.*, 64:724, 1976.
- [76] S. A. Adelman. *Chem. Phys. Lett.*, 38:567, 1976.
- [77] A. R. Denton. *J. Phys.: Condens. Matter*, 22:364108, 2010.
- [78] D. Antypov e C. Holm. *Phys. Rev. Lett.*, 96:088302, 2006.
- [79] H.H. von Grünberg e L. Belloni. *Phys. Rev. E*, 62:2493, 2000.
- [80] N. F. Carnahan e K. E. Starling. *J. Chem. Phys.*, 51:635, 1969.
- [81] A. Diehl, M. Tamashiro, M. C. Barbosa, and Y. Levin. *Physica A*, 275:433, 1999.
- [82] D. Frydel e Y. Levin. *J. Chem. Phys.*, 137:164703, 2012.
- [83] T. E. Colla, A. P. dos Santos, and Y. Levin. *J. Chem. Phys.*, 136:194103, 2012.
- [84] O. Brigham. *The fast Fourier transform*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1974.
- [85] F. Abramovici. *J. Comp. Phys.*, 11:28–37, 1973.
- [86] K. Ng. *J. Chem. Phys.*, 61:2680, 1974.