

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Estudo em simulação Monte Carlo de sistemas
coloidais com descontinuidade dielétrica [†]**

Ronaldo Adriano da Silva Afonso

Dissertação de mestrado realizada sob a orientação do Prof. Dr. Alexandre Diehl e apresentada ao Instituto de Física e Matemática da UFPel, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Pelotas

Novembro, 2012

[†]Trabalho financiado pela CAPES

Para minha família: meus pais, meu irmão, minha companheira Aline
e ao meu filho Adriano.

Agradecimentos

- ✓ Ao meu orientador, Dr. Alexandre Diehl, pelo empenho nas discussões para a elaboração desta dissertação.
- ✓ A todos os integrantes do grupo Teoria e Simulação de Sistemas Complexos (TSSC), professores e estudantes, pelo compartilhamento de novos conhecimentos durante os seminários de grupo.
- ✓ Aos meus pais e ao meu irmão Reginaldo, pelos conselhos e incentivos durante este período.
- ✓ A minha amada Aline, por nosso filho, pela compreensão, pela força, amor e carinho.
- ✓ Ao meu filho Adriano, pelo seu encanto.
- ✓ Aos colegas de turma, Bruno, Lúcia e Patrícia, pelos momentos descontraídos, discussão de trabalhos e assim por diante.
- ✓ Aos colegas de mestrado Leonardo, Maurício, Rovân e Fábio, por nossas discussões na disciplina de mecânica estatística, além da ajuda do Leonardo em programação e LaTeX.
- ✓ A todos os colegas do mestrado e amigos da graduação, pela ótima convivência que tivemos neste período.

RESUMO

Neste trabalho realizamos simulações em Monte Carlo no ensemble canônico, a fim de estudar as propriedades de equilíbrio em sistemas coloidais carregados, onde as partículas coloidais têm uma constante dielétrica diferente daquela que define o solvente na qual o sistema está imerso. Inicialmente, revisamos a teoria Poisson-Boltzmann (PB), usada no contexto do modelo primitivo restrito dentro de uma cavidade de Wigner-Seitz (WS) sem descontinuidade dielétrica, derivando a forma de obtenção dos perfis de campo elétrico e de densidade de microíons no entorno do colóide. Comparamos algumas propriedades típicas de sistemas coloidais, tais como carga integrada e carga efetiva, com simulação Monte Carlo, a fim de mostrar os limites de validade de PB. Em seguida, revisamos a teoria para esferas dielétricas, procurando estabelecer de que forma a descontinuidade dielétrica presente na interface entre a macromolécula e o solvente no qual ela está imersa é responsável pelo aparecimento da indução de carga superficial por polarização. Analisamos a solução do problema eletrostático via método das imagens de Kelvin e contra-imagens, procurando estabelecer uma forma econômica do ponto de vista computacional para o cálculo da energia de interação eletrostática. Aplicamos então esta forma ao cálculo de diversas propriedades de um colóide fixado no centro de uma célula de WS, usando simulação Monte Carlo para diferentes cenários: na ausência de sal, na presença de sais monovalentes e divalentes, com a carga do colóide sendo variada. Quando comparados com formas alternativas de análise do efeito de polarização de carga sobre propriedades como perfis de densidade de contra-íons e coíons, potencial zeta e carga efetiva, nossos resultados indicam uma redução dos efeitos de renormalização de carga produzidas pela indução de carga superficial, em todos os cenários investigados.

ABSTRACT

In this work, extensive Monte Carlo simulations in the canonical ensemble have been performed to study the equilibrium properties of charged colloidal systems, where the colloidal particle has a dielectric constant different from the surrounding medium. First, we review the Poisson-Boltzmann (PB) theory, used in the restricted primitive model of a Wigner-Seitz (WS) cell without dielectric discontinuity, in order to derive the electric field and microion density profiles around the macromolecule. We compare the integrated and effective charges calculated by using PB and Monte Carlo simulations, in order to establish where the PB breaks down. After that, we review the theory for dielectric spheres, describing how the dielectric discontinuity at the surface of colloidal particle is related to the polarization-induced charges. The method of Kelvin images and counterimages charges is used to solve the electrostatic problem, in order to obtain a simplifying approximation for the electrostatic interacting energy from a computational point of view. This method is then investigated for a colloidal particle inside a WS cell by using Monte Carlo simulations for several scenarios: in both salt-free and monovalent and divalent salty environments, and varying the colloidal charge. We compare our results with previous formulations, specially the counterions and coions profiles, zeta potential and effective charge. Our results suggest that polarization-induced charges decreases the renormalization of charge in a colloidal system.

Índice

Relação de figuras	vi
Relação das tabelas	vii
1 Introdução	1
2 Modelos para colóides sem descontinuidade dielétrica	8
2.1 A teoria de Poisson-Boltzmann para colóides	8
2.1.1 O modelo de célula de Wigner-Seitz	10
2.1.2 O potencial eletrostático	10
2.1.3 Alguns resultados da teoria PB	13
2.2 A prescrição de Alexander para a carga efetiva	15
2.3 O critério dinâmico para a carga efetiva	18
2.3.1 Alguns resultados de simulação	19
3 Descontinuidade dielétrica em geometria esférica	22
3.1 O método de carga imagem	23
3.2 Meios Dielétricos	26
3.2.1 Lei de gauss e o vetor deslocamento em meios dielétricos	28
3.2.2 Condições de contorno em interfaces dielétricas	31
3.3 O método de carga imagem em meios dielétricos	32
3.3.1 Interface plana semi-infinita	32
3.3.2 Interface curva: esfera dielétrica	36
3.4 Energia de interação	46

4	Colóides com descontinuidade dielétrica em Monte Carlo	48
4.1	Um modelo para o nosso sistema coloidal	48
4.2	O método de Monte Carlo em sistemas coloidais	50
4.3	Os perfis de densidade e carga integrada	52
4.3.1	Caso sem sal	53
4.3.2	Caso com sal	56
4.4	A dupla camada elétrica (EDL) e potencial eletrostático médio	59
4.5	O potencial zeta	62
4.5.1	Caso de um sal monovalente	62
4.5.2	Caso de um sal divalente	65
4.5.3	Dependência com a densidade de carga do colóide	68
4.6	A carga efetiva	70
5	CONCLUSÕES	73
A	O método de Monte Carlo	78
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

Relação de Figuras

2.1	Célula de Wigner-Seitz (WS) em torno de uma partícula coloidal. Os símbolos (+) representam os contra-íons de carga $+\alpha q$	9
2.2	Perfis de densidade e de campo elétrico dentro da célula de WS, obtidos da teoria PB e da solução linearizada de Debye-Hückel.	13
2.3	Perfis de densidade para contra-íons (a) monovalentes e (b) trivalentes, na vizinhança de um colóide de raio $a = 100 \text{ \AA}$ e cargas $Z = 600$ (círculos) e $Z = 1500$ (triângulos). O raio da cavidade é $R = 200 \text{ \AA}$. As linhas cheias e tracejadas foram obtidas da teoria PB, enquanto os símbolos foram obtidos de simulação Monte Carlo.	14
2.4	Carga efetiva de uma partícula coloidal de raio $a = 720 \text{ \AA}$ dentro de uma cavidade de WS de raio $R = 2880 \text{ \AA}$, em função da carga do colóide. A linha cheia é obtida do critério de Alexander na teoria PB, enquanto os símbolos são de simulação Monte Carlo.	17
2.5	Carga efetiva de um colóide de raio (a) $a = 100 \text{ \AA}$ dentro de uma cavidade de raio $R = 200 \text{ \AA}$ e (b) um colóide de raio $a = 720 \text{ \AA}$ dentro de uma cavidade de raio $R = 1440 \text{ \AA}$. Os resultados de simulação MC usando o critério dinâmico (2.28) são representados por símbolos abertos: $\alpha = 1$ (círculos), $\alpha = 2$ (quadrados) e $\alpha = 3$ (triângulos). As linhas cheias são obtidas da prescrição de Alexander original, equação (2.27), enquanto as linhas tracejadas usam a mesma equação (2.27), porém com a densidade $\rho(R)$ obtida de simulação MC.	20

3.1	(a) Carga pontual q em frente a um plano condutor aterrado e (b) construção de carga imagem devida à Kelvin.	23
3.2	Carga pontual q colocada em frente a uma esfera condutora aterrada.	24
3.3	Interface semi-infinita plana entre dois meios dielétricos 1 e 2, colocada ao longo da direção z em $y = 0$, com uma carga real q colocada no meio 2.	33
3.4	Carga renormalizada q'' colocada na posição da carga real q da Fig. 3.3.	34
3.5	Esfera dielétrica de constante dielétrica ε_2 imersa em um meio infinito de constante dielétrica ε_1 , onde uma carga q esta localizada.	37
3.6	Representação esquemática da imagem Kelvin q' e da distribuição contínua de contra-imagens $\lambda(u)$ geradas pela carga q na presença de uma descontinuidade dielétrica.	44
4.1	Representação esquemática do modelo que estamos tratando. Nele, um colóide de carga $+Zq$ e constante dielétrica ε_w está fixo no centro de uma célula de Wigner-Seitz (WS) de raio R , circundado por uma dada quantidade de contra-íons de carga $+\alpha q$ e raio $\sigma/2$	49
4.2	(a) Perfil de densidade e (b) da carga integrada para o caso de contra-íons monovalentes. A linha sólida contém descontinuidade dielétrica, enquanto a tracejada não. Os triângulos são os resultados da teoria devida à Messina.	54
4.3	(a) Perfil de densidade e (b) da carga integrada para o caso de contra-íons divalentes. Os triângulos são os resultados da teoria devida à Messina.	55
4.4	(a) Perfil de densidade e (b) da carga integrada para o caso de contra-íons trivalentes. Os triângulos são os resultados da teoria devida à Messina.	56
4.5	Perfis de (a) densidade e (b) carga integrada para as 3 valências apresentadas nas figuras 4.2, 4.3 e 4.4.	56

4.6	Perfis de (a) densidade de contra-íons e ânions e (b) carga integrada para o caso com sal divalente de concentração $C_s = 0.44$ M. O colóide tem uma carga $-60q$. As linhas tracejadas representam o caso sem descontinuidade dielétrica, enquanto os símbolos foram extraídos da abordagem de Messina. O perfil de contra-íons inclui os cátions do sal.	57
4.7	Perfis de (a) densidade de contra-íons e ânions e (b) carga integrada para o caso com sal divalente de concentração $C_s = 0.44$ M. O colóide tem uma carga $-180q$. As linhas tracejadas representam o caso sem descontinuidade dielétrica, enquanto os símbolos foram extraídos da abordagem de Messina. O perfil de contra-íons inclui os cátions do sal.	58
4.8	Comparação entre os casos $Z = 60$ e $Z = 180$ das figuras 4.6 e 4.7 para o (a) perfil de densidade de contra-íons e (b) carga integrada.	59
4.9	Representação esquemática da distribuição de micropartículas carregadas em torno de uma macromolécula de carga negativa e raio a . Na parte inferior da figura apresentamos um possível perfil do potencial eletrostático, em função da distância à superfície da macromolécula. Apresentamos as diferentes regiões dentro da chamada Dupla Camada Elétrica (ou EDL, do inglês “Electrical Double Layer”), em especial a camada de Stern e a camada difusa, onde o potencial de Stern e o potencial zeta são definidos.	60
4.10	(a) Perfil de potencial eletrostático médio em função da distância à superfície do colóide. A densidade de carga do colóide é $\sigma_c \approx 0.23$ C/m ² e a concentração de sal monovalente é 10 mM. (b) Potencial zeta em função da densidade de carga do colóide. Os resultados de Degève <i>et al.</i> (●), MPB5 (×) e PB foram obtidos sem descontinuidade dielétrica, com o potencial zeta calculado em $a + \sigma/2$. Nossos resultados de MC com (linha sólida) e sem (linha tracejada) descontinuidade dielétrica são apresentados para duas posições de cálculo do potencial ζ	64

4.11	Potencial eletrostático médio em função da distância ao centro de um colóide de carga $-160q$, para uma concentração do sal divalente de (a) $C_s = 0.22\text{ M}$ e (b) $C_s = 0.43\text{ M}$. A linha sólida representa o caso com descontinuidade dielétrica, enquanto a linha tracejada não inclui este efeito. O quadro inserido representa o perfil de carga integrada $Q(r)$	66
4.12	(a) Valor máximo da carga integrada Q_{inv} e (b) potencial zeta ζ , em função da concentração de sal divalente. As linhas sólidas e tracejadas foram definidas na figura 4.11, enquanto os símbolos foram extraídos da abordagem de Gan e Xu	67
4.13	Potencial zeta em função da densidade de carga superficial do colóide, para uma solução contendo sal divalente com uma concentração de (a) $C_s = 77.5\text{ mM}$ e (b) $C_s = 155\text{ mM}$. O potencial zeta é calculado como $\zeta = \phi(a+\sigma)$. A linha sólida inclui descontinuidade dielétrica, enquanto a linha tracejada desconsidera este efeito. Os símbolos foram extraídos da abordagem de Gan <i>et al.</i>	69
4.14	(a) Densidade de carga superficial efetiva em função da densidade de carga, para um colóide de carga $-Zq$ na presença de contra-íons de carga $+\alpha q$, onde $\alpha = 1, 2, 3$ são as valências de cada um dos casos estudados. As linhas cheias representam os resultados de Monte Carlo de Diehl e Levin usando o critério dinâmico de condensação, sem polarização. Os símbolos são as nossas estimativas para cada uma das valências, incluindo o efeito da polarização. (b) Ampliação da região de baixa densidade de carga. . .	72

Relação das Tabelas

4.1	Parâmetros usados nas simulações MC para o caso de contra-íons monovalentes, divalentes e trivalentes.	53
4.2	Parâmetros usados nas simulações MC para o cálculo do potencial zeta como função da densidade de carga do colóide, numa solução contendo sal monovalente.	63
4.3	Parâmetros usados nas simulações MC para o cálculo do potencial zeta em função da concentração de sal divalente.	65
4.4	Parâmetros usados nas simulações MC para o cálculo do potencial zeta em função da densidade de carga do colóide na presença de sal divalente. Para utilizar o mesmo número de íons de sal, usamos diferentes raios R da cavidade para as duas concentrações analisadas.	68
4.5	Parâmetros usados nas simulações MC para o cálculo da carga efetiva em função da carga do colóide.	71

Capítulo 1

Introdução

Solução coloidal é o nome que se dá à mistura contendo espécies químicas na chamada escala mesoscópica. Nesta escala de comprimento, que se estende de 1 até 1000 nm (lembre-se que $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), os objetos são considerados grandes, quando comparados à escala atômica (tipicamente 10^{-10} m), mas ao mesmo tempo pequenos demais para serem observados à olho nu. Muitos são os exemplos destas soluções coloidais, desde substâncias encontradas na nossa experiência diária, como também em muitos sistemas biológicos. Na indústria, na produção de tintas e toners; no ramo alimentício, nos produtos de laticínios, sopas e a albumina; no ramo de cosméticos, está presente em xampus, loções e em quase todos os produtos manipulados [1]. Em sistemas biológicos, podemos citar as moléculas de DNA, colesterol e as proteínas, bem como a técnica de tesouras ópticas, onde os colóides são usados no pinçamento e estiramento de biomoléculas [2, 3]. Assim, não é de surpreender que o estudo de tais sistemas tenha despertado grande interesse ao longo dos últimos anos, pois se de um lado a ampla gama de aplicações não para de crescer, o entendimento completo dos mecanismos que determinam a física de tais sistemas está longe de ser obtido.

A escala de comprimento coloidal tem implicações importantes nos processos físicos e químicos envolvidos. Se no limite inferior ($\sim 1 \text{ nm}$) podemos esperar algum efeito quântico, como no caso da chamada nanociência, na escala mais extrema dos grandes comprimentos é a física clássica que governa a maior parte dos mecanismos observados. Um destes mecanismos diz respeito à estabilidade das soluções coloidais. Partículas coloidais (ou colóides) são

definidas como macromoléculas: são grandes em tamanho e em massa, quando comparadas às demais partículas em solução, como por exemplo íons de sal. Assim, a agregação (ou floculação) de partículas coloidais em grandes complexos produzirá a sua deposição por gravidade no fundo dos recipientes que os contém. Esta agregação é resultante de forças atrativas, do tipo van der Waals, geradas a partir de flutuações eletrônicas na superfície dos colóides. Este efeito é absolutamente indesejável em muitas aplicações industriais, como por exemplo na produção de tintas solúveis em água.

Uma das formas encontradas para evitar a aglomeração e sua conseqüente deposição, estabilizando assim a solução, é fornecer cargas elétricas aos colóides. Isto é feito sintetizando o colóide com alguns grupos ácidos ou básicos em sua superfície [4, 5]. Quando colocados num meio polar como a água, estes grupos tornam-se ionizados, liberando íons (ou contra-íons, por terem carga elétrica oposta à dos colóides) para a solução, tal que os colóides adquirem uma carga elétrica líquida, podendo conter de 10^3 a 10^4 grupos de superfície ionizáveis. Esta carga elétrica fornece a repulsão eletrostática necessária para manter as partículas coloidais afastadas e, conseqüentemente, estabilizar a solução. A adição de sal à solução produzirá a blindagem desta repulsão e, dependendo da concentração, poderá levar novamente à aglomeração e precipitação [6]. Estes são os colóides que estamos interessados em estudar neste trabalho: grandes, massivos e com cargas elétricas elevadas.

Se por um lado o sistema é estabilizado pelo processo de carregamento, a presença de cargas elétricas na solução torna a descrição de tais sistemas um desafio. Quando a densidade das macropartículas é alta, observamos uma tendência de formação de estruturas cristalinas [7, 8, 9], devido à forte repulsão eletrostática existente entre as macromoléculas (colóides). Com isto, a descrição deste “estado sólido” simplifica-se consideravelmente [10]. No limite de baixa diluição, por outro lado, a alta assimetria entre as cargas das macromoléculas e dos contra-íons presentes na solução inviabiliza a utilização da maioria dos modelos de estado líquido. A questão a ser respondida neste limite é a possibilidade de separação fluido-fluido, como por exemplo gás-líquido. Muitos autores sugerem que tal separação de fases seria possível somente através da atração entre as macromoléculas [11].

O problema é que as macromoléculas têm a mesma carga elétrica, o que inviabilizaria a presença de um termo atrativo. Para outros, entretanto, o erro desta abordagem consiste em ignorar o papel exercido pelos contra-íons presentes na solução. Tendo uma carga oposta à das macromoléculas, os contra-íons são adsorvidos (o processo é reversível) sobre a superfície desta, formando um complexo colóide/contra-íons com uma carga efetiva diferente daquela do colóide puro. Com isto, as fortes correlações eletrostáticas geradas por estas camadas de contra-íons em torno das macromoléculas poderiam, em princípio, explicar o mecanismo de atração [12, 13]. No caso sem sal, entretanto, nenhuma evidência de separação gás-líquido foi encontrada [14, 15].

A teoria tradicionalmente utilizada no estudo da estabilidade em soluções coloidais é devida a Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek (DLVO) [16, 17]. Este modelo combina a teoria de Poisson-Boltzmann (PB) para a interação eletrostática [18, 19] com a teoria de Lifshitz para as forças de dispersão [20], se valendo de uma série de simplificações. Primeiro, as partículas carregadas são tomadas como pontuais (sem tamanho), o que é uma boa aproximação somente para concentrações muito baixas. Em soluções coloidais observam-se várias propriedades que estão diretamente relacionadas com efeitos de tamanho finito das micropartículas em solução [6], e que certamente não podem ser descritas pela teoria DLVO. Outra simplificação importante diz respeito à ausência de efeitos de correlação eletrostática entre os íons, advinda da aproximação de PB usada na teoria DLVO [6]. Se isto não chega a ser um grande problema quando os íons em solução têm valência unitária (monovalentes), no caso de íons multivalentes DLVO falha completamente. Por exemplo, DLVO não é capaz de explicar o aparecimento de atração entre placas carregadas com o mesmo sinal, quando imersas numa solução contendo eletrólitos de valência 2 ou 3 [6, 21, 22].

A adsorção das micropartículas presentes na solução (contra-íons e íons de sal) certamente é o efeito responsável pela atração presente em soluções contendo colóides. A maneira usual de medir tal adsorção é através do cálculo da carga efetiva do complexo colóide-microíons condensados. Se o colóide tem uma carga elétrica igual a Z vezes a carga elementar $q = 1.6 \times 10^{-19}$ C, cada micropartícula adsorvida neutralizará α cargas

elementares do colóide, onde α é a valência da micropartícula. Com isto, a carga do complexo é renormalizada passando a assumir o valor $Z_{\text{eff}} = Z - \alpha n$ vezes a carga elementar, onde n é o número de partículas adsorvidas. Esta renormalização de carga é que determina a mobilidade dos colóides, quando submetidos à campos elétricos em experimentos de eletroforese [23].

A prescrição de Alexander *et al.* [8], baseada na solução linearizada da equação de PB, tem sido usada com sucesso para suspensões contendo somente contra-íons monovalentes e pequenas concentrações de sal 1:1¹. Entretanto, tal prescrição deixa de valer quando as correlações eletrostáticas tornam-se importantes, como nos casos em que contra-íons multivalentes estão presentes na solução. Estas correlações eletrostáticas são responsáveis pelo fenômeno da inversão de carga: a macropartícula adsorve uma quantidade em excesso de contra-íons, tal que sua carga efetiva tem sinal oposto à carga original [6].

A alternativa à teoria DLVO tem sido a utilização de modelos aproximados, como aqueles que usam modificações à teoria PB [24, 25]. Nestes, ao invés de utilizar a prescrição de Alexander [8], onde o potencial eletrostático é obtido da solução linearizada da equação de PB, os perfis de densidade (e, conseqüentemente, todas as propriedades termodinâmicas) são obtidos do equilíbrio entre dois regimes: um associado com a região longe da superfície do colóide, onde as correlações são fracas e o sistema se assemelha a uma fase “gasosa”, e outro para a região da vizinhança do colóide, onde as correlações eletrostáticas são fortes. De fato, nesta região temos um fluido fortemente correlacionado, que pode ser estudado pela teoria de plasma de uma componente quase-2D [24, 25], tal que para um colóide e seus contra-íons multivalentes é possível obter não só os perfis de densidade, como também propriedades como a pressão osmótica e a carga efetiva do colóide [25].

Outra metodologia que vem sendo muito empregada é a simulação computacional, como por exemplo Monte Carlo e Dinâmica Molecular. Isto evita o uso de aproximações, como nos modelos baseados em PB, e, a princípio, poderiam ser consideradas como exatas. Efeitos de correlação eletrostática podem ser observados nestas abordagens, desde que o método

¹Esta terminologia indica que existe 1 cátion para cada ânion do sal.

de simulação utilizado assim permitir. Esta metodologia tem sido empregada com sucesso ao longo dos últimos anos na determinação de diversas propriedades de soluções coloidais. Diehl e Levin [26, 27] utilizaram simulação Monte Carlo para introduzir uma forma alternativa de definição de carga efetiva, válida para qualquer regime de correlação eletrostática. Ao invés de utilizar a prescrição de Alexander *et al.* [8], ou então um critério de distância à superfície do colóide para definir se um contra-íon está adsorvido, propuseram que a energia total das micropartículas na solução deve ser levada em conta na determinação da condensação destas, ou seja, da carga efetiva [26, 27]. No chamado critério dinâmico de condensação de Diehl e Levin, uma micropartícula é considerada condensada à superfície do colóide se sua energia total (potencial eletrostática+cinética) for negativa.

Simulação computacional também foi utilizada para estudar a inversão de carga em colóides, através da obtenção do potencial zeta [28, 29]. Esta propriedade descreve a natureza do potencial eletrostático próximo à superfície do colóide. Mais precisamente, é o potencial eletrostático da região que separa os íons que estão efetivamente condensados à superfície do colóide, daqueles que estão livres. O problema neste caso é a precisa localização desta região. Recentemente, Diehl e Levin utilizaram simulação Monte Carlo a fim de calcular o potencial zeta de colóides em solução contendo sais do tipo 3:1² e 1:1 [30]. De fato, combinando o critério dinâmico de condensação [26] com o cálculo do potencial zeta a partir dos perfis de densidade, Diehl e Levin observaram a inversão de carga, como também foram capazes de estimar a carga crítica do colóide para que tal inversão possa ser observada [31].

O problema com as metodologias acima, teóricas ou de simulação computacional, é a completa ausência de efeitos de descontinuidade dielétrica entre o soluto e o solvente nos quais os primeiros estão imersos. As partículas carregadas do soluto são consideradas esferas rígidas, com a carga elétrica concentrada no seu centro e com a mesma constante dielétrica do solvente. Evidentemente, estas partículas não são tão simples assim. Ao invés de terem sua carga totalmente no centro, ela em geral está distribuída de forma

²Os cátions do sal têm valência +3, enquanto os ânions têm valência -1

desigual pela sua superfície. Além disto, existe diferença entre o valor da sua constante dielétrica e a do solvente, o que em geral produzirá indução ou polarização de carga. Este efeito é responsável por propriedades importantes, e muitas vezes não entendidas de forma apropriada, como por exemplo a tensão superficial em soluções contendo eletrólitos [32]. Sabe-se que colóides carregados têm baixa constante dielétrica ($\epsilon_r \simeq 2 - 5$, em unidades da permissividade do vácuo), ou seja, muito menor do que o valor para o solvente no qual estão dissolvidos (em geral água a temperatura ambiente, ou $\epsilon_r \simeq 80$). Esta descontinuidade produz não só forças de dispersão (ou de van der Waals), como também induz cargas na interface dielétrica [33, 34].

Evidentemente, não podemos desprezar a descontinuidade dielétrica gerada pela diferença entre as constantes dielétricas das diferentes espécies químicas envolvidas. Como em geral isto não é muito trivial, uma solução simples e de fácil tratamento analítico ou computacional ainda está para ser produzida. Algumas tentativas envolvem a introdução do solvente (água na maior parte dos casos) de forma explícita [35, 36], o que em geral implica em elevados tempos de computação. Uma alternativa sugerida recentemente envolve o cálculo da contribuição das cargas imagens ao potencial de interação íon-íon, geradas pela descontinuidade dielétrica, através do uso de funções de Green [37, 38]. O método se mostrou muito eficiente, com reduzidos tempos de computação comparados aos métodos tradicionais de cálculo explícito com o solvente, na obtenção dos perfis de densidade dos íons próximos à superfície do colóide.

Neste trabalho iremos estudar de que forma a descontinuidade dielétrica presente em soluções coloidais altera as propriedades descritas acima. Em especial, estamos interessados na obtenção da carga efetiva, potencial zeta e distribuição de micropartículas na vizinhança da superfície coloidal. Para tanto, iremos combinar a teoria para a contribuição de cargas imagens, derivadas nas Refs. [37, 38], com o critério dinâmico de condensação utilizado em simulação Monte Carlo [26, 27] e com a localização de cálculo do potencial zeta. A metodologia que iremos utilizar consiste em simulação Monte Carlo para um colóide encerrado numa célula de Wigner-Seitz, dissolvido numa solução contendo água e micropartículas

carregadas (contra-íons e íons de sal) com diferentes valências e tamanhos. É nosso objetivo explorar o espaço de parâmetros, comparando nossos resultados com outras abordagens que consideram os efeitos de descontinuidade dielétrica [33, 39, 40].

A estrutura deste trabalho é a que se segue. No capítulo 2 revisamos alguns métodos de estudo de sistemas coloidais em que a possibilidade de descontinuidade dielétrica é desconsiderada, como é o caso da teoria de Poisson-Boltzmann, através do método de célula de Wigner-Seitz (WS), com especial atenção no cálculo da carga efetiva a partir da prescrição de Alexander e do critério dinâmico de condensação. No capítulo 3 discutimos de que forma a descontinuidade dielétrica no caso esférico pode ser estudada e, em especial, de que forma pode ser usada no problema de um colóide dentro de uma célula de WS, objeto de estudo deste trabalho. No capítulo 4 apresentamos nossa abordagem de simulação de Monte Carlo que será utilizada neste trabalho, analisando alguns dos resultados encontrados na literatura, em especial os perfis de densidade em torno da macromolécula, critério dinâmico de condensação e carga efetiva, potencial zeta, etc. No capítulo 5 finalizamos com nossas conclusões e perspectivas de estudo.

Capítulo 2

Modelos para colóides sem descontinuidade dielétrica

Neste capítulo iremos apresentar alguns modelos para o estudo de sistemas coloidais, usados extensivamente nos últimos anos, onde a possibilidade de descontinuidade dielétrica entre as partículas coloidais e o solvente nas quais estão dissolvidas é desprezada por completo. Iniciaremos com a chamada teoria de campo médio de Poisson-Boltzmann (PB), válida no regime de baixa correlação eletrostática, discutindo a forma de obtenção do perfil de microíons na região da vizinhança do colóide. Estes perfis são então usados no cálculo de algumas propriedades, tais como carga integrada e carga efetiva. Esta última propriedade é obtida a partir da chamada prescrição de Alexander *et al.* [8], derivada no contexto da teoria PB. Finalizamos o capítulo comparando estas propriedades, calculadas na abordagem de PB, com resultados advindos de simulação Monte Carlo (MC), a metodologia empregada neste trabalho. Neste capítulo não entraremos em maiores detalhes de como esta metodologia é definida, uma vez que no capítulo 4 voltaremos a este tópico no contexto do problema com descontinuidade dielétrica e, essencialmente, a metodologia é similar.

2.1 A teoria de Poisson-Boltzmann para colóides

Nesta seção vamos descrever, em linhas gerais, a chamada teoria de campo médio de Poisson-Boltzmann (PB) para suspensões coloidais. Nosso objetivo é obter uma expressão para o potencial eletrostático experimentado por uma carga na vizinhança da superfície do

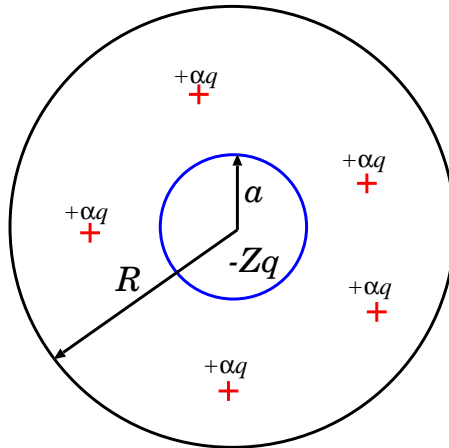


Figura 2.1: *Célula de Wigner-Seitz (WS) em torno de uma partícula coloidal. Os símbolos (+) representam os contra-íons de carga $+\alpha q$.*

colóide, utilizando o chamado método de célula de Wigner-Seitz, como também derivar a prescrição de Alexander [8] para a carga efetiva da macromolécula. Esta carga efetiva se deve às fortes correlações eletrostáticas presentes na solução, que renormalizam a carga do colóide a medida que micropartículas são adsorvidas na superfície do colóide.

O cálculo do potencial eletrostático em torno de um colóide não é simples. Em primeiro lugar, a utilização de teorias de estado líquido, em geral usadas com sucesso em sistemas não iônicos, fica inviabilizada pela presença da alta assimetria de cargas e de tamanhos entre os constituintes da solução. Além disto, as suspensões em geral não são constituídas por apenas um tipo de partícula e sim por uma coleção complexa de entidades, tais como colóides, micropartículas advindas da ionização da macromolécula, partículas carregadas de sal, etc. Assim, a elaboração de uma teoria de estado líquido capaz de reduzir o sistema ao seus constituintes principais não é trivial. Ainda assim, é possível construir uma teoria bastante simples que, em geral, funciona de forma satisfatória sob certas condições experimentais.

2.1.1 O modelo de célula de Wigner-Seitz

Quando o número (ou a concentração) de macromoléculas é grande, os colóides se organizam numa estrutura que se assemelha a um cristal, muito embora ainda estejam numa fase considerada fluida. Além disto, cada um dos colóides fica circundado por uma nuvem de contra-íons, tal que a interação eletrostática entre os colóides fica blindada pela presença destes contra-íons. Com isto, podemos imaginar cada um dos colóides como se estivesse encerrado numa célula de Wigner-Seitz (WS), em função da semelhança com teorias de estado sólido, contendo o colóide fixo no seu centro e micropartículas móveis, conforme esboço da figura 2.1.

Por simplicidade, consideramos inicialmente o caso sem sal, ou seja, dentro da célula de WS de raio R serão encontrados apenas contra-íons. Assim, além da partícula coloidal de carga $-Zq$ e raio a , existem dentro da cavidade Z/α contra-íons de valência α e carga $+\alpha q$, já que o sistema é considerado eletricamente neutro. Dentro da teoria PB os contra-íons são tomados como pontuais. A fração de volume ocupada pelo colóide é definida como $\eta = (a/R)^3$. O solvente no qual a macromolécula e os contra-íons estão imersos é tomado como sem estrutura, ou seja, é definido apenas por uma constante dielétrica fixa ε , a mesma tomada para o colóide e contra-íons. Assim, na teoria de PB não existe qualquer descontinuidade dielétrica na interface colóide-água. Este efeito será considerado mais adiante.

2.1.2 O potencial eletrostático

O problema central da teoria PB é obter o potencial eletrostático $\phi(\vec{r})$ em qualquer ponto dentro da célula de WS. Isto é feito resolvendo a equação de Poisson

$$\nabla^2 \phi(\vec{r}) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \rho_t(\vec{r}), \quad (2.1)$$

onde ρ_t é a densidade de carga total dentro da célula de WS. Como em geral a descrição de ρ_t não é simples, pois exige a utilização de funções de correlação entre os contra-íons, a teoria PB toma mais uma aproximação simplificadora: considera que a densidade de

carga dos contra-íons segue uma distribuição de Boltzmann, com um expoente dado pelo potencial eletrostático $\phi(\vec{r})$. Isto equivale a desconsiderarmos por completo as correlações eletrostáticas, tal que a teoria passa a ser tomada como de campo médio. Com isto, a equação (2.1) se reduz na equação de Poisson-Boltzmann (PB)

$$\nabla^2\phi(r) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}[-Zq\delta(r) + \alpha q\rho(r)] , \quad (2.2)$$

onde estamos supondo explicitamente a simetria esférica dentro da célula de WS. O primeiro termo representa a carga do colóide, fixo no centro da cavidade em $r = 0$, e o segundo termo a distribuição de carga dos contra-íons de valência α ,

$$\rho(r) = \rho_0 \exp[-\beta\alpha q\phi(r)] . \quad (2.3)$$

Aqui $\beta = 1/k_B T$ e ρ_0 é a constante de normalização, determinada através da neutralidade global da carga dentro da cavidade, ou seja,

$$\rho_0 = \frac{Z}{4\pi\alpha \int_a^R dr r^2 \exp[-\beta\alpha q\phi(r)]} . \quad (2.4)$$

Para resolver numericamente a equação de PB (2.2), é conveniente reescrevê-la em termos do campo elétrico $\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}\phi(\vec{r})$, tal que a equação se reduz para

$$\begin{aligned} \nabla^2\phi(\vec{r}) &= \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}\phi(\vec{r}) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}[-Zq\delta(\vec{r}) + \alpha q\rho(\vec{r})] \\ -\vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= -\frac{4\pi}{\varepsilon}[-Zq\delta(\vec{r}) + \alpha q\rho(\vec{r})] . \end{aligned} \quad (2.5)$$

Integrando esta equação no volume e usando o teorema da divergência obtemos

$$\begin{aligned} \int d^3r \vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= \frac{4\pi}{\varepsilon} \int d^3r [-Zq\delta(\vec{r}) + \alpha q\rho(\vec{r})] \\ \oint dS \vec{n} \cdot \vec{E} &= \frac{4\pi}{\varepsilon} \int d^3r [-Zq\delta(\vec{r}) + \alpha q\rho(\vec{r})] . \end{aligned} \quad (2.6)$$

Resolvendo as integrais em ambos os lados da equação, se valendo mais uma vez da simetria esférica do problema, encontramos para o módulo do campo elétrico

$$E(r) = \frac{1}{\varepsilon r^2}[-Zq + \alpha q\gamma(r)] , \quad (2.7)$$

onde

$$\gamma(r) = \int d^3r \rho(r) = 4\pi\rho_0 \int_a^r dr r^2 \exp[-\beta\alpha q\phi(r)]. \quad (2.8)$$

Podemos escrever a função γ em termos do campo elétrico se usarmos $\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}\phi(\vec{r})$, tomando como condições de contorno $\phi(R) = 0$, ou seja,

$$\gamma(r) = \frac{Z \int_a^r dr' r'^2 \exp[-\beta\alpha q \int_{r'}^R dr'' E(r'')]}{\alpha \int_a^r dr' r'^2 \exp[-\beta\alpha q \int_{r'}^R dr'' E(r'')]} . \quad (2.9)$$

Para escrever as equações (2.7) e (2.9) em unidades reduzidas, usando o comprimento de Bjerrum, $\lambda_B = \beta q^2/\varepsilon$, como unidade de comprimento, definindo uma variável adimensional $x = r/\lambda_B$, tal que $\hat{a} = a/\lambda_B$ e $\hat{R} = R/\lambda_B$. Da mesma forma, o campo elétrico reduzido pode ser definido como $\mathcal{E}(x) = \beta q \lambda_B E(r)$. Com isto, a equação (2.7) se reduz para

$$\mathcal{E}(x) = -\frac{1}{x^2} [Z - \alpha\gamma(x)] , \quad (2.10)$$

onde

$$\gamma(x) = \frac{Z \int_{\hat{a}}^x dx' x'^2 \exp[-\alpha \int_{x'}^{\hat{R}} dx'' \mathcal{E}(x'')]}{\alpha \int_{\hat{a}}^{\hat{R}} dx' x'^2 \exp[-\alpha \int_{x'}^{\hat{R}} dx'' \mathcal{E}(x'')]} . \quad (2.11)$$

Da mesma forma, a densidade reduzida de contra-íons, $\hat{\rho}(x) = 4\pi\lambda_B^3\rho(r)$, será dada por

$$\hat{\rho}(x) = (Z/\alpha) \frac{\exp[-\alpha \int_x^{\hat{R}} dx' \mathcal{E}(x')]}{\int_{\hat{a}}^{\hat{R}} dx' x'^2 \exp[-\alpha \int_{x'}^{\hat{R}} dx'' \mathcal{E}(x'')]} . \quad (2.12)$$

O campo elétrico dentro da teoria PB é obtido através da solução numérica das equações (2.10) e (2.11). Isto é feito partindo de um perfil de campo elétrico inicial $\mathcal{E}(x)$ qualquer, que satisfaça as condições de contorno $E(R) = 0$ e $E(a) = -Zq/\varepsilon a$. Substituímos este perfil na equação (2.11) e calculamos as integrais numericamente para obter $\gamma(x)$. Este valor de $\gamma(x)$ é então substituído na equação (2.10), para obter uma nova aproximação para o perfil de campo elétrico $\mathcal{E}(x)$. Este procedimento é repetido de forma iterada, até que a convergência para o perfil de campo elétrico seja obtida. Com este perfil de campo podemos calcular os perfis de densidade e de potencial eletrostático dentro de cavidade.

2.1.3 Alguns resultados da teoria PB

Antes de calcularmos a carga efetiva usando a prescrição de Alexander, vejamos como o procedimento numérico descrito acima pode ser usado para obter algumas propriedades dentro da célula de WS.

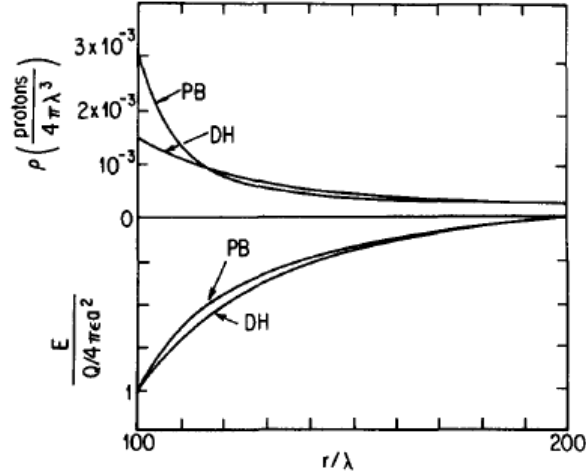


Figura 2.2: Perfis de densidade e de campo elétrico dentro da célula de WS, obtidos da teoria PB e da solução linearizada de Debye-Hückel [8].

Na figura 2.2 os perfis de densidade e de campo elétrico são apresentados, originalmente obtidos na Ref. [8]. Nesta figura os perfis de PB são comparados com aqueles obtidos da aproximação linearizada de Debye-Hückel (DH). Note que em ambas as aproximações os contra-íons não possuem tamanho, por isto não temos uma zona de exclusão próximo à superfície do colóide. Como nesta região é esperado um regime de forte correlação entre os íons adsorvidos, o perfil de densidade para DH difere significativamente de PB na camada mais próxima do colóide. Na extremidade da célula de WS, onde as correlações são fracas, as duas aproximações coincidem. Já os perfis de campo elétrico não diferem significativamente, uma vez que para os parâmetros usados na figura 2.2 ($a = 100\lambda_B$, $R = 200\lambda_B$ e $Z = 1000$) a variação do campo elétrico não é significativa.

Com os perfis de densidade obtidos na equação (2.12) podemos obter o perfil do número de contra-íons dentro de uma distância radial r , medida do centro à borda da cavidade, usando como definição

$$P(r) = 4\pi \int_a^r dr' r'^2 \rho(r') . \quad (2.13)$$

Evidentemente, da eletroneutralidade devemos ter $P(R) = Z/\alpha$. Na figura 2.3 (a) são apresentados alguns perfis de densidade e $P(r)$, obtidos da teoria PB e de simulação Monte Carlo (MC) (discutiremos esta técnica mais adiante), para contra-íons monovalentes. Para os valores de carga do colóide usados, vemos que a concordância entre PB e MC é bastante satisfatória, com exceção da região mais próxima da superfície do colóide.

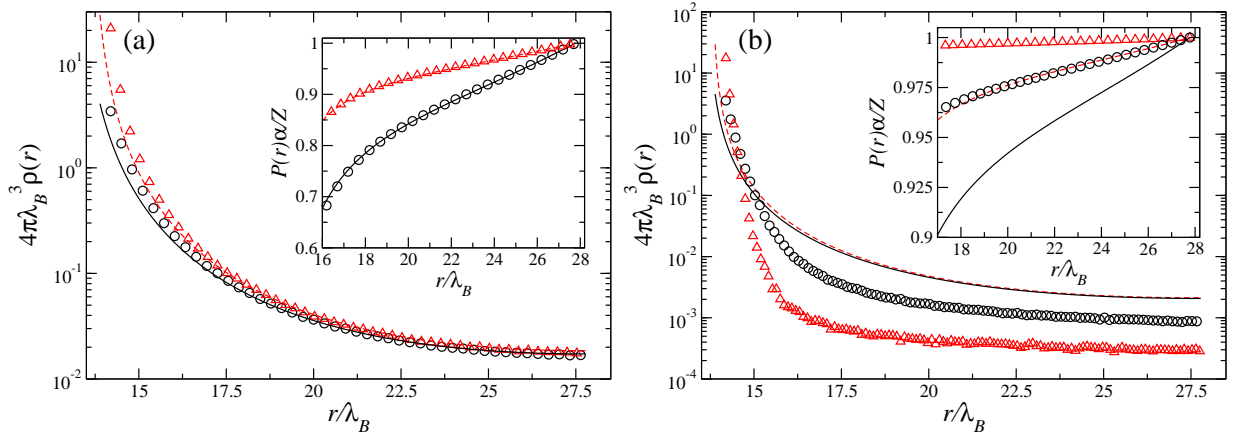


Figura 2.3: Perfis de densidade para contra-íons (a) monovalentes e (b) trivalentes, na vizinhança de um colóide de raio $a = 100 \text{ \AA}$ e cargas $Z = 600$ (círculos) e $Z = 1500$ (triângulos). O raio da cavidade é $R = 200 \text{ \AA}$. As linhas cheias e tracejadas foram obtidas da teoria PB, enquanto os símbolos foram obtidos de simulação Monte Carlo [27].

Na figura 2.3 (b) apresentamos os perfis de contra-íons trivalentes. Como neste caso as correlações eletrostáticas são relevantes, a concordância entre PB e MC não é alcançada para nenhum ponto dentro da cavidade. Este é o maior problema da teoria PB: para contra-íons multivalentes os resultados não são confiáveis. No caso de contra-íons trivalentes, uma

forte adsorção é esperada. Assim, efeitos de volume excluído são relevantes na região próxima à superfície do colóide. Como PB considera os íons como pontuais, as curvas teóricas da figura 2.3 (b) diferem completamente dos resultados de MC, onde os contra-íons têm dimensão. Observe também que neste caso mesmo nas regiões mais distantes do colóide a concordância com MC não é alcançada, pois PB exige a solução completa da equação (2.12).

2.2 A prescrição de Alexander para a carga efetiva

Uma propriedade importante calculada pela teoria PB é a chamada carga efetiva do colóide. Como os contra-íons estão livres dentro da célula de WS, em função da atração eletrostática oferecida pelo colóide estes são levados à adsorção sobre a superfície do colóide. Assim, a carga pura do colóide é renormalizada pela adsorção destes contra-íons. A grosso modo, se um contra-íon de valência α é adsorvido na superfície do colóide, a carga da macromolécula é renormalizada para $Z_{\text{eff}} = Z - \alpha$. Assim, se n destes contra-íons sofrem o mesmo destino, a carga efetiva do colóide será renormalizada para $Z_{\text{eff}} = Z - n\alpha$. Em simulação computacional a determinação da carga efetiva não é complicada, desde que tenhamos um critério objetivo de adsorção, como discutiremos mais adiante. Numa abordagem teórica isto não é tão simples.

Na chamada prescrição de Alexander *et al.* [8] para a determinação da carga efetiva, adotamos um procedimento de linearização da densidade de carga dos contra-íons, bastante similar ao procedimento usado na teoria Debye-Hückel [41], onde escrevemos

$$\rho(r) = \rho_0 \exp[-\beta\alpha q\phi(r)] \approx \rho_0 [1 - \beta\alpha q\phi(r)] , \quad (2.14)$$

tal que quando $\phi(R) = 0$ devemos ter $\rho(R) = \rho_0$. Com isto, a equação de PB (2.2) para $r > a$ pode ser escrita como

$$\nabla^2\phi(r) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \alpha q \rho_0 + \frac{4\pi}{\varepsilon} \beta \alpha^2 q^2 \rho_0 \phi(r) , \quad (2.15)$$

ou

$$\nabla^2\phi(r) = G + \kappa^2\phi(r) . \quad (2.16)$$

Na equação acima G é uma constante, definida como

$$G = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \alpha q \rho_0 , \quad (2.17)$$

e κ^{-1} é o comprimento de blindagem de Debye, definido como

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{\varepsilon} \beta \alpha^2 q^2 \rho_0 . \quad (2.18)$$

Com isto, a equação (2.16) pode ser resolvida facilmente e produzirá

$$\phi(r) = -\frac{G}{\kappa^2} + A \frac{e^{-\kappa r}}{r} + B \frac{e^{+\kappa r}}{r} , \quad (2.19)$$

onde as constantes A e B são determinadas usando as condições de contorno $\phi(R) = 0$ e $\phi'(R) = 0$, onde

$$\phi'(r) = \frac{d\phi}{dr} = -\frac{A}{r^2} e^{-\kappa r} (\kappa r + 1) + \frac{B}{r^2} e^{+\kappa r} (\kappa r - 1) . \quad (2.20)$$

Assim, não é difícil verificar que

$$A = \frac{G}{2\kappa^3} e^{+\kappa R} (\kappa R - 1) \quad \text{e} \quad B = \frac{G}{2\kappa^3} e^{-\kappa R} (\kappa R + 1) , \quad (2.21)$$

tal que a equação (2.19) se reduz para

$$\phi(r) = -\frac{G}{\kappa^2} + \frac{G}{2\kappa^3} (\kappa R - 1) \frac{e^{+\kappa(R-r)}}{r} + \frac{G}{2\kappa^3} (\kappa R + 1) \frac{e^{-\kappa(R-r)}}{r} . \quad (2.22)$$

A prescrição de Alexander *et al.* [8] neste ponto consiste simplesmente em tomar o campo elétrico na superfície do colóide,

$$E(a) = -\frac{Zq}{\varepsilon a^2} = -\left. \frac{d\phi}{dr} \right|_{r=a} , \quad (2.23)$$

com a carga Z do colóide substituída por sua carga efetiva Z_{eff} , em função da adsorção de uma certa quantidade de contra-íons. Assim, usando a equação (2.20) teremos

$$-\frac{Z_{\text{eff}}q}{\varepsilon a^2} = -\left[-\frac{A}{a^2} e^{-\kappa a} (\kappa a + 1) + \frac{B}{a^2} e^{+\kappa a} (\kappa a - 1) \right] . \quad (2.24)$$

Usando as constantes A e B acima, obtemos

$$Z_{\text{eff}} = \frac{\tilde{G}}{2\kappa^3} \left[-(\kappa R - 1)(\kappa a + 1) e^{+\kappa(R-a)} + (\kappa R + 1)(\kappa a - 1) e^{-\kappa(R-a)} \right] , \quad (2.25)$$

onde $\tilde{G} = \varepsilon G/q$. Mais uma vez é conveniente escrever esta equação em unidades reduzidas, usando o comprimento de Bjerrum como unidade de comprimento,

$$\hat{\kappa} = \kappa \lambda_B = \alpha [\hat{\rho}(\hat{R})]^{1/2}, \quad \hat{\rho}(\hat{R}) = 4\pi \lambda_B^3 \rho(\hat{R}), \quad \hat{G} = \tilde{G} \lambda_B^3 = -\alpha \hat{\rho}(\hat{R}), \quad (2.26)$$

ou seja,

$$Z_{\text{eff}} = \frac{\hat{G}}{2\hat{\kappa}^3} \left[(\hat{\kappa}\hat{R} + 1)(\hat{\kappa}\hat{a} - 1) e^{-\hat{\kappa}(\hat{R}-\hat{a})} - (\hat{\kappa}\hat{R} - 1)(\hat{\kappa}\hat{a} + 1) e^{+\hat{\kappa}(\hat{R}-\hat{a})} \right]. \quad (2.27)$$

A utilização da equação (2.27) depende do valor usado para a densidade de contra-íons na borda da cavidade. Na teoria PB este valor é obtido da solução completa do perfil de densidade $\rho(r)$, equação (2.12), obtida da solução numérica da equação (2.10). No caso de contra-íons monovalentes o resultado da teoria é bastante satisfatório, como pode ser visto na figura 2.4.

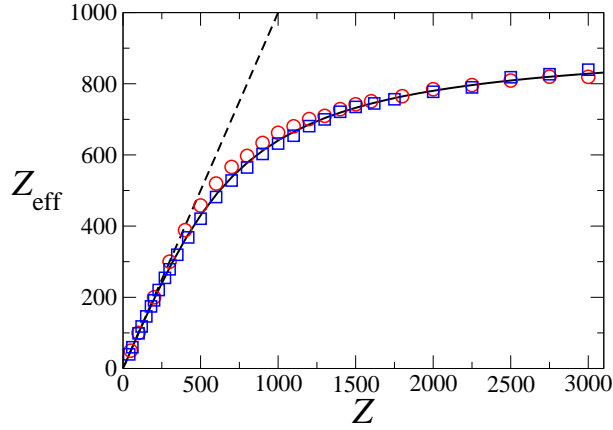


Figura 2.4: Carga efetiva de uma partícula coloidal de raio $a = 720 \text{ \AA}$ dentro de uma cavidade de WS de raio $R = 2880 \text{ \AA}$, em função da carga do colóide. A linha cheia é obtida do critério de Alexander na teoria PB, enquanto os símbolos são de simulação Monte Carlo [26].

Na figura 2.4 apresentamos a carga efetiva para um colóide de raio $a = 720 \text{ \AA}$ e uma cavidade de raio $R = 2880 \text{ \AA}$. Na região de valores baixos de Z vemos que a renormalização de carga é praticamente inexistente. A medida que a carga do colóide aumenta, contra-íons

são adsorvidos, renormalizando a carga do colóide. Observe que a prescrição de Alexander preve uma carga efetiva que sempre cresce com o aumento de Z . Este resultado deixará de ser válido para contra-íons multivalentes. A figura 2.4 mostra a boa concordância entre a prescrição de Alexander e os resultados de simulação Monte Carlo [26]. Esta concordância só é verificada para contra-íons monovalentes.

A generalização da teoria PB para o caso em que adicionamos sal na cavidade é imediata. A equação (2.27) tem o mesmo formato, apenas algumas modificações nas variáveis \hat{G} e $\hat{\kappa}$ devem ser feitas. Essencialmente, precisamos incluir as densidades ρ_c , ρ_+ e ρ_- de contra-íons, cátions e ânions do sal, respectivamente, no processo de blindagem expresso pelo comprimento de blindagem κ^{-1} .

2.3 O critério dinâmico para a carga efetiva

Para obter a carga efetiva do colóide no contexto de simulação computacional, precisamos estabelecer um critério de condensação para os contra-íons. A forma mais usual em simulação Monte Carlo (MC) consiste em impor uma distância arbitrária d , medida a partir da superfície do colóide [6]. Assim, todo contra-íon com distância radial entre a e $a + d$ será considerado adsorvido ao colóide e, conseqüentemente, contribuirá para a carga efetiva do mesmo. O problema com este critério geométrico é não levar em conta as flutuações térmicas no sistema.

Recentemente uma alternativa ao critério geométrico e à prescrição de Alexander para carga efetiva foi proposta, no chamado critério dinâmico de condensação [26]. Neste critério, a distinção entre contra-íons condensados e livres é feita usando a energia total. Assim, um contra-íon é tomado como condensado ao colóide se

$$U \leq -\chi K , \tag{2.28}$$

onde $K = p^2/2m$ é a energia cinética do contra-íons, U sua energia eletrostática e χ um fator de proporcionalidade, a ser determinado via simulação MC. Na Ref. [26] o fator $\chi = 4/3$ foi proposto como o mais adequado.

A implementação da equação (2.28) em simulação MC é bem simples. Como precisamos ter uma ideia da energia cinética de cada contra-íon, e MC não possui termo cinético, para cada contra-íon numa dada configuração em equilíbrio atribuímos um vetor momento linear $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$, com cada uma das componentes p_i retirada de uma distribuição normalizada de Boltzmann,

$$P(p_i) = \frac{e^{-p_i^2/2mk_B T}}{\sqrt{2\pi mk_B T}}, \quad (2.29)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura. O número de contra-íons condensados, n^* , nesta configuração é então calculado usando o critério (2.28). Durante a etapa de produção este número de contra-íons condensados é acumulado, e a média de blocos no final é obtida para \bar{n}^* . Com isto, a carga efetiva do colóide (em unidades da carga eletrônica q) é calculada como $Z_{\text{eff}} = Z - \alpha \bar{n}^*$, como veremos a seguir.

2.3.1 Alguns resultados de simulação

Com este critério dinâmico podemos analisar os casos com contra-íons multivalentes. Na figura 2.5 apresentamos os resultados de simulação usando o critério dinâmico, equação (2.28), para contra-íons mono, di e trivalentes. Para um colóide de raio $a = 100 \text{ \AA}$ dentro de uma cavidade de raio $R = 200 \text{ \AA}$, figura 2.5 (a), observe que enquanto a prescrição original de Alexander é incapaz que descrever a renormalização de carga para íons trivalentes, uma vez que a carga efetiva continua a crescer com o aumento da carga do colóide, o critério dinâmico capta perfeitamente este efeito. Em particular, para íons divalentes e trivalentes o critério dinâmico reproduz a redução na carga efetiva a partir de um dado valor de Z .

A falha na prescrição de Alexander pode ser verificada facilmente a partir dos perfis de densidade obtidos, como pode ser visto na figura 2.3 para contra-íons trivalentes. Enquanto simulação Monte Carlo obtém claramente um valor de densidade na borda da célula de WS, $\rho(R)$, que é fortemente dependente da carga Z do colóide, a solução de PB produzirá uma densidade na borda que é completamente independente da carga Z do colóide. Por isto a carga efetiva na figura 2.5 (a) para o critério de Alexander satura para valores de Z grandes.

Evidentemente para colóides com raios maiores a teoria PB e o critério de Alexander

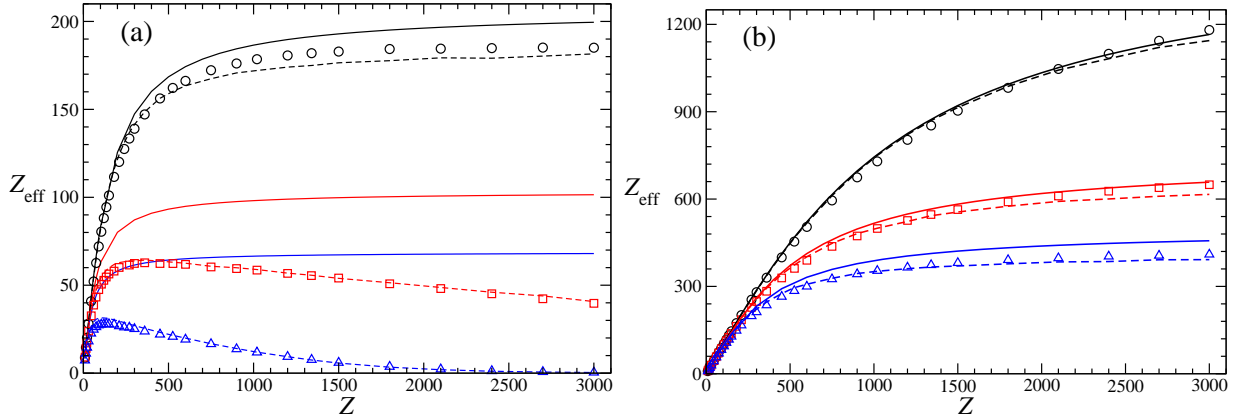


Figura 2.5: Carga efetiva de um colóide de raio (a) $a = 100 \text{ \AA}$ dentro de uma cavidade de raio $R = 200 \text{ \AA}$ e (b) um colóide de raio $a = 720 \text{ \AA}$ dentro de uma cavidade de raio $R = 1440 \text{ \AA}$. Os resultados de simulação MC usando o critério dinâmico (2.28) são representados por símbolos abertos: $\alpha = 1$ (círculos), $\alpha = 2$ (quadrados) e $\alpha = 3$ (triângulos). As linhas cheias são obtidas da prescrição de Alexander original, equação (2.27), enquanto as linhas tracejadas usam a mesma equação (2.27), porém com a densidade $\rho(R)$ obtida de simulação MC [27].

voltam a produzir resultados satisfatórios. Na figura 2.5 (b) a carga efetiva para um colóide com raio $a = 720 \text{ \AA}$ é apresentada. Como neste caso, para um mesmo valor de Z como na figura 2.5 (a), a densidade superficial de carga do colóide reduz-se, a distância média entre os contra-íons condensados aumenta. Com isto, a correlação eletrostática entre estes contra-íons diminui e, como resultado, PB e Alexander coincidem satisfatoriamente com MC.

A prescrição de Alexander pode ser recuperada para altas densidades de carga do colóide, mesmo para contra-íons multivalentes, desde que o valor de densidade na borda da cavidade seja o correto. Como PB não é capaz de reproduzir este valor, a alternativa é usar simulação MC. Nas figuras 2.5 (a) e (b) estes resultados são apresentados pelas linhas tracejadas. A razão para tal concordância entre os critérios de Alexander e dinâmico se

deve ao regime de baixa correlação eletrostática nas proximidades da borda da cavidade. Se o procedimento de MC é capaz de obter esta densidade $\rho(R)$ de forma adequada, basta usá-la na expressão (2.27).

Capítulo 3

Descontinuidade dielétrica em geometria esférica

O objetivo deste capítulo é fazer uma revisão sobre os métodos de cálculo da interação eletrostática em sistemas com descontinuidade dielétrica entre os seus constituintes, em geral desconsiderados nas abordagens do tipo Poisson-Boltzmann discutidas no capítulo anterior. Queremos com isto obter uma forma simples, e de baixo custo computacional, para o cálculo da energia eletrostática em um sistema formado por um colóide de baixa constante dielétrica, microíons de carga elétrica positiva e negativa, tudo dissolvido em água de constante dielétrica elevada. O efeito principal observado nestes casos é o aparecimento de contribuições extras à energia de interação eletrostática, devido principalmente às interações entre as cargas livres na solução e as cargas induzidas na interface dielétrica. A forma usual de tratamento destas contribuições envolve o cálculo de cargas imagens, introduzido por Kelvin para esferas condutoras [42]. O método que estamos interessados em discutir neste capítulo foi introduzido por Neumann em 1883 [43], através da extensão das ideias de carga imagem de Kelvin agora aplicadas para esferas dielétricas. É interessante observar que as ideias de Neumann foram “redescobertas” de forma independente por Lindell [44, 45, 46] e Norris [47] no início dos anos 90, e também serão analisadas neste capítulo.

3.1 O método de carga imagem

Iniciamos com o caso em que não existe descontinuidade dielétrica, a fim de introduzir o método de carga imagem. O método de carga imagem pode ser encontrado em muitos livros textos de eletrodinâmica [42, 48, 49, 50]. Na maior parte dos casos, são apresentadas as situações de cargas pontuais colocadas em frente a planos ou esferas condutoras perfeitas no vácuo, aterradas ou não. Considere, por exemplo, o caso do plano condutor aterrado e da carga pontual q da Fig. 3.1 (a). Do ponto de vista físico, o campo elétrico gerado pela carga pontual induz uma carga elétrica sobre o plano, carga esta produzida pelo movimento eletrônico no plano. Com isto, o campo elétrico total na região onde se localiza a carga q é resultante da soma dos campos gerados pela própria carga q e pela carga induzida no plano. Kelvin propôs que a condição de contorno de aterramento $V = 0$ no plano é satisfeita sempre que o problema eletrostático é realizado em analogia com o problema de um objeto em frente a um espelho plano, considerando que uma carga imagem, de mesma magnitude e de carga oposta a carga real, é colocada na posição simetricamente oposta ao plano, $|\vec{r}'_q| = |\vec{r}_{-q}|$, conforme Fig. 3.1 (b).

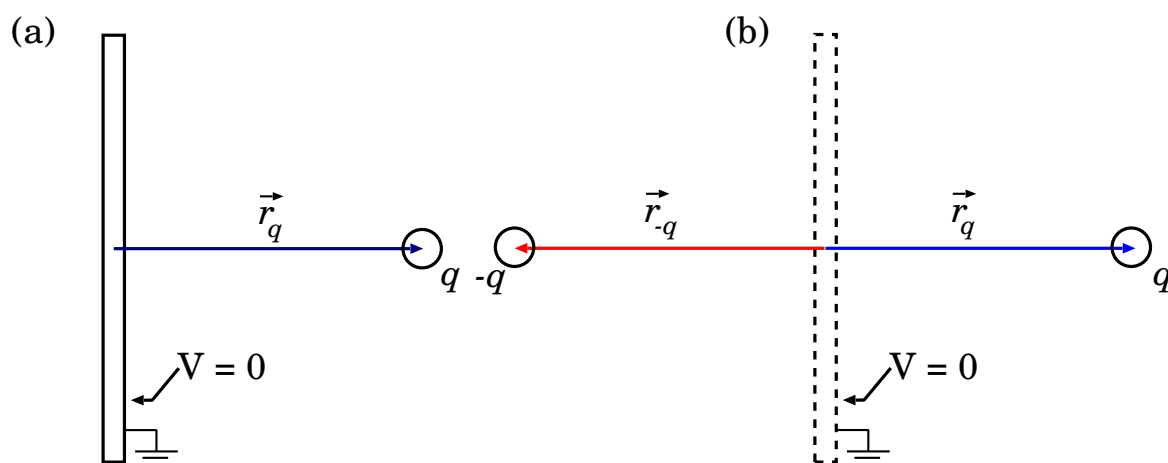


Figura 3.1: (a) Carga pontual q em frente a um plano condutor aterrado e (b) construção de carga imagem devida à Kelvin.

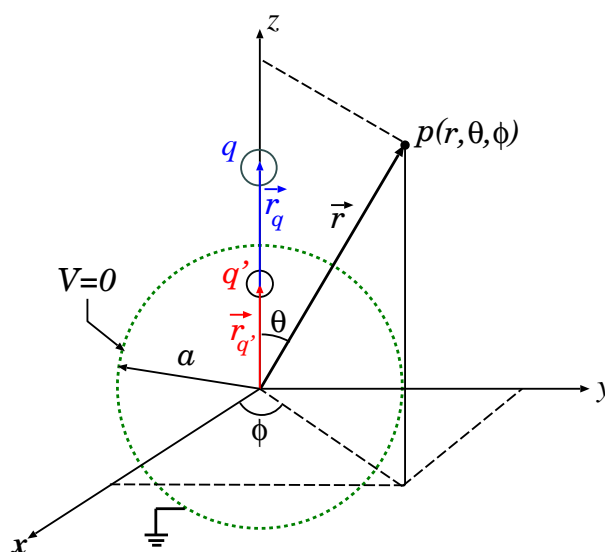


Figura 3.2: Carga pontual q colocada em frente a uma esfera condutora aterrada.

Para geometrias esféricas torna-se um pouco mais complicado encontrar a localização e a intensidade da carga imagem. Considere por exemplo o caso de uma carga pontual q localizada em frente a uma esfera condutora aterrada de raio a , conforme Fig. 3.2. Novamente, fazendo uma analogia com espelhos curvos, Kelvin propôs que a solução do problema com a condição de contorno de potencial nulo na superfície da esfera seria consideravelmente simplificado se uma carga imagem q' fosse colocada no interior da esfera, numa posição ao longo da linha radial que liga o centro da esfera aterrada e a carga pontual. Entretanto, diferentemente do caso plano, nem a posição ou magnitude da carga imagem são conhecidas *a priori*, exatamente como no caso de um espelho curvo.

Para determinar o valor e posição da carga imagem é preciso considerar explicitamente a condição de contorno sobre a superfície da esfera condutora aterrada, ou seja, o potencial deve ser nulo, $V = 0$. Para facilitar nosso desenvolvimento, tomamos a origem de coordenadas no centro da esfera condutora. Além disto, colocamos a carga real q e a carga imagem q' ao longo do eixo z , $\vec{r}_q = b \hat{k}$ e $\vec{r}_{q'} = u \hat{k}$, respectivamente. Assim, para um ponto

$p(r, \theta, \phi)$ qualquer na Fig. 3.2, usando a simetria esférica evidente do problema,

$$\vec{r} = r \sin \theta \cos \phi \hat{i} + r \sin \theta \sin \phi \hat{j} + r \cos \theta \hat{k}, \quad (3.1)$$

tal que a distância vetorial entre p e a carga real q é dada por

$$\vec{r} - \vec{r}_q = r \sin \theta \cos \phi \hat{i} + r \sin \theta \sin \phi \hat{j} + (r \cos \theta - b) \hat{k}, \quad (3.2)$$

enquanto que em relação a carga imagem q' esta distância vetorial se escreve como

$$\vec{r} - \vec{r}_{q'} = r \sin \theta \cos \phi \hat{i} + r \sin \theta \sin \phi \hat{j} + (r \cos \theta - u) \hat{k}. \quad (3.3)$$

Não é difícil verificar que as equações acima irão produzir módulos para as distâncias dadas por

$$|\vec{r} - \vec{r}_q| = \sqrt{r^2 - 2rb \cos \theta + b^2} \quad \text{e} \quad |\vec{r} - \vec{r}_{q'}| = \sqrt{r^2 - 2ru \cos \theta + u^2}. \quad (3.4)$$

Assim, para um ponto $p(r, \theta, \phi)$ qualquer, o potencial eletrostático se escreve como

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{|\vec{r} - \vec{r}_q|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q'}{|\vec{r} - \vec{r}_{q'}|}, \quad (3.5)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo. Aplicando a condição de contorno para o potencial em $r = a$, $V = 0$, e as distâncias (3.4), teremos

$$\frac{q}{\sqrt{a^2 - 2ab \cos \theta + b^2}} = \frac{-q'}{\sqrt{a^2 - 2au \cos \theta + u^2}}. \quad (3.6)$$

Esta igualdade só é verificada se

$$\frac{b}{a} = \frac{a}{u}, \quad (3.7)$$

o que implica numa relação entre as cargas real e imagem do tipo

$$\frac{q}{a} = -\frac{q'}{u}. \quad (3.8)$$

Assim, a posição da carga imagem q' será dada por

$$u = \frac{a^2}{b}, \quad (3.9)$$

o que na literatura é conhecido como ponto de inversão ou ponto Kelvin, enquanto o valor da carga imagem será dada por

$$q' = -\frac{a}{b} q . \quad (3.10)$$

Das relações acima, vemos que o caso plano tem diferenças significativas com o caso esférico. Enquanto no caso plano a carga imagem tem igual magnitude e está localizada numa igual distância ao plano, no caso esférico a magnitude cresce com a aproximação da carga real à superfície da esfera, acentuando assim o efeito da carga imagem. Ao mesmo tempo, a posição da carga imagem também não é fixa, como no caso plano, mas se aproxima da superfície da esfera quando a carga real se aproxima desta. Nos casos limites em que a carga real encontra-se a grandes distâncias da esfera, $b \rightarrow \infty$, e sobre a superfície da esfera, $b = a$, a posição da carga imagem vai do centro da esfera até $u = a$, enquanto a magnitude vai de zero até $-q$, respectivamente. Nos casos plano e esférico discutidos anteriormente, entretanto, apenas uma carga imagem é necessária para resolver o problema de contorno e, em ambos os casos, o efeito da carga imagem é produzir uma atração eletrostática sobre a carga real. Como veremos a seguir, no caso em que existe uma descontinuidade dielétrica estes efeitos mudarão drasticamente.

3.2 Meios Dielétricos

Os casos tratados até aqui consideravam condutores perfeitos, ou seja, imaginamos que os materiais são compostos apenas por elétrons livres. Para as substâncias que estamos interessados em estudar, como é o caso dos colóides imersos em água, na verdade o que verificamos é a existência de elétrons fortemente ligados aos núcleos atômicos. Assim, em princípio, para estas substâncias não deveríamos esperar uma resposta muito pronunciada à aplicação de campos elétricos externos. De fato, tais substâncias são chamadas de isolantes ou dielétricos. Ainda assim, observam-se efeitos bastante pronunciados nestes materiais sob a ação de um campo externo, como é o caso da polarização.

A polarização pode ser entendida como um rearranjo no balanço de cargas elétricas

do material. No caso de um átomo neutro, como o núcleo tem carga positiva e a nuvem eletrônica tem carga negativa, um campo elétrico externo age de formas distintas sobre as duas regiões: o núcleo é empurrado na direção do campo e os elétrons na direção oposta [48]. Para campos pequenos (para evitar a ionização completa do material) dizemos que o átomo adquire uma polarização: com a separação das cargas positivas e negativas do átomo, o centro da nuvem eletrônica não coincide mais com o centro do núcleo, fazendo com que o equilíbrio do átomo seja dado pela atração entre estes dois centros de carga. O resultado líquido é a formação de um momento de dipolo pequeno \vec{p} , que se alinha com a direção do campo elétrico externo aplicado,

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} , \quad (3.11)$$

onde α define a chamada polarizabilidade atômica, cujo valor depende da estrutura atômica.

No caso de moléculas, por outro lado, embora a descrição microscópica do rearranjo de cargas seja a mesma, a relação entre o momento de dipolo induzido e o campo externo não é tão simples, uma vez que moléculas podem ser polarizadas mais facilmente numa dada direção. Com isto, a polarização é definida em termos de um tensor polarizabilidade. Outra diferença significativa apresentada pelas moléculas é a presença de momentos de dipolo permanentes, como é o caso das moléculas polares como a água. Neste caso, a simples estrutura da molécula de H_2O produzirá um centro de carga negativa sobre a posição do átomo de oxigênio e outro de carga positiva nas posições dos átomos de hidrogênio, resultando num momento de dipolo permanente de aproximadamente 6.1×10^{-30} C.m . Embora a molécula como um todo seja neutra, a sua geometria espacial produzirá um torque sobre este momento de dipolo, quando submetida a um campo externo uniforme, que também tende a se alinhar com o campo externo aplicado.

Nos dois casos acima, o que se observa é o alinhamento de momentos de dipolo (induzidos ou permanentes) na direção do campo elétrico aplicado. Em eletrodinâmica clássica, o momento de dipolo por unidade de volume, que recebe o nome de polarização elétrica \vec{P} , medida em C/m², deve ser considerado quando avaliamos o campo elétrico (ou o potencial eletrostático) produzido por um dado material dielétrico. A obtenção deste campo elétrico

pode ser encontrada em muitos livros textos, resultando nas leis de Maxwell em meios dielétricos. Como estamos interessados no efeito da polarização sobre o campo elétrico dentro e fora do material dielétrico, revisaremos a obtenção da lei de Gauss e das condições de contorno na interface entre meios dielétricos. Aplicaremos então estas relações na derivação do método das imagens em meios dielétricos.

3.2.1 Lei de gauss e o vetor deslocamento em meios dielétricos

Considere um material dielétrico qualquer de volume V e submetido a um campo elétrico externo. Dividimos este material em elementos de volume dV' , onde existem uma densidade de carga elétrica e uma dada quantidade de polarização \vec{P} , resultante do alinhamento do momento de dipolo total dentro do elemento, $\vec{p} = \vec{P}dV'$. Como resultado, o potencial elétrico produzido por este material dielétrico numa dada posição \vec{r} , fora do material dielétrico, será a resultante da soma das contribuições dos elementos dV' ,

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV' + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V r' \frac{\vec{P} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dV', \quad (3.12)$$

onde o primeiro termo é devido à densidade de carga real dentro de cada elemento, enquanto o segundo refere-se a contribuição do termo de dipolo. Este segundo termo é a novidade em se tratando de materiais dielétricos, uma vez que o primeiro termo é o que se espera no caso no vácuo. Para o segundo termo, é usual representá-lo buscando uma equivalência com o campo elétrico produzido por cargas ligadas ao material dielétrico, resultante da polarização. Isto em geral é feito reconhecendo que

$$\vec{\nabla}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3}, \quad (3.13)$$

onde as derivadas do operador $\vec{\nabla}'$ são realizadas sobre as coordenadas de \vec{r}' . Com isto, a segunda integral de (3.12) pode ser reescrita como

$$\int_V \frac{\vec{P} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dV' = \int_V \vec{P} \cdot \vec{\nabla}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV', \quad (3.14)$$

ou, usando a identidade

$$\vec{A} \cdot \vec{\nabla}\Psi + \Psi \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \vec{\nabla} \cdot (\vec{A}\Psi), \quad (3.15)$$

resultará em

$$\int_V \vec{P} \cdot \vec{\nabla}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV' = \int_V \vec{\nabla}' \cdot \left(\frac{\vec{P}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) dV' - \int_V \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} (\vec{\nabla}' \cdot \vec{P}) dV'. \quad (3.16)$$

Usamos, então, o teorema da divergência na primeira integral

$$\int_V \vec{P} \cdot \vec{\nabla}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV' = \oint_S \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} (\vec{P} \cdot \hat{n}) dS' - \int_V \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} (\vec{\nabla}' \cdot \vec{P}) dV', \quad (3.17)$$

onde $d\vec{S}' = \hat{n}dS'$ é o elemento de superfície que circunda o elemento de volume dV' do dielétrico, com \hat{n} sendo o vetor unitário normal à esta superfície. Podemos então reunir estas expressões na equação (3.12) para o potencial elétrico,

$$\begin{aligned} V(\vec{r}) = & \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV' + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \oint_S \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} (\vec{P} \cdot \hat{n}) dS' \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} (\vec{\nabla}' \cdot \vec{P}) dV'. \end{aligned} \quad (3.18)$$

A derivação desta última equação é importante, pois ela mostra um aspecto importante para os meios dielétricos. Enquanto o primeiro termo representa o potencial produzido pela carga real líquida presente no material dielétrico, os dois últimos termos são produzidos por densidades de cargas superficiais e volumétricas, σ_P e ρ_P , respectivamente, ambas originadas no fenômeno da polarização, e definidas como

$$\sigma_P \equiv \vec{P} \cdot \hat{n} \quad \text{e} \quad \rho_P \equiv -\vec{\nabla} \cdot \vec{P}. \quad (3.19)$$

Com isto, (3.18) pode ser reescrita como

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV' + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \oint_S \frac{\sigma_P}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dS' + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\rho_P}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV'. \quad (3.20)$$

A origem destas cargas de polarização também está associada na orientação dos dipolos (induzidos ou intrínsecos) do material dielétrico. A componente volumétrica está relacionada ao grau de homogeneidade da polarização, enquanto que a parte superficial está ligada à componente da polarização na direção normal da superfície que delimita o material dielétrico. Observe, entretanto, que a soma destas duas componentes deve necessariamente

ser nula, pois a polarização não introduz carga alguma no material dielétrico, apenas um rearranjo destas cargas.

A lei de Gauss para meios dielétricos pode ser obtida facilmente da equação (3.20), se imaginarmos que o material dielétrico preenche todo o espaço disponível, tal que o termo de superfície de (3.20) se anula ¹. Neste caso o termo de superfície não contribui para o potencial elétrico e a equação (3.20) se reduz para

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\rho(\vec{r}') + \rho_P(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV' , \quad (3.21)$$

ou seja, tem exatamente a mesma forma do potencial elétrico no vácuo produzido por uma densidade de carga efetiva $\rho(\vec{r}') + \rho_P(\vec{r}')$. Podemos, então escrever a lei de Gauss na forma diferencial usando esta carga efetiva,

$$\epsilon_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \rho + \rho_P = \rho - \vec{\nabla} \cdot \vec{P} \quad \rightarrow \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho , \quad (3.22)$$

onde \vec{E} é o campo elétrico total, não só aquele produzido pela polarização do meio, e

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3.23)$$

é definido como o vetor deslocamento elétrico, com unidades de C/m², a mesma da polarização. Como no vácuo não existe polarização, o deslocamento elétrico neste caso se escreve simplesmente como $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}$, e a lei de Gauss se reduz a forma convencional em termos do campo elétrico. Para um meio dielétrico qualquer, como um campo externo aplicado sobre o material ordena os dipolos atômicos ou moleculares, para dielétricos lineares se observa que a polarização produzida é linear com o campo aplicado (quando este campo não é muito intenso),

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} , \quad (3.24)$$

onde χ_e é a chamada susceptibilidade elétrica do meio. Assim,

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi_e \vec{E} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} = \epsilon \vec{E} , \quad (3.25)$$

¹De fato esta restrição não é fundamental, pois mesmo um material dielétrico finito produziria o mesmo resultado, desde que a superfície gaussiana fosse escolhida de forma apropriada [50].

onde $\varepsilon \equiv \varepsilon_0(1 + \chi_e)$ é a chamada permissividade elétrica do meio dielétrico que estamos tratando. Podemos também definir o dielétrico em termos da permissividade relativa, ou constante dielétrica, do meio através da relação

$$\varepsilon_r \equiv 1 + \chi_e = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} . \quad (3.26)$$

A constante dielétrica é característica de cada material e depende da temperatura e da pressão. Para 1 atm e 20°C, para a água temos $\varepsilon_r \approx 80$.

3.2.2 Condições de contorno em interfaces dielétricas

A solução de problemas de contorno, entre interfaces que separam dois meios dielétricos 1 e 2 com diferentes constantes dielétricas ε_1 e ε_2 , exige que as condições de contorno relacionadas ao campo elétrico e ao deslocamento elétrico sejam definidas. A forma usual de fazer isto é considerar uma superfície gaussiana na interface entre os dois meios e, através da aplicação da lei de Gauss para dielétricos, equação (3.22), para o caso em que não existem densidades de carga real na interface, encontrar a condição de continuidade para a componente normal do deslocamento elétrico,

$$\vec{D}_2 \cdot \hat{n}_2 = \vec{D}_1 \cdot \hat{n}_2 , \quad (3.27)$$

onde \hat{n}_2 é o vetor unitário normal à interface no meio de constante dielétrica ε_2 . No caso em que a interface contém uma dada densidade superficial de carga real, o deslocamento elétrico deixa de ser contínuo na interface entre os dois meios [50].

A segunda condição de contorno é consequência imediata da característica conservativa do campo elétrico total num dielétrico,

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = 0 , \quad (3.28)$$

ou, em termos do potencial elétrico,

$$-\vec{E} \cdot d\vec{l} = dV . \quad (3.29)$$

Assim, como o campo é conservativo, a diferença de potencial (ou o trabalho realizado pela força elétrica) num circuito fechado na interface entre os dois meios deve ser nula. Com isto, a aplicação da equação (3.29) ao longo do circuito fechado produzirá a segunda condição de contorno

$$\vec{E}_1 \cdot d\vec{l}_2 = \vec{E}_2 \cdot d\vec{l}_2, \quad (3.30)$$

onde $d\vec{l}_2$ é o elemento do circuito fechado sobre o meio 2. Assim, vemos que a componente do campo elétrico tangencial à interface entre os dois meios deve ser contínua [50].

3.3 O método de carga imagem em meios dielétricos

O método de carga imagem discutido no início deste capítulo pode ser usado para resolver problemas de contorno em meios dielétricos. Neste caso, como veremos, diversas diferenças importantes surgem, em função da presença da descontinuidade dielétrica entre os meios que circundam a interface. Discutiremos os casos de uma carga pontual próxima a uma interface plana e a uma esfera dielétrica. Nos dois casos, a carga pontual estará imersa num meio de constante dielétrica ε_i e as interfaces plana e esférica limitam este meio com outro de constante dielétrica ε_j , com $\varepsilon_i \neq \varepsilon_j$.

3.3.1 Interface plana semi-infinita

Considere por exemplo o caso de um plano semi-infinito da Fig. 3.3, colocado na posição $y = 0$ ao longo do eixo z , e que separa dois meios dielétricos 1 e 2, com constantes dielétricas ε_1 e ε_2 , respectivamente. Se colocarmos uma carga real q no meio 2, a uma distância d da interface, o campo elétrico produzido por esta carga interfere nos meios 1 e 2 via polarização. Assim, os dipolos induzidos no meio 1 produzem um campo elétrico, como vimos anteriormente, que deverá ser considerado na solução do problema eletrostático. Da mesma forma, os dipolos induzidos no meio 2 renormalizam a carga real q colocada neste meio, em função da presença de cargas de polarização neste meio. Assim, o método de carga imagem para meios dielétricos leva em consideração estas informações para contabilizar o

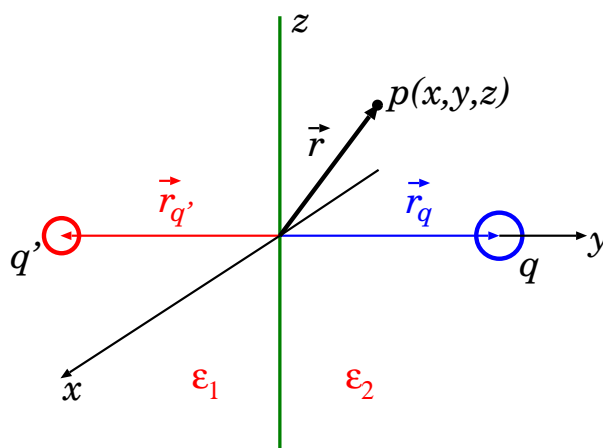


Figura 3.3: Interface semi-infinita plana entre dois meios dielétricos 1 e 2, colocada ao longo da direção z em $y = 0$, com uma carga real q colocada no meio 2.

potencial elétrico (e campo elétrico) nos dois lados da interface.

Para a região $y > 0$ (meio 2), o potencial elétrico é obtido das contribuições da carga real q e dos dipolos induzidos na região 1. Para o cálculo da contribuição dipolar, usamos a mesma ideia discutida no início deste capítulo, colocando uma carga imagem q' (cujo valor terá que ser determinado) na região 1 e na mesma distância d da carga real à interface. Imaginamos com isto que o campo produzido por esta carga imagem seja equivalente àquele produzido pelos dipolos induzidos pela polarização do meio 1. Com isto, o potencial elétrico numa dada posição $p(x, y, z)$ é dado por

$$V_2(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_2} \frac{q}{|\vec{r} - \vec{r}_q|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_2} \frac{q'}{|\vec{r} - \vec{r}_{q'}|}. \quad (3.31)$$

Se $\vec{r}_q = d\hat{j}$ e $\vec{r}_{q'} = -d\hat{j}$, a equação acima se reduz para

$$V_2(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_2} \frac{q}{\sqrt{x^2 + (y-d)^2 + z^2}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_2} \frac{q'}{\sqrt{x^2 + (y+d)^2 + z^2}}. \quad (3.32)$$

Para a região $y < 0$ (meio 1), onde não temos cargas reais, a princípio o potencial elétrico num dado ponto $p(x, y, z)$ da Fig. 3.4 seria devido apenas à carga real q colocada no meio 2, como indicado na Fig. 3.3. Entretanto, como vimos nas seções anteriores, o

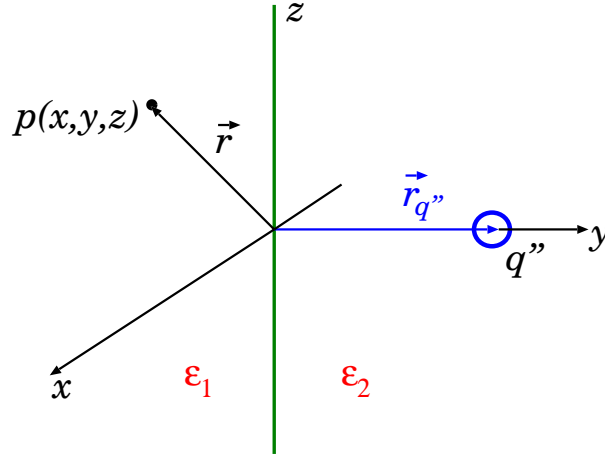


Figura 3.4: Carga renormalizada q'' colocada na posição da carga real q da Fig. 3.3.

campo desta carga q polariza os momentos de dipolo do material de que é feito o meio 2, produzindo cargas de polarização neste meio. Como resultado, a carga real tem seu valor renormalizado (em geral menor, como veremos a seguir), tal que o potencial elétrico num ponto $p(x, y, z)$ do meio 1 ($y < 0$) será aquele gerado por uma carga renormalizada q'' , colocada na mesma posição da carga real q , conforme Fig. 3.4, ou seja,

$$V_1(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_1} \frac{q''}{|\vec{r} - \vec{r}_{q''}|}. \quad (3.33)$$

Se $\vec{r}_{q''} = d\hat{j}$ este potencial se reduz para

$$V_1(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_1} \frac{q''}{\sqrt{x^2 + (y-d)^2 + z^2}}. \quad (3.34)$$

De posse destes potenciais, podemos calcular os vetores campo e deslocamento elétricos, para a aplicação das condições de contorno discutidas na seção anterior. Para isto, usamos $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$ e $\vec{D} = \epsilon\vec{E}$, para cada um dos meios. Como resultado, obtemos para o meio 2,

$$\vec{E}_2 = \frac{q}{4\pi\epsilon_2} \frac{x\hat{i} + (y-d)\hat{j} + z\hat{k}}{(x^2 + (y-d)^2 + z^2)^{3/2}} + \frac{q'}{4\pi\epsilon_2} \frac{x\hat{i} + (y+d)\hat{j} + z\hat{k}}{(x^2 + (y+d)^2 + z^2)^{3/2}} \quad (3.35)$$

e

$$\vec{D}_2 = \frac{q}{4\pi} \frac{x\hat{i} + (y-d)\hat{j} + z\hat{k}}{(x^2 + (y-d)^2 + z^2)^{3/2}} + \frac{q'}{4\pi} \frac{x\hat{i} + (y+d)\hat{j} + z\hat{k}}{(x^2 + (y+d)^2 + z^2)^{3/2}}, \quad (3.36)$$

respectivamente. Para o meio 1,

$$\vec{E}_1 = \frac{q''}{4\pi\epsilon_1} \frac{x \hat{i} + (y-d) \hat{j} + z \hat{k}}{(x^2 + (y-d)^2 + z^2)^{3/2}} \quad (3.37)$$

e

$$\vec{D}_1 = \frac{q''}{4\pi} \frac{x \hat{i} + (y-d) \hat{j} + z \hat{k}}{(x^2 + (y-d)^2 + z^2)^{3/2}}, \quad (3.38)$$

respectivamente.

Para o uso das condições de contorno, equações (3.27) e (3.30), fixamos a interface em $y = 0$. Além disto, devemos usar estas equações levando em conta que devemos igualar a componentes tangenciais (x e z) dos campos elétricos e as componentes normais (j) dos deslocamentos elétricos dos dois meios. Assim, usando as equações (3.27), (3.36) e (3.38) teremos

$$-\frac{d}{4\pi} \frac{q''}{(x^2 + d^2 + z^2)^{3/2}} = \frac{d}{4\pi} \frac{q' - q}{(x^2 + d^2 + z^2)^{3/2}}, \quad (3.39)$$

ou seja,

$$q'' = q - q'. \quad (3.40)$$

Por outro lado, usando as equações (3.30), (3.35) e (3.37) teremos

$$\frac{q + q'}{4\pi\epsilon_2} \frac{x \hat{i} + z \hat{k}}{(x^2 + d^2 + z^2)^{3/2}} \cdot d\vec{l}_2 = \frac{q''}{4\pi\epsilon_1} \frac{x \hat{i} + z \hat{k}}{(x^2 + d^2 + z^2)^{3/2}} \cdot d\vec{l}_2. \quad (3.41)$$

Se imaginarmos que o elemento de arco $d\vec{l}_2$ do circuito fechado que usamos para obter a segunda condição de contorno (3.30) seja paralelo à interface entre os dois meios, tal que $d\vec{l}_2 = dx \hat{i} + dz \hat{k}$, não é difícil verificar que a equação acima se reduz para

$$\frac{q + q'}{4\pi\epsilon_2} \frac{xdx + zdz}{(x^2 + d^2 + z^2)^{3/2}} = \frac{q''}{4\pi\epsilon_1} \frac{xdx + zdz}{(x^2 + d^2 + z^2)^{3/2}}, \quad (3.42)$$

ou seja,

$$q + q' = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} q''. \quad (3.43)$$

Reunindo esta equação com a (3.40), podemos facilmente obter o valor da carga imagem q' no meio 1,

$$q' = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} q, \quad (3.44)$$

e o valor da carga renormalizada q'' , localizada no local onde se encontra a carga real no meio 2,

$$q'' = \frac{2\varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} q. \quad (3.45)$$

As relações (3.44) e (3.45) expressam diferenças significativas no método das imagens para dielétricos, quando comparadas com o caso plano discutido no início deste capítulo. Agora o sinal da carga imagem vai depender da constante dielétrica do meio no qual a carga real está imersa. Da equação (3.44), vemos que se a carga real se encontra num meio com alta constante dielétrica e se aproxima de uma interface com um meio de menor constante dielétrica, a carga imagem sempre terá o mesmo sinal da carga real, produzindo assim uma repulsão. A intensidade desta carga imagem será sempre menor do que a intensidade da carga real.

3.3.2 Interface curva: esfera dielétrica

Nesta seção iremos discutir o caso em que a interface entre os meios dielétricos tem um raio de curvatura que não pode ser desprezado, como é o caso de uma esfera dielétrica. Nesta situação, uma esfera *descarregada* de raio a e constante dielétrica ε_2 , está imersa num meio dielétrico infinito, caracterizado por uma constante dielétrica ε_1 , tal que na interface entre os dois meios é produzida uma descontinuidade dielétrica. Colocamos agora uma carga pontual q fora da esfera dielétrica, a uma distância \vec{r}_q do centro da esfera, tomado como nossa origem do sistema de coordenadas esférico. A situação proposta está representada na Fig. 3.5.

Estamos interessados, como no caso plano discutido anteriormente, no potencial elétrico V num dado ponto \vec{r} produzido pela carga q colocada fora da esfera. Neste caso, o problema eletrostático se resume a solução da lei de Gauss (3.22) para meios dielétricos ou, usando (3.25) e relacionando o campo elétrico com o potencial elétrico através de $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$, na solução da equação de Poisson $\nabla^2 V(\vec{r}) = -q\delta(\vec{r} - \vec{r}_q)$. Para a simetria esférica evidente da

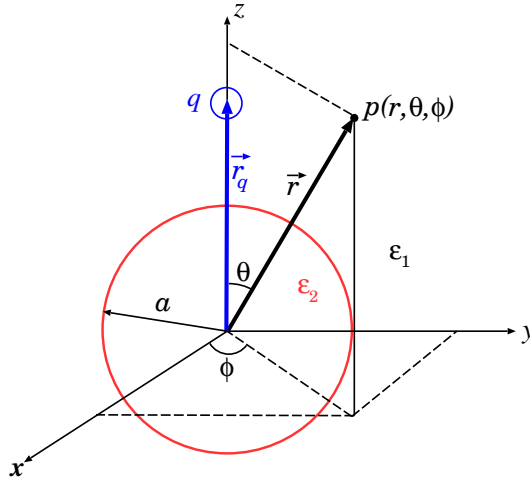


Figura 3.5: Esfera dielétrica de constante dielétrica ϵ_2 imersa em um meio infinito de constante dielétrica ϵ_1 , onde uma carga q está localizada.

Fig. 3.5, a equação de Poisson reduz-se para

$$\nabla^2 V = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial V}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial V}{\partial \theta} \right) = -q \delta(\vec{r} - \vec{r}_q). \quad (3.46)$$

Para $\vec{r} \neq \vec{r}_q$ esta equação é convertida na equação de Laplace, $\nabla^2 V(\vec{r}) = 0$, que para a simetria azimutal do problema da esfera dielétrica da Fig. 3.5 tem como solução geral [42, 48, 50]

$$V(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \left[A_n r^n + B_n \frac{1}{r^{n+1}} \right] P_n(\cos \theta), \quad (3.47)$$

onde $P_n(\cos \theta)$ são os polinômios associados de Legendre de ordem n .

Como no caso plano tratado anteriormente, a solução (3.47) deve ser aplicada dentro e fora da esfera, em conjunção com as condições de contorno (3.27) e (3.30). Começamos com a região dentro da esfera. Como no caso da interface plana, a polarização do meio exterior renormaliza a carga real q , tal que o potencial dentro da esfera se escreve como

$$V_2(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n r^n P_n(\cos \theta), \quad (3.48)$$

onde usamos o fato de que este potencial deve ser finito em $r = 0$, tal que $B_n = 0$. O valor da carga renormalizada será obtido com a aplicação das condições de contorno.

Para a região fora da esfera, o potencial é construído como uma superposição da contribuição devida à carga real q (do tipo Coulomb) e da polarização induzida no meio 1 pela descontinuidade dielétrica na interface em $r = a$,

$$V_1(r, \theta) = \frac{1}{4\pi\epsilon_1} \frac{q}{|\vec{r} - \vec{r}_q|} + \sum_{n=0}^{\infty} B_n \frac{1}{r^{n+1}} P_n(\cos \theta), \quad (3.49)$$

onde usamos o fato de que o potencial deve se anular no infinito $r \rightarrow \infty$, tal que $A_n = 0$ em (3.47). Esta equação pode ser simplificada se usarmos a expansão em multipolos para o primeiro termo em $1/r$ [42, 48, 50]

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_q|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r_{<}^n}{r_{>}^{n+1}} P_n(\cos \theta), \quad (3.50)$$

onde $r_{<}$ ($r_{>}$) é o menor (maior) valor de $|\vec{r}|$ e $|\vec{r}_q|$. Assim, o potencial elétrico fora da esfera pode ser escrito como

$$V_1(r, \theta) = \frac{q}{4\pi\epsilon_1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r_{<}^n}{r_{>}^{n+1}} P_n(\cos \theta) + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{B_n}{r^{n+1}} P_n(\cos \theta). \quad (3.51)$$

As constantes A_n e B_n são determinadas através da aplicação das condições de contorno para a interface dielétrica, equações (3.27) e (3.30) ou, em termos do potencial elétrico na interface $r = a$,

$$\epsilon_2 \frac{\partial V_2}{\partial r} \Big|_{r=a^-} = \epsilon_1 \frac{\partial V_1}{\partial r} \Big|_{r=a^+} \quad \text{e} \quad V_2(a, \theta) = V_1(a, \theta). \quad (3.52)$$

A primeira equação é consequência imediata da igualdade da componente radial (normal à interface) do vetor deslocamento elétrico e do uso da equação (3.25) para meios dielétricos isotrópicos, enquanto que a segunda está relacionada com a continuidade do potencial elétrico através da interface. Com isto, da primeira condição

$$\epsilon_2 \sum_{n=0}^{\infty} A_n n a^{n-1} P_n(\cos \theta) = \epsilon_1 \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{q}{4\pi\epsilon_1} \frac{n a^{n-1}}{r_q^{n+1}} - (n+1) \frac{B_n}{a^{n+2}} \right] P_n(\cos \theta), \quad (3.53)$$

onde usamos o fato de que na interface $r = a$ teremos $r_> = r_q$ e $r_< = r$ na equação (3.51) para V_1 . Por outro lado, da segunda condição de contorno,

$$\sum_{n=0}^{\infty} A_n a^n P_n(\cos \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{q}{4\pi\varepsilon_1} \frac{a^n}{r_q^{n+1}} + \frac{B_n}{a^{n+1}} \right] P_n(\cos \theta). \quad (3.54)$$

Os polinômios de Legendre são eliminados das duas equações acima multiplicando ambas por $P_m(\cos \theta)$ e integrando no intervalo de validade do $\cos \theta$, uma vez que da condição de ortonormalidade dos polinômios de Legendre temos que [42]

$$\int_{-1}^1 d \cos \theta P_n(\cos \theta) P_m(\cos \theta) = \frac{2}{2n+1} \delta_{mn}. \quad (3.55)$$

Com isto,

$$\varepsilon_2 A_n n a^{n-1} = \varepsilon_1 \left[\frac{q}{4\pi\varepsilon_1} \frac{n a^{n-1}}{r_q^{n+1}} - (n+1) \frac{B_n}{a^{n+2}} \right] \quad (3.56)$$

e

$$A_n a^n = \frac{q}{4\pi\varepsilon_1} \frac{a^n}{r_q^{n+1}} + \frac{B_n}{a^{n+1}}. \quad (3.57)$$

Da equação (3.56) obtemos que

$$A_n = \frac{q}{4\pi\varepsilon_2} \frac{1}{r_q^{n+1}} - \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \frac{n+1}{n} \frac{B_n}{a^{2n+1}}, \quad (3.58)$$

enquanto que de (3.57) obtemos

$$A_n = \frac{q}{4\pi\varepsilon_1} \frac{1}{r_q^{n+1}} + \frac{B_n}{a^{2n+1}}. \quad (3.59)$$

Estas duas últimas equações podem ser resolvidas facilmente, produzindo os valores das constantes A_n e B_n . Começemos com B_n , igualando (3.58) e (3.59),

$$\frac{B_n}{a^{2n+1}} \left[1 + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \frac{n+1}{n} \right] = -\frac{q}{4\pi\varepsilon_1} \left[1 - \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right] \frac{1}{r_q^{n+1}}, \quad (3.60)$$

ou

$$\frac{B_n}{a^{2n+1}} \frac{n\varepsilon_2 + \varepsilon_1(n+1)}{n} = \frac{q}{4\pi\varepsilon_1} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \frac{1}{r_q^{n+1}}. \quad (3.61)$$

Nota que agora temos explicitamente a descontinuidade dielétrica através da interface, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$, na expressão para a constante B_n . Para torná-la ainda mais atraente,

multiplicamos esta equação por 2 e dividimos por $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$, para introduzir o parâmetro γ , definido como

$$\gamma = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}, \quad (3.62)$$

ou seja,

$$\frac{B_n}{a^{2n+1}} \frac{2n(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + 2\varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} = \frac{q}{4\pi\varepsilon_1} 2n\gamma \frac{1}{r_q^{n+1}}. \quad (3.63)$$

É fácil verificar que $2n(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + 2\varepsilon_1 = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)(2n + 1 + \gamma)$, tal que

$$B_n = \frac{q}{4\pi\varepsilon_1} \frac{a^{2n+1}}{r_q^{n+1}} \gamma \left[1 - \frac{1 + \gamma}{2n + 1 + \gamma} \right]. \quad (3.64)$$

A constante A_n para a parte interna do potencial elétrico é obtida substituindo este valor B_n na equação (3.59),

$$A_n = \frac{q}{4\pi\varepsilon_1} \frac{1}{r_q^{n+1}} \left[1 + \gamma \left(1 - \frac{1 + \gamma}{2n + 1 + \gamma} \right) \right], \quad (3.65)$$

ou ainda

$$A_n = \frac{q}{4\pi\varepsilon_1} \frac{1}{r_q^{n+1}} \frac{1 + \gamma}{2} \left(2 - \frac{2\gamma}{2n + 1 + \gamma} \right). \quad (3.66)$$

De posse das constantes A_n e B_n , podemos finalmente escrever os potenciais elétricos em qualquer região da figura 3.5. Para a nossa região de interesse *fora* da esfera, este potencial se escreve como

$$V_1(r, \theta) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_1} \frac{q}{|\vec{r} - \vec{r}_q|} + \frac{q}{4\pi\varepsilon_1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^{2n+1}}{r_q^{n+1}} \gamma \left(1 - \frac{1 + \gamma}{2n + 1 + \gamma} \right) \frac{1}{r^{n+1}} P_n(\cos \theta). \quad (3.67)$$

Para termos uma interpretação física mais clara, usamos (3.62) na equação anterior, para reescrevê-la em termos da descontinuidade dielétrica na interface de forma explícita, ou seja,

$$V_1(r, \theta) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_1} \frac{q}{|\vec{r} - \vec{r}_q|} + \frac{q}{4\pi\varepsilon_1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^{2n+1}}{r_q^{n+1}} \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)n}{\varepsilon_1(n + 1) + \varepsilon_2 n} \frac{1}{r^{n+1}} P_n(\cos \theta), \quad (3.68)$$

que é exatamente a expressão encontrada na abordagem devida à Messina [33]. Assim, vemos que o primeiro termo corresponde à contribuição usual gerada pela carga q , enquanto o segundo termo é originado pela descontinuidade dielétrica, em geral analisado no contexto

da teoria de carga imagem. De fato, Messina usou esta expressão no contexto de simulação Monte Carlo para analisar o efeito da polarização induzida em colóides esféricos [33]. O problema nesta abordagem é o número elevado de termos na expansão em multipolos necessários para obter a convergência das séries, especialmente quando as cargas reais estão próximas da interface, onde o efeito das imagens é elevado [39]. Assim, sua utilização em abordagens computacionais, como é o objetivo desta dissertação, torna-se inviável devido ao alto custo computacional.

Para obter uma abordagem alternativa, retonamos à expressão (3.67), dividindo a expansão em multipolos em dois termos,

$$V_1(r, \theta) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_1} \frac{q}{|\vec{r} - \vec{r}_q|} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_1} q\gamma \left(\frac{a}{r_q}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{a^2}{r_q}\right)^n \frac{1}{r^{n+1}} P_n(\cos \theta) - \frac{1}{4\pi\varepsilon_1} \frac{q\gamma(1+\gamma)}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{a^2}{r_q}\right)^n \left(\frac{a}{r_q}\right) \frac{2}{2n+1+\gamma} \frac{1}{r^{n+1}} P_n(\cos \theta). \quad (3.69)$$

A interpretação física desta expressão é facilitada se usarmos as definições da seção 3.1 para o método das imagens para uma esfera condutora aterrada. Primeiro, a posição da imagem Kelvin (também chamada de ponto de inversão), equação (3.9), pode ser facilmente reconhecida na equação (3.69) se considerarmos

$$r_{q'} = \frac{a^2}{r_q} \quad (3.70)$$

como sendo a distância a partir do centro da esfera em que uma imagem da carga real q é criada dentro da esfera dielétrica, com uma intensidade dada por

$$q' = q\gamma \frac{a}{r_q}. \quad (3.71)$$

Assim, o potencial *fora* da esfera pode ser reescrito como

$$V_1(r, \theta) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_1} \frac{q}{|\vec{r} - \vec{r}_q|} + \frac{q'}{4\pi\varepsilon_1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r_q^n}{r^{n+1}} P_n(\cos \theta) - \frac{1}{4\pi\varepsilon_1} \frac{q\gamma(1+\gamma)}{2} \sum_{n=0}^{\infty} r_q^n \left(\frac{r_{q'}}{a}\right) \frac{2}{2n+1+\gamma} \frac{1}{r^{n+1}} P_n(\cos \theta). \quad (3.72)$$

Se usarmos a equação (3.50), podemos identificar o somatório no segundo termo da equação anterior como a expansão em multipolos de $1/|\vec{r} - \vec{r}_{q'}|$,

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_{q'}|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r_{q'}^n}{r^{n+1}} P_n(\cos \theta). \quad (3.73)$$

Com isto,

$$\begin{aligned} V_1(r, \theta) &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_1} \frac{q}{|\vec{r} - \vec{r}_q|} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_1} \frac{q'}{|\vec{r} - \vec{r}_{q'}|} \\ &\quad - \frac{1}{4\pi\varepsilon_1} \frac{q\gamma(1+\gamma)}{2} \sum_{n=0}^{\infty} r_{q'}^n \left(\frac{r_{q'}}{a}\right) \frac{2}{2n+1+\gamma} \frac{1}{r^{n+1}} P_n(\cos \theta). \end{aligned} \quad (3.74)$$

Vemos, então, que uma das consequências da aplicação das condições de contorno na interface dielétrica é aparecimento de uma carga imagem q' (ou imagem Kelvin) na posição $\vec{r}_{q'}$ dentro da esfera dielétrica. Como é definida em termos da constante γ , que é uma função da descontinuidade dielétrica $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$, pode introduzir uma atração ($\varepsilon_1 < \varepsilon_2$) ou repulsão ($\varepsilon_1 > \varepsilon_2$) à carga real q .

Falta apenas o último termo de V_1 . Para isto, usamos a identidade para uma variável u qualquer (com dimensão de comprimento),

$$\int_0^{r_{q'}} du u^{\frac{1+\gamma}{2}+n-1} = \frac{2}{2n+1+\gamma} r_{q'}^{\frac{1+\gamma}{2}+n}, \quad (3.75)$$

tal que em (3.74) teremos

$$\begin{aligned} V_1(r, \theta) &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_1} \frac{q}{|\vec{r} - \vec{r}_q|} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_1} \frac{q'}{|\vec{r} - \vec{r}_{q'}|} \\ &\quad - \frac{1}{4\pi\varepsilon_1} \frac{q\gamma(1+\gamma)}{2} \sum_{n=0}^{\infty} r_{q'}^n \left(\frac{r_{q'}}{a}\right) r_{q'}^{-\frac{1+\gamma}{2}-n} \int_0^{r_{q'}} du u^{\frac{1+\gamma}{2}+n-1} \frac{1}{r^{n+1}} P_n(\cos \theta) \\ &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_1} \frac{q}{|\vec{r} - \vec{r}_q|} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_1} \frac{q'}{|\vec{r} - \vec{r}_{q'}|} \\ &\quad - \frac{1}{4\pi\varepsilon_1} \frac{q\gamma(1+\gamma)}{2a} \sum_{n=0}^{\infty} r_{q'}^{-\frac{\gamma-1}{2}} \int_0^{r_{q'}} du u^{\frac{\gamma-1}{2}+n} \frac{1}{r^{n+1}} P_n(\cos \theta) \\ &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_1} \frac{q}{|\vec{r} - \vec{r}_q|} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_1} \frac{q'}{|\vec{r} - \vec{r}_{q'}|} \\ &\quad - \int_0^{r_{q'}} du \frac{1}{4\pi\varepsilon_1} \frac{q\gamma(1+\gamma)}{2a} \left(\frac{u}{r_{q'}}\right)^{\frac{\gamma-1}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{u^n}{r^{n+1}} P_n(\cos \theta). \end{aligned} \quad (3.76)$$

Mais uma vez, se usarmos a equação (3.50) podemos reconhecer o último somatório da equação anterior como a expansão em multipolos de $1/|\vec{r}-\vec{u}|$. Além disto, como o fator

$$\lambda(u) = -\frac{q\gamma(1+\gamma)}{2a} \left(\frac{u}{r_{q'}}\right)^{\frac{\gamma-1}{2}} \quad (3.77)$$

tem dimensão de carga elétrica por unidade de comprimento, chamaremos $\lambda(u)$ de densidade de carga linear. Com isto, o potencial elétrico para a região fora da esfera pode ser finalmente definido como

$$V_1(\vec{r}; \vec{r}_q) = \frac{1}{4\pi\epsilon_1} \frac{q}{|\vec{r}-\vec{r}_q|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_1} \frac{q'}{|\vec{r}-\vec{r}_{q'}|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_1} \int_0^{r_{q'}} du \frac{\lambda(u)}{|\vec{r}-\vec{u}|}. \quad (3.78)$$

Se o primeiro e o segundo termos são devidos à carga real e a sua imagem dentro da esfera, respectivamente, o terceiro termo não tem análogo fora do caso dielétrico. Além da imagem Kelvin, também presente no caso da esfera condutora aterrada, a descontinuidade dielétrica produz uma linha de cargas imagens desde o centro da esfera dielétrica até o ponto de inversão $\vec{r}_{q'}$. O vetor \vec{u} mede a posição de um ponto ao longo desta densidade linear de carga imagem. Pela expressão da densidade linear λ , equação (3.77), vemos que

$$\int_0^{r_{q'}} du \lambda(u) = -q', \quad (3.79)$$

ou seja, toda a carga contida na linha de cargas imagens neutraliza a carga da imagem Kelvin. Em função disto, e no sentido de diferenciá-las da imagem Kelvin, as cargas ao longo da linha entre 0 e $\vec{r}_{q'}$ são chamadas de *contra-imagens*. Esta construção está representada na Fig. 3.6.

Como dissemos no início deste capítulo, a ideia do uso de contra-imagens não é nova. Embora conhecida desde o final do século 19 com os trabalhos de Carl Neumann [43], somente no início dos anos 1990 esta construção teve um ressurgimento através dos trabalhos de Lindell [44, 45, 46] e Norris [47]. Desde então diversas formulações têm sido propostas para evitar o cálculo da integral de linha em (3.78), que em geral demanda muito esforço de computação. Mais recentemente, foram desenvolvidos métodos onde a integral em (3.78) é discretizada através do uso de aproximações de múltiplas imagens [51]. Nesta

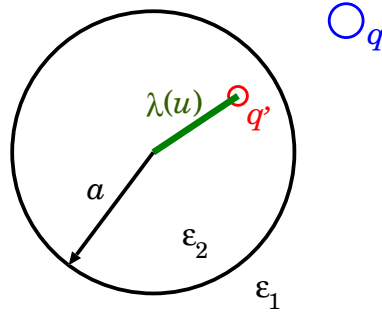


Figura 3.6: Representação esquemática da imagem Kelvin q' e da distribuição contínua de contra-imagens $\lambda(u)$ geradas pela carga q na presença de uma descontinuidade dielétrica.

abordagem, as contra-imagens que estão distribuídas continuamente na integral em (3.78) são substituídas por um conjunto discreto I de cargas imagens pontuais, localizadas em determinadas posições desde o centro da esfera dielétrica até o ponto de inversão, utilizando para isto um método de quadratura Gauss-Legendre com I pontos [51, 52]. Este método foi utilizado recentemente em simulação Monte Carlo de sistemas coloidais na presença de interface dielétrica [39, 40]. Embora promissor, a substituição da integral por uma soma com I cargas imagens pontuais ainda demanda esforço computacional. Por exemplo, na Ref. [40] foram usadas $I = 2$ cargas pontuais (além da imagem Kelvin usual), o que restringiu o estudo a algumas centenas de cargas móveis em torno do colóide. Para problemas que demandam grande número de cargas móveis, tais como colóides altamente carregados ou altas concentrações de sal, este método de imagens discretas pode apresentar problemas sérios.

Uma alternativa mais econômica é então necessária. Isto foi proposto recentemente por dos Santos *et al.* [38], aplicável quando a esfera dielétrica tem uma constante dielétrica muito menor do que a do meio que a circunda, como por exemplo a água. Nesta proposta, a integral em (3.78) é resolvida analiticamente. Para mostrar isto, analisemos apenas este

termo de contra-imagens, que chamaremos de V_1^{ci} ,

$$V_1^{\text{ci}}(\vec{r}; \vec{r}_q) = \frac{1}{4\pi\epsilon_1} \int_0^{r_{q'}} du \frac{\lambda(u)}{|\vec{r} - \vec{u}|}. \quad (3.80)$$

Como a carga real e suas imagens (Kelvin e contra-imagens) estão localizadas ao longo da mesma radial, podemos definir o vetor unitário ao longo da direção radial em termos do vetor \vec{r}_q , tal que o ponto de inversão pode ser definido como $\vec{r}_{q'} = (a^2/r_q^2)\vec{r}_q$. Além disto, o vetor \vec{u} pode ser redefinido como $\vec{u} = \eta(a^2/r_q^2)\vec{r}_q$, onde a variável η tem como limites 0 e 1.

Com isto, o potencial de contra-imagens pode ser redefinido como

$$V_1^{\text{ci}}(\vec{r}; \vec{r}_q) = \frac{a^2}{4\pi\epsilon_1 r_q} \int_0^1 d\eta \frac{\lambda(\eta \frac{a^2}{r_q^2})}{\left| \vec{r} - \eta \frac{a^2}{r_q^2} \vec{r}_q \right|}. \quad (3.81)$$

Quando a constante do meio que circunda a esfera dielétrica é grande, tal que $\epsilon_1 \gg \epsilon_2$, a constante γ definida em (3.62) torna-se próxima de 1. Assim, a densidade de carga linear $\lambda(u)$ simplifica-se para um valor constante, ou seja, é uniformemente distribuída entre o centro da esfera dielétrica e o ponto de inversão (local da imagem Kelvin),

$$\lambda(u) = -\frac{q\gamma(1+\gamma)}{2a} \left(\frac{u}{r_{q'}} \right)^{\frac{\gamma-1}{2}} = -\frac{q'(1+\gamma)}{2r_{q'}} \left(\frac{u}{r_{q'}} \right)^{\frac{\gamma-1}{2}} \longrightarrow \lambda \approx -\frac{q'}{r_{q'}}. \quad (3.82)$$

Com isto, a integral em (3.81) simplifica-se enormemente,

$$V_1^{\text{ci}}(\vec{r}; \vec{r}_q) = -\frac{\gamma qa}{4\pi\epsilon_1 r_q} \int_0^1 d\eta \frac{1}{\left| \vec{r} - \eta \frac{a^2}{r_q^2} \vec{r}_q \right|}, \quad (3.83)$$

uma vez que a integral em (3.83) pode ser resolvida exatamente, produzindo

$$V_1^{\text{ci}}(\vec{r}; \vec{r}_q) = \frac{1}{4\pi\epsilon_1} \frac{\gamma q}{a} \log \left(\frac{r r_q - \vec{r} \cdot \vec{r}_q}{a^2 - \vec{r} \cdot \vec{r}_q + \sqrt{a^4 - 2a^2(\vec{r} \cdot \vec{r}_q) + r^2 r_q^2}} \right). \quad (3.84)$$

Com isto, o potencial elétrico total produzido por uma carga q numa posição \vec{r} qualquer, nesta aproximação de contra-imagens com distribuição uniforme é dada por

$$V_1(\vec{r}; \vec{r}_q) = \frac{1}{4\pi\epsilon_1} \frac{q}{|\vec{r} - \vec{r}_q|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_1} \frac{\gamma qa}{r_q \left| \vec{r} - \frac{a^2}{r_q^2} \vec{r}_q \right|} + V_1^{\text{ci}}(\vec{r}; \vec{r}_q), \quad (3.85)$$

com V_1^{ci} dado por (3.84). Esta expressão tem vantagens óbvias, uma vez que a expansão em multipolos da equação original ou mesmo a integral sobre as contra-imagens não existem mais. Com isto, a demanda computacional para sua utilização em sistemas com muitas partículas cai significativamente, como veremos no próximo capítulo, quando usaremos a equação (3.85) para o cálculo de algumas propriedades em sistemas contendo colóides em suspensão.

3.4 Energia de interação

Se o potencial eletrostático produzido por uma carga αq numa posição qualquer \vec{r} é dada pela expressão (3.85), para duas cargas i e j a energia de interação eletrostática entre elas será dada por $\alpha q V_1(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$. Neste termo está incluída a interação do tipo Coulomb usual $1/r$ entre as cargas reais, além da interação entre a carga i e a imagem Kelvin e contra-imagem de outra carga j .

Outra contribuição a ser considerada é o potencial eletrostático de auto-interação. Nele, um íon i próximo à superfície do colóide, além de interagir com as imagens Kelvin e contra-imagens geradas por outros íons j (com $i \neq j$), deve interagir também com a sua própria imagem Kelvin e contra-imagem dentro do colóide. Este potencial de auto-interação é obtido facilmente a partir do segundo termo da equação (3.85) e da equação (3.83) fazendo $\vec{r} = \vec{r}_i$, ou seja,

$$V_1^{\text{auto}}(\vec{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_w} \frac{\gamma\alpha qa}{r_i \left| \vec{r}_i - \frac{a^2}{r_i^2} \vec{r}_i \right|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_w} \frac{\gamma\alpha qa}{r_i} \int_0^1 d\eta \frac{1}{\left| \vec{r}_i - \eta \frac{a^2}{r_i^2} \vec{r}_i \right|}. \quad (3.86)$$

O primeiro termo é o potencial elétrico entre o íon i e sua imagem Kelvin, enquanto o segundo é a interação com sua contra-imagem. A integral pode ser resolvida exatamente, tal que o potencial de auto-interação pode ser escrito como

$$V_1^{\text{auto}}(\vec{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_w} \frac{\gamma\alpha qa}{(r_i^2 - a^2)} + \frac{1}{4\pi\epsilon_w} \frac{\gamma\alpha q}{a} \log \left(1 - \frac{a^2}{r_i^2} \right). \quad (3.87)$$

Podemos reunir as equações acima para obter a energia de interação eletrostática, que será equivalente ao trabalho exigido para trazer todas as N cargas do infinito até suas

posições \vec{r} , ou seja,

$$U = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_w} \frac{Z\alpha q^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \alpha q V_1(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \alpha q V_1^{\text{auto}}(\vec{r}_i), \quad (3.88)$$

onde usamos o princípio de superposição para incluir a interação entre os íons e o colóide, que agora contém uma carga $-Zq$. O último termo, correspondente à auto-energia de interação entre um íon i e sua própria imagem e contra-imagem, deve ser dividido por 2. Reunindo as equações (3.84), (3.85) e (3.87) em (3.88), podemos finalmente escrever a energia de interação como

$$\begin{aligned} \beta U = & - \left(\frac{\beta q^2}{4\pi\epsilon_w} \right) \sum_{i=1}^N \frac{Z\alpha}{r_i} + \left(\frac{\beta q^2}{4\pi\epsilon_w} \right) \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\alpha^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + \left(\frac{\beta q^2}{4\pi\epsilon_w} \right) \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\gamma\alpha^2 a}{r_i \left| \vec{r}_j - \frac{a^2}{r_i^2} \vec{r}_i \right|} \\ & + \left(\frac{\beta q^2}{4\pi\epsilon_w} \right) \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\gamma\alpha^2}{a} \log \left(\frac{r_j r_i - \vec{r}_j \cdot \vec{r}_i}{a^2 - \vec{r}_j \cdot \vec{r}_i + \sqrt{a^4 - 2a^2(\vec{r}_j \cdot \vec{r}_i) + r_j^2 r_i^2}} \right) \\ & + \left(\frac{\beta q^2}{4\pi\epsilon_w} \right) \sum_{i=1}^N \frac{\gamma\alpha^2 a}{2(r_i^2 - a^2)} + \left(\frac{\beta q^2}{4\pi\epsilon_w} \right) \sum_{i=1}^N \frac{\gamma\alpha^2}{2a} \log \left(1 - \frac{a^2}{r_i^2} \right). \end{aligned} \quad (3.89)$$

É esta a energia de interação eletrostática que descreve os efeitos da presença de uma descontinuidade dielétrica entre o colóide e solvente, no qual está imerso, e que usaremos no próximo capítulo na nossa abordagem de Monte Carlo.

Capítulo 4

Colóides com descontinuidade dielétrica em Monte Carlo

Neste capítulo iremos aplicar a abordagem de dos Santos *et al.* [38], introduzida para fornecer uma forma econômica de cálculo do potencial eletrostático em problemas com descontinuidade dielétrica em geometria esférica, no problema de um colóide carregado e encerrado numa célula de Wigner-Seitz (WS). No capítulo 2 discutimos este problema no contexto da teoria Poisson-Boltzmann, que despreza por completo a possibilidade de uma descontinuidade dielétrica entre o colóide e o solvente que o circunda. Nosso objetivo agora é utilizar o formalismo de dos Santos *et al.* [38] no cálculo de algumas propriedades relacionadas à renormalização de carga em suspensões coloidais, utilizando simulação Monte Carlo (MC) como metodologia de cálculo.

4.1 Um modelo para o nosso sistema coloidal

Para o sistema que estamos interessados em estudar, usamos a mesma estrutura usada na discussão da teoria Poisson-Boltzmann (PB). Nela, um único colóide de carga $-Zq$ e raio a é fixado no centro de uma célula de Wigner-Seitz (WS) de raio R , onde $N = Z/\alpha$ (o sistema é eletricamente neutro) contra-íons de carga $+\alpha q$ (α é a valência) e diâmetro σ estão livres para moverem-se. Como na teoria PB, o solvente é considerado sem estrutura (não é considerado de forma explícita), definido apenas por uma constante dielétrica fixa e igual a

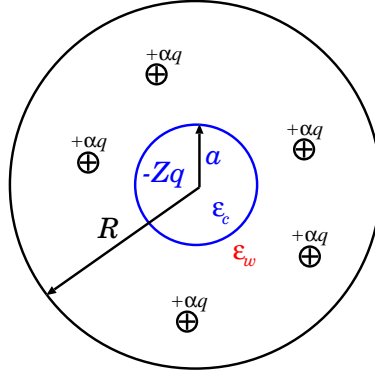


Figura 4.1: Representação esquemática do modelo que estamos tratando. Nele, um colóide de carga $+Zq$ e constante dielétrica ε_w está fixo no centro de uma célula de Wigner-Seitz (WS) de raio R , circundado por uma dada quantidade de contra-íons de carga $+\alpha q$ e raio $\sigma/2$.

ε_w . Diferentemente da teoria PB, nosso colóide é caracterizado por uma constante dielétrica ε_c , em geral muito menor do que a constante dielétrica do solvente, tal que a aproximação de dos Santos *et al.* [38] pode ser utilizada. Com isto introduzimos a descontinuidade dielétrica no nosso modelo, que está esquematizado na Fig. 4.1.

O sistema que estamos estudando é mantido a temperatura ambiente. Como o solvente que estamos considerando dentro da célula de WS é basicamente água, para temperatura ambiente isto implica numa energia eletrostática comparável com a energia térmica quando duas cargas estão separadas de aproximadamente 7.14 \AA . Esta relação é expressa pelo chamado comprimento de Bjerrum,

$$\lambda_B = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_w\varepsilon_0k_B T} \approx 7.14 \text{ \AA} , \quad (4.1)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo. Este valor de λ_B é conseguido quando consideramos uma temperatura de 25°C e uma constante dielétrica da água de $\varepsilon_w = 80$. A constante dielétrica do colóide está compreendida entre $2 < \varepsilon_c < 20$. Nota que o comprimento de Bjerrum é o fator multiplicativo da equação (3.89).

No nosso modelo os contra-íons e o colóide têm um tamanho finito. Evitamos a superposição entre estes constituintes considerando uma interação de volume excluído do tipo

caroço duro,

$$U_{ij}^{\text{hc}} = \begin{cases} +\infty, & r_{ij} < \sigma_{ij} , \\ 0, & r_{ij} \geq \sigma_{ij} , \end{cases} \quad (4.2)$$

onde σ_{ij} é a distância centro a centro contra-íon/contra-íon ou colóide/contra-íon. Se nossa intenção fosse analisar o caso em que não existe descontinuidade dielétrica entre o colóide e o solvente, bastaria adicionar à interação de volume excluído (4.2) uma energia de interação do tipo Coulomb pura $1/4\pi\epsilon_w\epsilon_0r_{ij}$. Esta abordagem em geral é chamada de modelo primitivo restrito, tendo sido analisada em vários trabalhos ao longo dos últimos anos [26, 27]. Nossa intenção é considerar a energia de interação eletrostática introduzindo a descontinuidade dielétrica no problema. Para tanto, usaremos a abordagem de dos Santos *et al.* [38] apresentada no capítulo anterior, definindo a energia de interação eletrostática através da equação (3.89).

4.2 O método de Monte Carlo em sistemas coloidais

No apêndice A apresentamos uma revisão bastante simplificada do método geral para simulação Monte Carlo (MC). Nesta seção iremos particularizar nossa discussão sobre MC para o caso de um colóide dentro de uma célula de WS.

A técnica MC empregada no nosso trabalho é muito simples. A configuração inicial é preparada distribuindo os contra-íons de forma aleatória dentro da célula de WS, entre as posições radiais $a + \sigma/2$ e R , com o colóide fixado no centro da célula. No modelo primitivo que estamos considerando, toda a carga do colóide é imaginada concentrada no seu centro, o que é equivalente a uma carga uniformemente distribuída na superfície do colóide. No nosso modelo não usamos condições de contorno na borda da célula de simulação, uma vez que todo o sistema está contido dentro de WS. Além disto, da equação (3.89) vemos que devemos considerar a interação entre todos os íons dentro de WS, uma vez que a interação é basicamente de longo alcance. Isto é claramente um limitante no número de íons que podem ser usados dentro de WS.

Uma vez distribuídos dentro de WS, a “dinâmica” de MC (ou passo de MC) consiste

em movimentar cada um dos contra-íons dentro desta região, escolhendo de forma aleatória um dado íon i a cada passo de simulação. Uma vez escolhido, usando a simetria esférica do problema tentamos movimentar este íon para uma nova posição dentro de WS, propondo coordenadas (r, θ, ϕ) aleatórias através das seguintes regras de movimentação:

$$r_i = R\sqrt{\text{ran}} , \quad \theta = a \cos(2\text{ran} - 1) - \frac{\pi}{2} \quad \text{e} \quad \phi = 2\pi\text{ran} , \quad (4.3)$$

tal que a coordenada radial tenha uma distribuição $1/r$, o ângulo θ tenha distribuição uniforme entre $-\pi/2$ e $+\pi/2$ e o ângulo ϕ uma distribuição também uniforme entre 0 e 2π . Aqui, “ran” é um gerador de números aleatórios com distribuição uniforme entre 0 e 1, obtido da rotina “ran2.f90” do *Numerical Recipes* em fortran [53]. Com isto, as novas coordenadas propostas (x, y, z) do íon i são

$$\begin{aligned} x_i &= r_i \cos \theta \cos \phi , \\ y_i &= r_i \cos \theta \sin \phi , \\ z_i &= r_i \sin \theta . \end{aligned} \quad (4.4)$$

Estes passos são aceitos (ou não), comparando a energia da nova configuração proposta com a energia da configuração anterior, calculada usando (3.89) e (4.2) , a partir do algoritmo de Metropolis descrito no apêndice A.

Executamos os passos descritos acima sucessivamente, até que a configuração de equilíbrio dos contra-íons é atingida. Este equilíbrio é monitorado analisando o valor da energia total dentro da célula: quando este observável não tem mais variação significativa, dizemos que o sistema atingiu o equilíbrio, onde as propriedades de interesse podem ser calculadas. Em uma simulação MC é usual dividir o tempo total de simulação em duas etapas:

- (a) etapa de termalização: como a configuração inicial dentro da célula WS pode não ter correlação alguma com o equilíbrio final, precisamos fazer com que o sistema “perca” a memória desta configuração. Isto é conseguido com um número arbitrário de passos de MC, descritos acima, onde nenhuma propriedade é calculada. O que se espera ao final desta etapa é que o sistema já esteja no equilíbrio.

(b) etapa de produção: terminada a etapa de termalização, executamos um número grande de passos de MC, agora acumulando as propriedades a serem calculadas via média de configurações.

De forma geral, nossas simulações utilizam $1-50 \times 10^6$ passos na etapa de termalização e $50-2000 \times 10^6$ passos na etapa de produção, dependendo do valor da carga do colóide e concentração de sal utilizados.

4.3 Os perfis de densidade e carga integrada

Os perfis de densidade de equilíbrio das micropartículas (contra-íons e íons do sal) dentro da célula são obtidos dividindo a célula de WS em esferas concêntricas, de mesma espessura Δr , entre a e R . Na etapa de termalização este cálculo não é realizado, uma vez que os perfis assim obtidos não estariam associados com os de equilíbrio. Durante a etapa de produção descrita acima, calculamos o número de microíons em cada uma das esferas concêntricas, $N_i(r, r + \Delta r)$, classificando-os de acordo com sua distância radial ao centro do colóide. A densidade radial $\rho(r)$ média é então calculada pela razão entre este número e o volume de cada uma das esferas,

$$\rho_i(r) = \frac{\langle N_i(r, r + \Delta r) \rangle}{\frac{4}{3}\pi [(r + \Delta r)^3 - r^3]}, \quad (4.5)$$

onde i identifica o tipo de micropartícula que estamos considerando. A média é feita entre um número arbitrário de passos de MC, para evitar possíveis correlações entre os perfis calculados.

Com esta densidade radial podemos calcular diversas propriedades relativas à distribuição de contra-íons dentro da célula de WS. Por exemplo, podemos calcular o número total de contra-íons dentro da célula,

$$N = \int_a^R 4\pi r^2 \rho(r) dr, \quad (4.6)$$

onde usamos a simetria esférica evidente do problema, a carga integrada (em unidades da

carga eletrônica q) dentro de uma distância radial r do centro do colóide,

$$Q(r) = -Z + \int_a^r \left[\sum_i \alpha_i \rho(r') \right] 4\pi r'^2 dr' . \quad (4.7)$$

Evidentemente, da condição de eletroneutralidade dentro da célula, $Q(R) = 0$.

4.3.1 Caso sem sal

Iniciamos a apresentação dos nossos resultados, discutindo o caso em que dentro da célula de WS apenas o colóide e os seus contra-íons estão presentes, ou seja, não temos a presença de qualquer tipo de sal. Nossa intenção é comparar os resultados advindos da aproximação de dos Santos *et al.* [38] com a abordagem de Messina de expansão de multipolos [33]. Para tanto, os parâmetros listados na tabela 4.1 foram utilizados na definição do modelo.

Z	a	σ	R	ε_c	ε_w	$\Delta\varepsilon$
60	26.775 Å	3.57 Å	142.8 Å	2	80	78

Tabela 4.1: Parâmetros usados nas simulações MC para o caso de contra-íons monovalentes, divalentes e trivalentes.

O resultado para o caso de *contra-íons monovalentes* ($\alpha = 1$) é apresentado na Fig. 4.2. A primeira característica significativa pode ser percebida na região próxima à superfície do colóide, uma vez que a densidade de contato, $\rho(r_0)$, onde $r_0 = a + \sigma/2$ é a posição de contato, é reduzida em relação ao valor obtido nas simulações *sem* a inclusão de efeitos de descontinuidade dielétrica, linha tracejada na figura 4.2 (a). Isto se deve ao efeito de repulsão entre o contra-íon e sua imagem Kelvin, uma vez que para os parâmetros da tabela 4.1 o fator γ da equação (3.62) é definido como

$$\gamma = \frac{\varepsilon_w - \varepsilon_c}{\varepsilon_w + \varepsilon_c} \approx 0.95 , \quad (4.8)$$

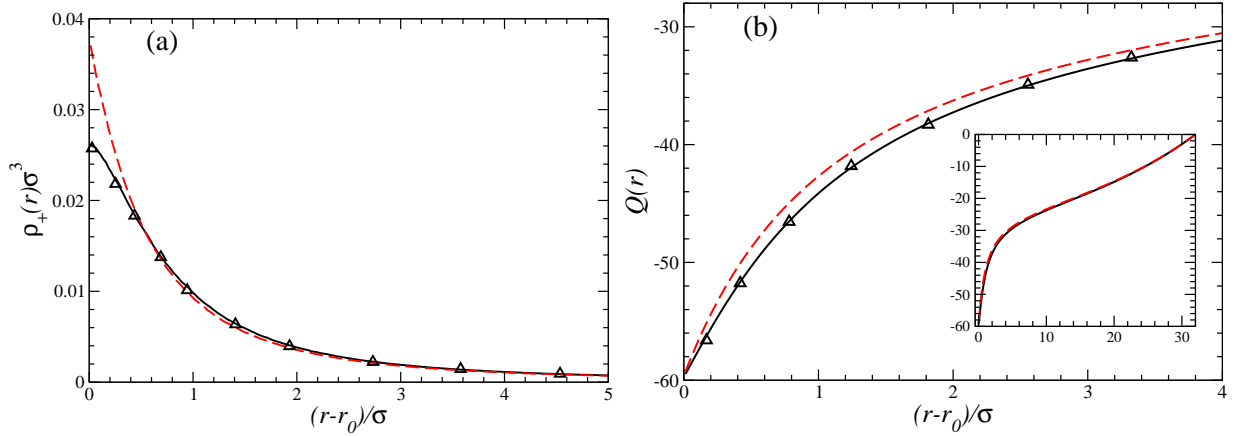


Figura 4.2: (a) Perfil de densidade e (b) da carga integrada para o caso de contra-íons monovalentes. A linha sólida contém descontinuidade dielétrica, enquanto a tracejada não. Os triângulos são os resultados da teoria devida à Messina [33].

ou seja, é maior do que zero, tal que a imagem Kelvin tem o mesmo valor de carga do contra-íon. Observamos também que a medida que nos afastamos da superfície do colóide, este efeito da carga imagem é reduzido significativamente, ficando imperceptível na borda da célula de WS. Na figura 4.2 (b) apresentamos o comportamento da carga integrada (em unidades da carga eletrônica), confirmando o efeito da descontinuidade dielétrica apenas na região próxima ao colóide. Com relação à comparação com a abordagem de Messina [33], vemos da figura 4.2 que as diferenças são imperceptíveis, uma vez que para $\Delta\varepsilon = 78$ a aproximação de dos Santos *et al.* é perfeitamente aplicável [38].

Na figura 4.3 apresentamos o caso de *contra-íons divalentes* ($\alpha = 2$), para os mesmos parâmetros da tabela 4.1. Observe agora que a densidade de contato em r_0 modifica-se drasticamente em relação ao resultado *sem* descontinuidade dielétrica, uma vez que a intensidade da imagem Kelvin aumenta por um fator de 2, ressaltando a repulsão eletrostática na região próxima ao colóide. De fato, o perfil de densidade apresenta um máximo local além da posição de contato r_0 . A carga integrada também acompanha esta variação, quando comparada ao perfil para contra-íons monovalentes. Ainda assim, a concordância com a

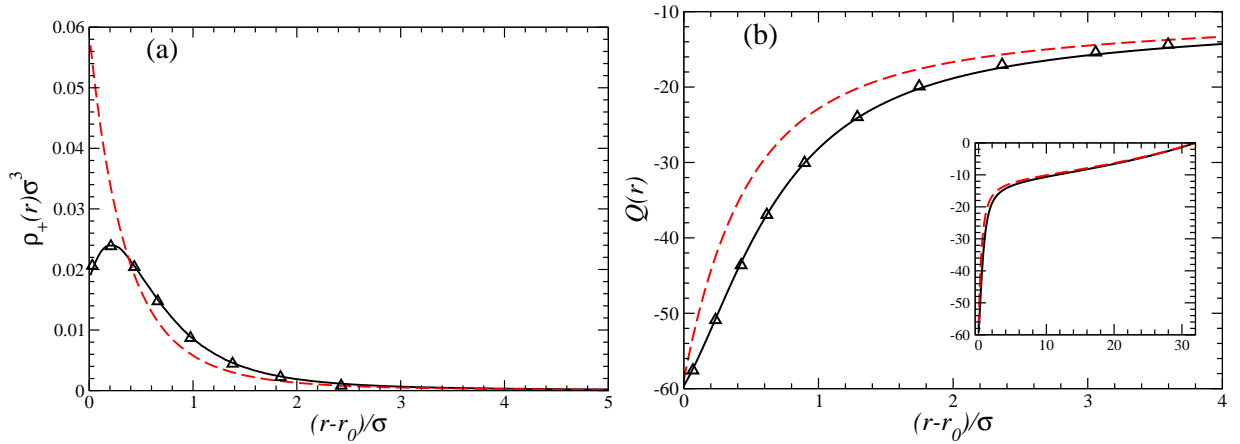


Figura 4.3: (a) Perfil de densidade e (b) da carga integrada para o caso de contra-íons divalentes. As linhas e símbolos são os mesmos da figura 4.2.

abordagem de expansão em multipolos devida à Messina [33] é muito boa.

Para confirmar este aumento do efeito da descontinuidade dielétrica, na figura 4.4 apresentamos o caso de *contra-íons trivalentes* ($\alpha = 3$). A presença de um máximo local acentua-se ainda mais, sendo deslocado para mais longe da superfície do colóide. Mais uma vez, a concordância com Messina é excelente, confirmando a aproximação de dos Santos *et al.* como uma alternativa viável para o cálculo da contribuição da descontinuidade dielétrica.

Na figura 4.5 reunimos os nossos resultados para as 3 valências simuladas. Vemos que o efeito repulsivo extra oferecido para imagem Kelvin é acentuado a medida que a valência dos contra-íons aumenta, uma vez que o máximo local nas proximidades do colóide é deslocado para quase um diâmetro σ além da superfície do colóide. Da mesma forma, o perfil de carga integrada modifica-se drasticamente de valência 1 para 3, uma vez que a atração eletrostática entre os contra-íons trivalentes e o colóide é forte. Observe, entretanto, que para o caso *sem sal* nenhuma evidência de inversão de carga do colóide é observada, uma vez que para as 3 valências simuladas, o valor de $Q(r)$ não foi alterado.

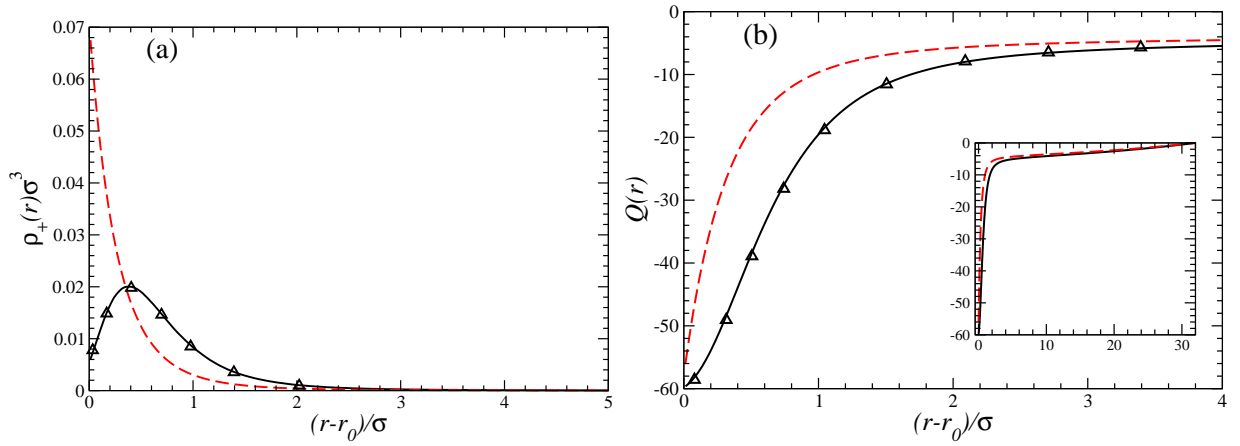


Figura 4.4: (a) Perfil de densidade e (b) da carga integrada para o caso de contra-íons trivalentes. As linhas e símbolos são os mesmos da figura 4.2.

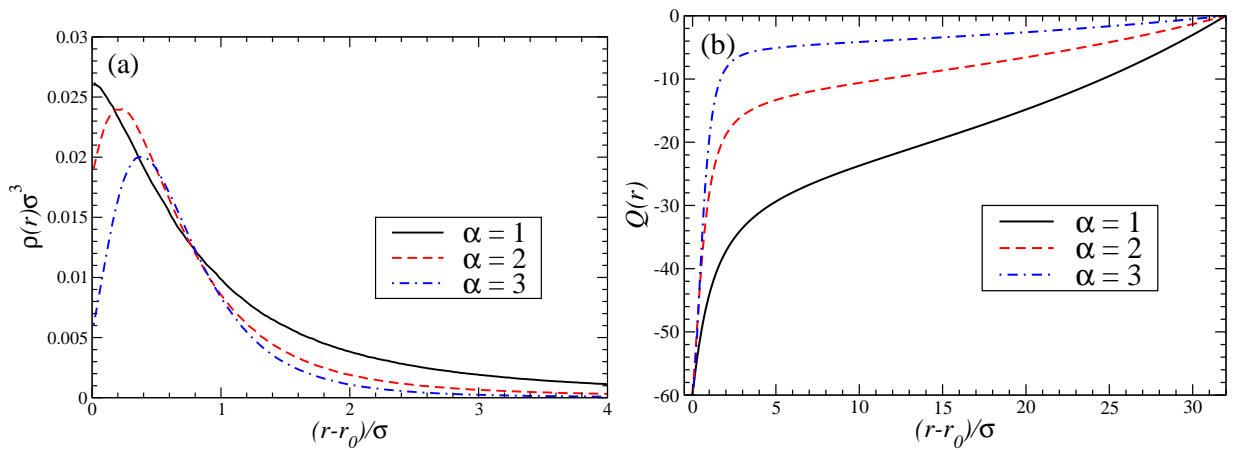


Figura 4.5: Perfis de (a) densidade e (b) carga integrada para as 3 valências apresentadas nas figuras 4.2, 4.3 e 4.4.

4.3.2 Caso com sal

Para analisar o caso *com* sal, consideramos que a célula de WS contém o colóide, seus contra-íons *divalentes* e uma dada concentração de sal C_s . Para compararmos nossos

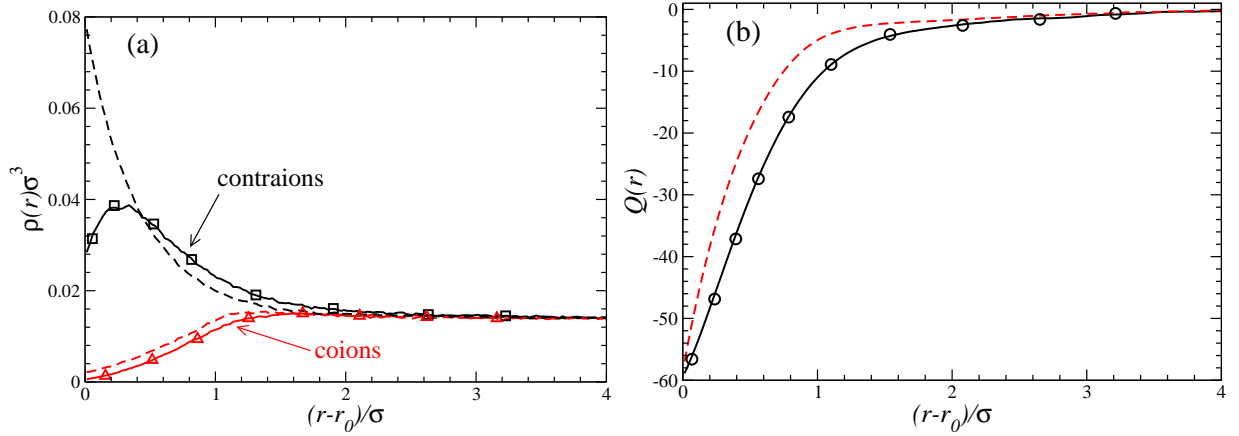


Figura 4.6: Perfis de (a) densidade de contra-íons e ânions e (b) carga integrada para o caso com sal divalente de concentração $C_s = 0.44$ M. O colóide tem uma carga $-60q$. As linhas tracejadas representam o caso sem descontinuidade dielétrica, enquanto os símbolos foram extraídos da abordagem de Messina [33]. O perfil de contra-íons inclui os cátions do sal.

resultados de MC com aqueles da aproximação de Messina [33], o sal é do tipo *divalente* 2:2, ou seja, os cátions e ânions do sal têm a mesma valência 2 e diâmetro $\sigma = 3.57$ Å. O raio do colóide e dos contra-íons, bem como os valores das constantes dielétricas, são mantidos os mesmos da tabela 4.1, enquanto o raio da célula de WS é modificado para $R = 71.4$ Å.

Na figura 4.6 apresentamos o caso de um colóide de carga $-60q$ e sal divalente de concentração $C_s = 0.44$ M. Quando comparado com o caso *sem* sal da figura 4.3, vemos que a presença do sal divalente reforça o efeito da condensação de contra-íons sobre a superfície do colóide. Este efeito está relacionado tão somente a uma maior quantidade de contra-íons dentro da célula WS e não à presença da descontinuidade dielétrica. O efeito da descontinuidade pode ser percebido pela diferença nos perfis de densidade de coíons, uma vez que a repulsão extra oferecida pelas imagens desloca o perfil de coíons para mais longe do colóide. Os perfis de densidade de contra-íons *sem* e *com* descontinuidade dielétrica são essencialmente os mesmos, inclusive na localização do máximo local, quando comparado

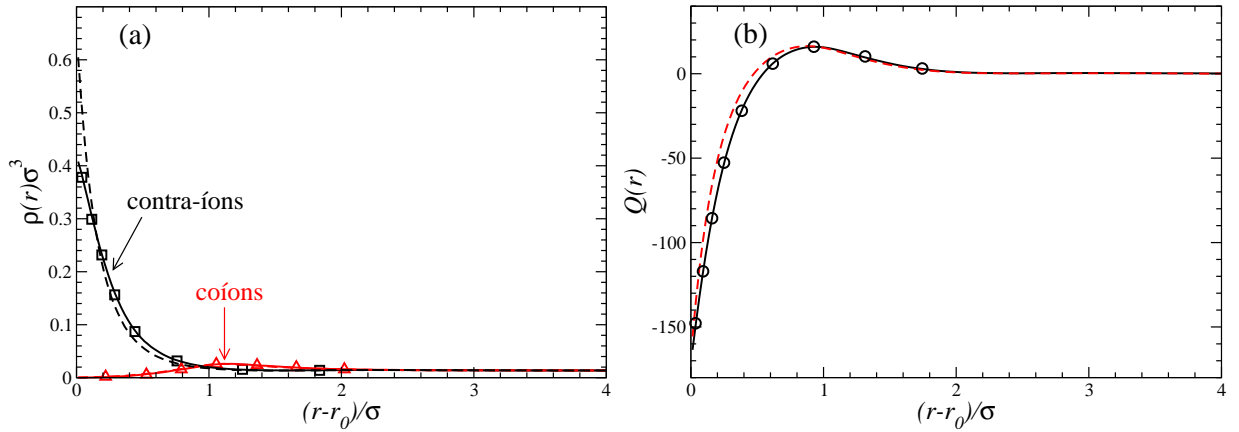


Figura 4.7: Perfis de (a) densidade de contra-íons e ânions e (b) carga integrada para o caso com sal divalente de concentração $C_s = 0.44 M$. O colóide tem uma carga $-180q$. As linhas tracejadas representam o caso sem descontinuidade dielétrica, enquanto os símbolos foram extraídos da abordagem de Messina [33]. O perfil de contra-íons inclui os cátions do sal.

com a figura 4.3 para o caso sem sal. Como observado por Messina [33], a localização do máximo deveria ser encontrada mais próxima à superfície do colóide, em função da presença de uma atração extra entre os contra-íons e a imagem dos coíons. Entretanto, como os coíons são repelidos ainda mais por suas imagens, como observado na figura 4.6 (a), nosso resultado é basicamente o mesmo de Messina no que se refere à localização do máximo local. A carga integrada apresentada na figura 4.6 (b) confirma o aumento da condensação quando comparada com o caso sem sal da figura 4.3 (b).

Na figura 4.7 apresentamos o caso em que o colóide tem sua carga elevada para $-180q$. Se agora são os perfis dos coíons que não se modificam com a inclusão da contribuição dielétrica, os perfis de contra-íons são modificados fortemente, já que o máximo local desaparece. O responsável por este efeito é a forte atração entre o colóide e os contra-íons, que cancela quase que totalmente o efeito da descontinuidade dielétrica [33]. De fato, a atração neste caso é tão intensa, que o perfil de carga integrada, figura 4.7 (b), mostra uma característica típica de colóides altamente carregados na presença de sais multivalentes: a

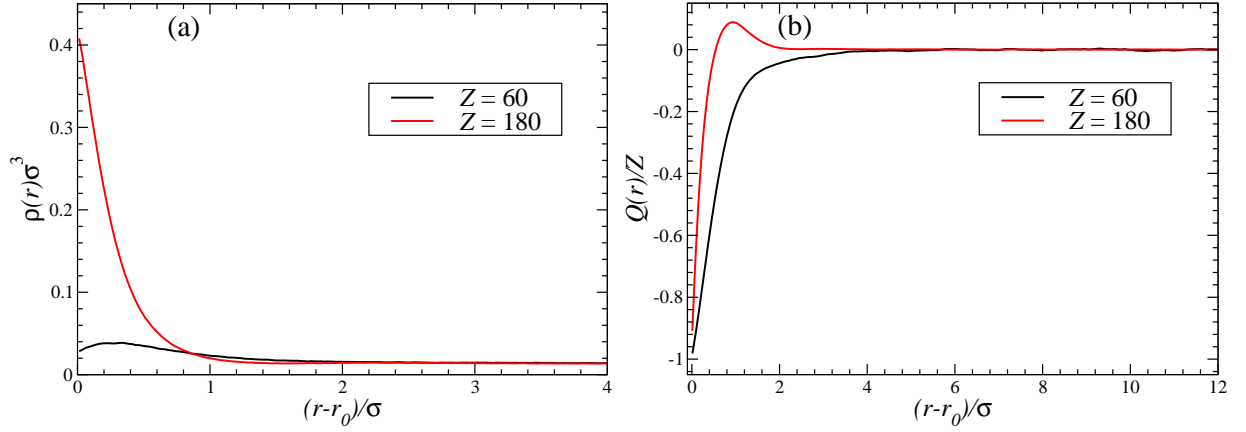


Figura 4.8: Comparação entre os casos $Z = 60$ e $Z = 180$ das figuras 4.6 e 4.7 para o (a) perfil de densidade de contra-íons e (b) carga integrada.

inversão de carga. A partir de uma distância da ordem de um diâmetro σ além da superfície do colóide a carga integrada *troca* de sinal, indicando que a carga efetiva do colóide foi invertida. A figura 4.7 (b) mostra também que a descontinuidade dielétrica tem pouco efeito sobre a inversão de carga. Esta inversão é consequência da forte condensação de contra-íons para os casos em que a densidade de carga do colóide é elevada, como pode ser observado na figura 4.8 (b). Na próxima seção iremos analisar esta possibilidade de inversão de carga com mais cuidado.

4.4 A dupla camada elétrica (EDL) e potencial eletrostático médio

Outra propriedade que podemos calcular facilmente é o potencial eletrostático na vizinhança do colóide. Para isto, usamos a carga integrada $Q(r)$, equação (4.7), tal que o potencial eletrostático médio a uma distância r do colóide é dado por

$$\phi(r) = \int_r^\infty dr' E(r') = \frac{q}{4\pi\epsilon_w\epsilon_0} \int_r^\infty dr' \frac{Q(r')}{r'^2}, \quad (4.9)$$

onde usamos da lei de Gauss. A integral na equação para o potencial eletrostático médio deve ser calculada apenas até $r = R$, pois no raio da cavidade de WS devemos ter $\phi(R) = 0$

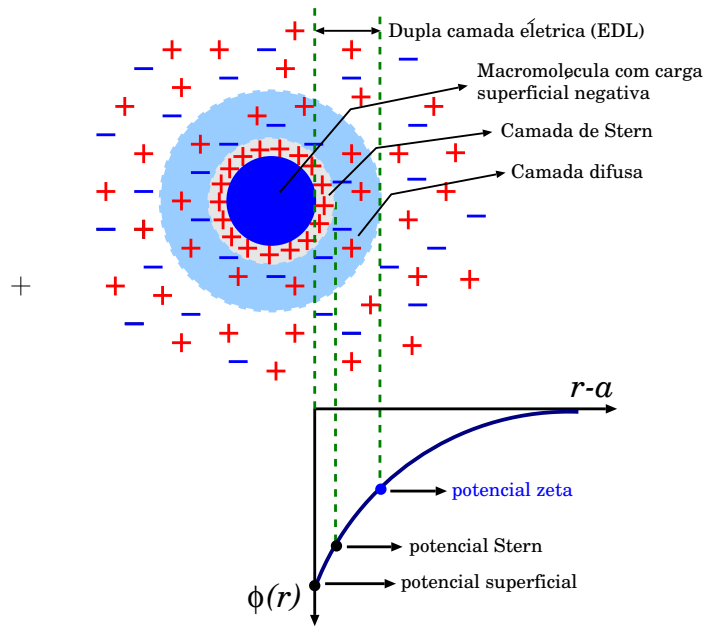


Figura 4.9: Representação esquemática da distribuição de micropartículas carregadas em torno de uma macromolécula de carga negativa e raio a . Na parte inferior da figura apresentamos um possível perfil do potencial eletrostático, em função da distância à superfície da macromolécula. Apresentamos as diferentes regiões dentro da chamada Dupla Camada Elétrica (ou EDL, do inglês “Electrical Double Layer”), em especial a camada de Stern e a camada difusa, onde o potencial de Stern e o potencial zeta são definidos.

devido à eletroneutralidade de carga.

Na figura 4.9 apresentamos uma representação esquemática da região no entorno de um colóide carregado negativamente. Em função da atração eletrostática, os contra-íons de carga oposta são fortemente atraídos para a chamada camada de Stern, definida pela distância à superfície do colóide na qual os contra-íons são considerados adsorvidos ao colóide, formando uma nuvem de carga oposta dentro da camada. Em função desta nuvem, os coíons (mesma carga do colóide, advindos da introdução de sal na solução) são atraídos para a proximidade da superfície do colóide. Isto pode ser percebido nas figuras 4.6 e 4.7, onde a região mais próxima à superfície do colóide é proibida para os coíons, que “preferem”

se localizar em regiões além de um diâmetro iônico. O valor do potencial eletrostático médio no limite da camada de Stern é denominado potencial de Stern.

Além da camada de Stern, temos a formação de uma camada difusa, onde os contra-íons e coíons se distribuem de forma desigual, em função da presença da camada de Stern. Para as regiões mais internas desta camada difusa, encontramos mais coíons do que contra-íons, enquanto que nas regiões mais externas a distribuição destas micropartículas se aproxima das condições de “bulk” ¹, ou seja, onde a presença da macropartícula carregada não é mais importante. Nesta região, a distribuição de íons com cargas positivas e negativas é homogênea, ou seja, se aproxima das condições de limite termodinâmico. O limite desta camada difusa é dado exatamente pela posição onde as condições de “bulk” podem ser verificadas. O valor do potencial eletrostático médio no limite externo da camada difusa é chamado de potencial zeta, representado pela letra grega ζ . A região que compreende o início da camada de Stern e o fim da camada difusa é denominada de Dupla Camada Elétrica (ou EDL, da terminologia em inglês “Electric Double Layer”).

A definição destas camadas e potenciais na camada EDL está diretamente relacionada com a caracterização do colóide. Por exemplo, os contra-íons adsorvidos na camada de Stern certamente acompanharão o movimento do colóide, quando sob a ação de um campo elétrico externo em experimentos de eletroforese. Já para os íons dentro da camada difusa, este movimento com o colóide não é tão claro. De forma geral, o que se espera é que os íons dentro da EDL servem para definir a carga efetiva do colóide. Assim, numa solução contendo mais de um colóide, a interação entre estes é definida pela distribuição de íons dentro da EDL. Em alguns casos, temos inclusive a chamada inversão de carga: o número de contra-íons dentro da camada difusa é tal que a carga líquida dentro desta camada excede a carga da macromolécula, tal que a sua carga efetiva é considerada invertida.

Dos potenciais eletrostáticos definidos dentro da EDL, o potencial zeta é certamente o mais relevante. O seu valor está diretamente relacionado à estabilidade da solução,

¹Manteremos aqui a terminologia do inglês, uma vez que a tradução para condição de “bulk” não é muito precisa.

uma vez que colóides com alto valor do potencial zeta e de mesmo sinal tendem a se repelir eletrostaticamente, conferindo estabilidade à solução. Por outro lado, se o potencial zeta for pequeno, mas ainda com o mesmo sinal da carga do colóide, as forças de atração do tipo van der Waals superam a repulsão eletrostática e, como resultado, a solução é desestabilizada pela aglomeração dos colóides [54]. Em algumas situações, quando sais *multivalentes* são adicionados à solução, o potencial zeta pode inclusive inverter o sinal em relação à carga do colóide, na chamada inversão de carga. Discutiremos estas situações nas próximas seções.

4.5 O potencial zeta

O problema na obtenção do potencial zeta é a precisa localização do limite da chamada camada difusa da figura 4.9. A princípio, esta posição deveria estar definida em função da diferenciação entre micropartículas adsorvidas à superfície do colóide na camada de Stern e íons dentro da camada difusa, daqueles íons livres nas condições de “bulk”. Isto se deve basicamente aos experimentos de mobilidade do colóide, onde estes íons dentro da EDL tendem a acompanhar o movimento da macromolécula. Uma abordagem mais conservadora seria então considerar a posição do potencial zeta na distância de contato entre a macromolécula e um microíon [55, 56, 57], $\zeta = \phi(a + \sigma/2)$, usando a definição da equação (4.9). Numa abordagem mais atual, seguindo a sugestão de Diehl e Levin [30], uma alternativa para a localização do potencial zeta seria a posição equivalente a um diâmetro de microíon além da superfície do colóide, $\zeta = \phi(a + \sigma)$. Esta posição se mostrou menos dependente das fortes oscilações nos perfis de densidade dos microíons na região próxima à superfície coloidal, como também introduz o efeito das flutuações térmicas na definição da região difusa da figura 4.9.

4.5.1 Caso de um sal monovalente

Iniciamos nossa análise do potencial zeta com o caso de uma solução contendo uma dada concentração C_s de sal *monovalente* 1:1, ou seja, igual quantidade de cátions e ânions ± 1 . Esta escolha é motivada pelos resultados de Degève *et al.* [57], que através de simulação

C_s	a	σ	R	ϵ_c	ϵ_w	$\Delta\epsilon$
10 mM	15 Å	4.25 Å	110.2 Å	2	78.5	76.5

Tabela 4.2: Parâmetros usados nas simulações MC para o cálculo do potencial zeta como função da densidade de carga do colóide, numa solução contendo sal monovalente.

Monte Carlo analisaram o caso de um eletrólito próximo a uma partícula coloidal esférica de carga $+Zq$, sem a inclusão de descontinuidade dielétrica no problema. Nossa intenção é estudar o efeito da inclusão desta descontinuidade. Na tabela 4.2 listamos os parâmetros usados por Degève *et al.* [57], que manteremos em nossas simulações. É importante ressaltar que apenas neste caso o colóide tem carga elétrica positiva.

Na figura 4.10 (a) apresentamos os perfis de potencial eletrostático médio, onde o efeito da inclusão da descontinuidade dielétrica pode ser analisado para um colóide com uma densidade de carga superficial $\sigma_c \approx 0.23 \text{ C/m}^2$ e uma concentração de sal monovalente 1:1 de 10 mM. Neste caso, a inclusão da descontinuidade dielétrica modifica muito pouco o perfil de potencial eletrostático médio, mesmo nas regiões mais próximas à superfície do colóide. Quando analisado para toda a região dentro da célula de WS, como mostrado no quadro inserido na figura 4.10 (a), a diferença entre o perfil de potencial eletrostático médio com ou sem descontinuidade dielétrica é absolutamente imperceptível.

Com relação à localização de cálculo para o potencial zeta, os pontos $a + \sigma/2$ e $a + \sigma$ indicados na figura 4.10 (a) sugerem que o valor do potencial eletrostático nestes pontos pode mudar significativamente. Na figura 4.10 (b) apresentamos nossos resultados para estas duas escolhas. Embora para os dois casos o valor do potencial zeta em função da densidade superficial de carga do colóide, σ_c , seja qualitativamente o mesmo, com um forte crescimento na região de baixa densidade de carga e crescimento mais lento para altas densidades de carga, os valores de ζ na região de alto σ_c podem diferir significativamente. Em especial, nossos resultados de $\zeta = \phi(a + \sigma/2)$ têm excelente concordância com as simulações Monte Carlo de Degève *et al.* [57], obtidos sem a inclusão dos efeitos de descontinuidade

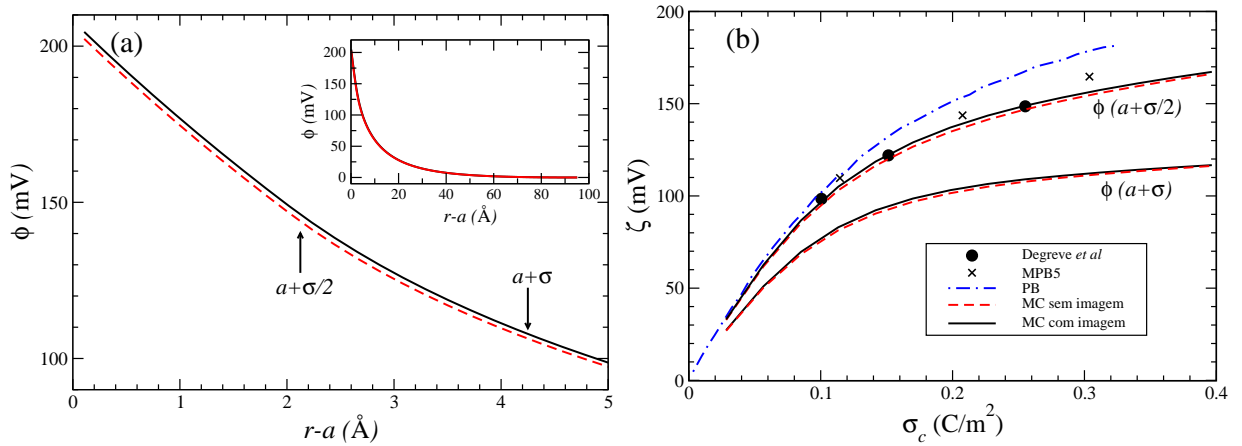


Figura 4.10: (a) Perfil de potencial eletrostático médio em função da distância à superfície do colóide. A densidade de carga do colóide é $\sigma_c \approx 0.23 \text{ C/m}^2$ e a concentração de sal monovalente é 10 mM. (b) Potencial zeta em função da densidade de carga do colóide. Os resultados de Degrevè et al. [57] (\bullet), MPB5 [58] (\times) e PB foram obtidos sem descontinuidade dielétrica, com o potencial zeta calculado em $a + \sigma/2$. Nossos resultados de MC com (linha sólida) e sem (linha tracejada) descontinuidade dielétrica são apresentados para duas posições de cálculo do potencial ζ .

dielétrica. É interessante observar que a similaridade dos perfis de potencial eletrostático verificados na figura 4.10 (a) são mais uma vez observados na figura 4.10 (b) nos nossos resultados com e sem descontinuidade dielétrica. Na figura 4.10 (b) incluímos os resultados da teoria Poisson-Boltzmann (PB), discutida no capítulo 2.1, e de teorias de PB modificadas (MPB5) [58], ambas construídas sem descontinuidade dielétrica. Evidentemente, como para toda teoria baseada em PB, a concordância com MC não é tão boa, principalmente quando a carga do colóide é elevada. Observe que nas duas prescrições de cálculo do potencial zeta, quando o sal é monovalente, nenhuma evidência de inversão de carga é observada.

Z	a	σ	R	ϵ_c	ϵ_w	$\Delta\epsilon$
160	30 Å	3.57 Å	71.4 Å	2	78.3	76.3

Tabela 4.3: *Parâmetros usados nas simulações MC para o cálculo do potencial zeta em função da concentração de sal divalente.*

4.5.2 Caso de um sal divalente

Na sequência, estamos interessados em obter o potencial eletrostático, em especial o potencial zeta, dentro da cavidade de WS, a medida que variamos a concentração C_s de sal divalente 2:2 na cavidade. A justificativa neste caso é aumentar os efeitos de correlação eletrostática, necessárias por exemplo para o aparecimento do fenômeno da inversão de carga. Para comparar nossos resultados com a literatura, os parâmetros de simulação são escolhidos de forma similar à abordagem de Gan e Xu [39] de uso de múltiplas imagens, discutida no final do capítulo 3. Neste caso, um colóide de carga $-Zq$ é fixado no centro de uma célula de WS contendo contra-íons divalentes e sal divalente, sendo que estes microíons têm todos o mesmo diâmetro σ . Na tabela 4.3 listamos estes parâmetros.

Na figura 4.11 apresentamos o perfil de potencial eletrostático médio para duas concentrações de sal divalente, $C_s = 0.22$ M e 0.43 M. No primeiro caso da figura 4.11 (a), percebemos claramente que o efeito da inclusão da descontinuidade dielétrica na região próxima à superfície do colóide é maior, quando comparado ao caso de um sal monovalente discutido anteriormente. Assim, qualquer propriedade calculada nesta região certamente sofrerá alterações em relação ao caso *sem* descontinuidade dielétrica. Para uma concentração de 0.43 M, por exemplo, o potencial eletrostático troca de sinal a partir de uma dada distância em relação à superfície do colóide, como pode ser visto na figura 4.11 (b), sendo esta troca mais acentuada no caso *sem* descontinuidade dielétrica. Assim, diferentemente do caso de um sal monovalente, onde o potencial eletrostático nunca troca de sinal, a escolha da localização do potencial zeta torna-se relevante.

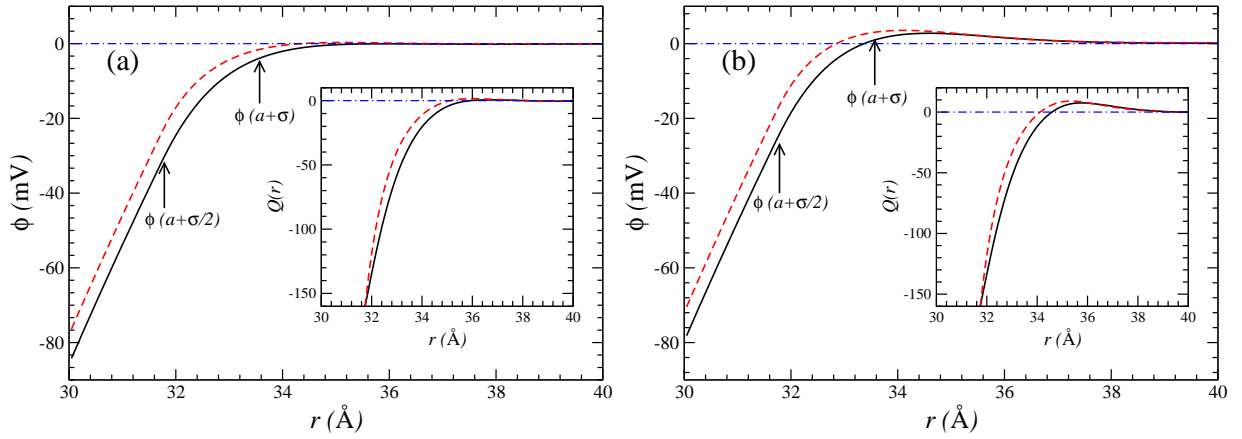


Figura 4.11: Potencial eletrostático médio em função da distância ao centro de um colóide de carga $-160q$, para uma concentração do sal divalente de (a) $C_s = 0.22 \text{ M}$ e (b) $C_s = 0.43 \text{ M}$. A linha sólida representa o caso com descontinuidade dielétrica, enquanto a linha tracejada não inclui este efeito. O quadro inserido representa o perfil de carga integrada $Q(r)$.

Na figura 4.11 o potencial zeta calculado em $a + \sigma/2$ é sempre negativo, enquanto que em $a + \sigma$ pode inverter o seu sinal, dependendo da concentração de sal divalente presente na solução. Assim, a escolha da localização do potencial zeta precisa de algum critério adicional, como por exemplo o comportamento da carga integrada $Q(r)$, apresentada nos quadros inseridos na figura 4.11. Enquanto que para $C_s = 0.22 \text{ M}$ a carga integrada é sempre negativa, indicando que o colóide não teve a sua carga invertida, para uma concentração de $C_s = 0.43 \text{ M}$ a carga integrada $Q(r)$ troca de sinal numa distância aproximada de um diâmetro σ da superfície do colóide, como pode ser verificado na figura 4.11 (b). Esta troca de sinal é um indicativo da inversão de carga do colóide, fazendo com que a escolha de $a + \sigma$ como a localização do potencial zeta a mais adequada, como sugerido por Diehl e Levin [30].

Na figura 4.12 (a) apresentamos o valor da carga integrada invertida, Q_{inv} , definida pelo máximo do perfil de $Q(r)$, em função da concentração de sal divalente. Como pode ser visto nesta figura, a carga integrada permanece com o mesmo sinal da carga do colóide

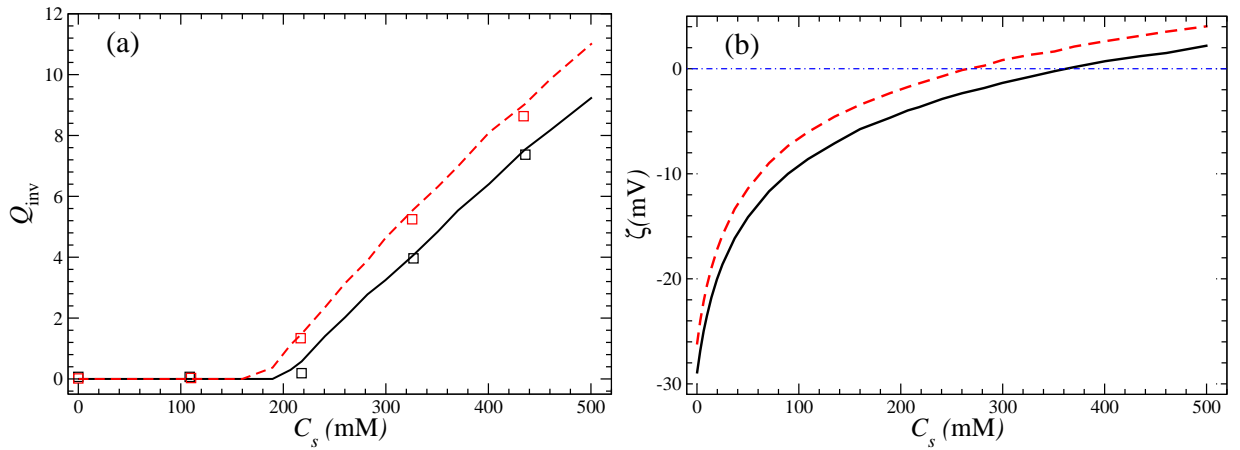


Figura 4.12: (a) Valor máximo da carga integrada Q_{inv} e (b) potencial zeta ζ , em função da concentração de sal divalente. As linhas sólidas e tracejadas foram definidas na figura 4.11, enquanto os símbolos foram extraídos da abordagem de Gan e Xu [39].

até aproximadamente 200 mM, indicando ausência de inversão de carga ($Q_{inv} \approx 0$), ponto a partir do qual ocorre a chamada inversão e o valor da carga integrada invertida cresce de forma aproximadamente linear com o aumento da concentração de sal. É interessante verificar que nossas simulações estão em excelente concordância com os resultados de Gan e Xu [39], apresentados na figura 4.12 (a) pelos quadrados, tanto no caso em que a efeito da descontinuidade dielétrica é considerado (linha sólida) como na ausência deste efeito (linha tracejada). Na abordagem de Gan e Xu [39] representada pelos pontos na figura 4.12 (a) a carga do colóide é distribuída de forma uniforme pela sua superfície, o que nas nossas simulações corresponde a considerar toda a carga do colóide concentrada no seu centro. Esta observação é importante, uma vez que na proposta de Gan e Xu [39] o comportamento de Q_{inv} é completamente diferente quando a carga do colóide é distribuída de forma discreta pela superfície coloidal. Se os nossos resultados parecem indicar que a inclusão dos efeitos de polarização enfraquece o fenômeno da inversão de carga, como observado por Messina [33], Gan e Xu [39] propuseram que no caso em que a carga do colóide é discreta o efeito de inversão de carga é acentuado. Como neste trabalho estamos

C_s	a	σ	R	ε_c	ε_w	$\Delta\varepsilon$
77.5 mM e 155 mM	20 Å	4 Å	77.2 Å e 61.3 Å	2	78.3	76.3

Tabela 4.4: Parâmetros usados nas simulações MC para o cálculo do potencial zeta em função da densidade de carga do colóide na presença de sal divalente. Para utilizar o mesmo número de íons de sal, usamos diferentes raios R da cavidade para as duas concentrações analisadas.

usando uma abordagem de distribuição uniforme de carga, não temos como comprovar esta proposta.

Na figura 4.12 (b) apresentamos o comportamento do potencial zeta em função da concentração de sal divalente. Mais uma vez, a inclusão da descontinuidade dielétrica reduz o efeito da inversão de carga do colóide. Na ausência deste efeito a inversão acontece em torno de 270 mM, enquanto que no caso com polarização a concentração de sal exigida para a inversão aumenta para 362 mM.

4.5.3 Dependência com a densidade de carga do colóide

Nossa intenção agora é analisar o comportamento do potencial zeta em função da carga do colóide. Os parâmetros de simulação, listados na tabela 4.4, são os mesmos usados recentemente por Gan *et al.* [40] no seu estudo do efeito da discretização da carga do colóide sobre o potencial zeta. Como em nosso trabalho a carga do colóide está toda concentrada no centro do colóide, o que seria equivalente ao chamado modelo SURF1 de Gan *et al.* [40], apenas este caso servirá de comparação aos nossos resultados.

Na figura 4.13 comparamos nossos resultados com aqueles obtidos através do modelo SURF1 de Gan *et al.* [40], para duas concentrações de sal divalente, $C_s = 77.5$ mM e 155 mM². Como pode ser visto na figura, a concordância com estes resultados é muito boa. Na região de baixas densidades de carga superficial, o potencial zeta atinge um valor mínimo,

²Na Ref. [40] as figuras 3 (a) e 3 (b) estão com os valores de concentração errados, de acordo com comunicação privada com um dos autores do artigo. Uma errata está em processo de publicação.

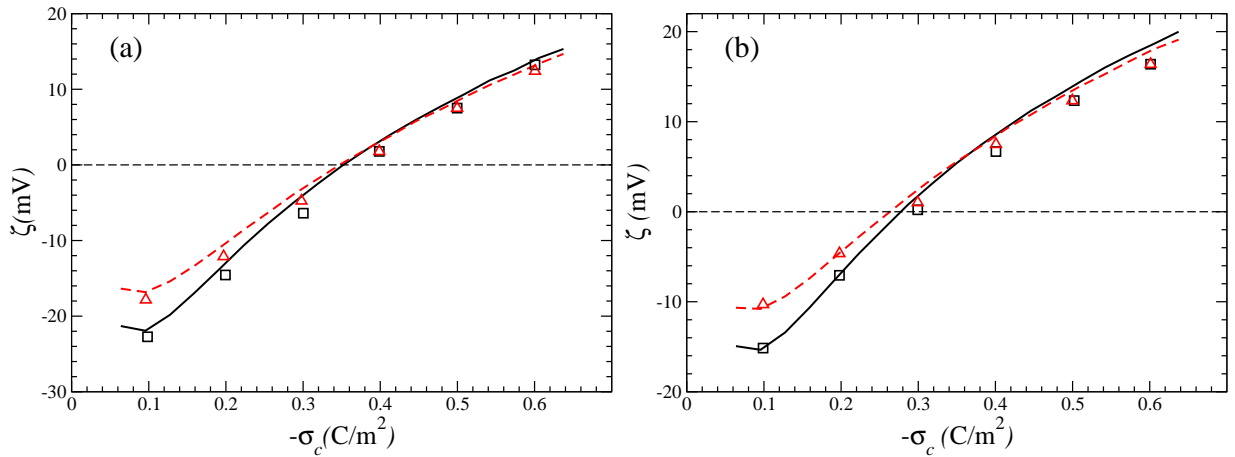


Figura 4.13: Potencial zeta em função da densidade de carga superficial do colóide, para uma solução contendo sal divalente numa concentração de (a) $C_s = 77.5$ mM e (b) $C_s = 155$ M. O potencial zeta é calculado como $\zeta = \phi(a + \sigma)$. A linha sólida inclui descontinuidade dielétrica, enquanto a linha tracejada desconsidera este efeito. Os símbolos foram extraídos da abordagem de Gan et al. [40].

com o mesmo sinal da carga do colóide, sendo que a introdução dos efeitos de polarização faz com que este potencial seja mais negativo, dado que os contra-íons são repelidos da região próxima à superfície do colóide. Com o aumento da densidade de carga superficial do colóide o potencial zeta começa a aumentar com o valor de σ_c , trocando de sinal a partir de uma dada densidade de carga, ponto interpretado como o de inversão de carga. Das figuras 4.13 (a) e 4.13 (b), a inversão ocorreria em $\sigma_c \approx -0.35$ C/m² (77.5 mM) e $\sigma_c \approx -0.28$ C/m² (155 mM), valores muito próximos daqueles obtidos por Gan *et al.* [40]. Note que o ponto de inversão de carga é quase o mesmo com ou sem a inclusão de efeitos de polarização, exceto para a concentração de sal mais alta. Para valores mais elevados de densidade de carga, ao mesmo tempo em que os efeitos de polarização não são tão relevantes, dado que a interação eletrostática pura entre as cargas reais das micropartículas (contra-íons e coíons) passa a ser a dominante, observamos um aumento da inversão de carga do colóide.

4.6 A carga efetiva

Por fim, queremos testar nosso modelo de polarização no cálculo de outra propriedade característica de sistemas coloidais: a carga efetiva. Nas seções 2.2 e 2.3 apresentamos a caracterização desta propriedade, em geral medida experimentalmente por vias indiretas, como por exemplo via eletroforese. Isto se deve ao fato de que a caracterização da redução da carga real do colóide, produzida pela condensação de contra-íons à superfície do mesmo, não é única. No critério de Alexander [8] a carga efetiva é calculada levando em conta o valor da densidade de contra-íons na borda da célula de WS, o que em geral só produzirá resultados aceitáveis para o caso de íons monovalentes e frações de volume do colóide baixas [26].

A alternativa para o caso de íons multivalentes é a utilização do chamado critério dinâmico de condensação introduzido por Diehl e Levin [26, 27], apresentada na seção 2.3. Nosso objetivo agora é estudar o efeito da inclusão da polarização de carga, induzida pela presença de descontinuidade dielétrica, sobre o valor da carga efetiva calculada através do critério dinâmico. Apenas o caso *sem* sal será analisado, uma vez que o critério dinâmico não está disponível para o caso em que sal é adicionado à solução [26, 27]. Para a definição do critério dinâmico, ao invés de usarmos a equação (2.28), que compara a energia potencial de um dado microíon dentro de WS com sua energia cinética instantânea, usaremos uma forma equivalente que leva em conta a energia cinética média deste microíon, $\langle K \rangle = 3\kappa_B T/2$ [26]. Nesta proposta, um microíon é considerado condensado à superfície do colóide se

$$U \leq -2\kappa_B T, \quad (4.10)$$

onde o fator 2 é resultante da combinação de $\chi = 4/3$ e o princípio de equipartição introduzido ao considerarmos a energia cinética média $\langle K \rangle$, ao invés do valor instantâneo K usado na seção 2.3. Para o caso *sem* polarização, Diehl e Levin [26] mostraram que o uso do critério (4.10) no lugar de (2.28) produz basicamente o mesmo resultado, além de ter a vantagem computacional de não ser necessário o cálculo da energia cinética instantânea a

a	σ	R	ε_c	ε_w	$\Delta\varepsilon$
100 Å	4 Å	200 Å	2	80	78

Tabela 4.5: *Parâmetros usados nas simulações MC para o cálculo da carga efetiva em função da carga do colóide.*

cada passo de simulação. No nosso caso, com a introdução das imagens e contra-imagens o número de partículas envolvidas na simulação é ainda maior.

Na tabela 4.5 listamos os parâmetros utilizados nas nossas simulações. Na figura 4.14 apresentamos nossos resultados de simulação para a carga efetiva de um colóide de carga $-Zq$, apresentada em termos da densidade de carga superficial do colóide σ_c^{eff} , ao invés da forma em termos do número Z_{eff} de cargas elementares apresentada por Diehl e Levin [26, 27]. Para o caso de contra-íons monovalentes, como era de se esperar, a polarização de carga modifica muito pouco o resultado obtido por Diehl e Levin [26]. Para o caso em que os contra-íons são divalentes e trivalentes, por outro lado, na região de baixa densidade de carga superficial uma pequena diferença pode ser observada, figura 4.14 (b). Mais uma vez, a introdução da polarização de carga reduz os efeitos de condensação, uma vez que para a diferença dielétrica que estamos considerando a contribuição das imagens é sempre repulsiva.

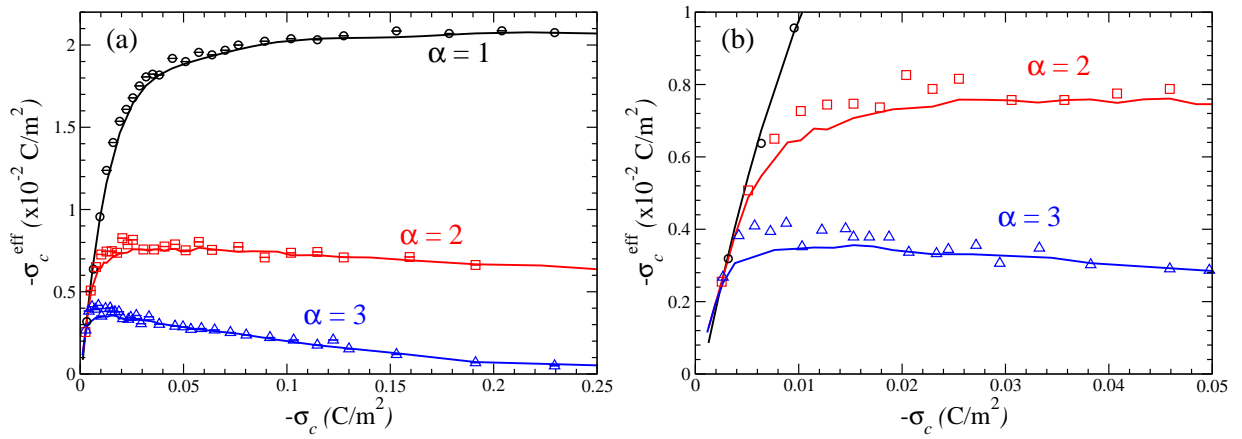


Figura 4.14: (a) Densidade de carga superficial efetiva em função da densidade de carga, para um colóide de carga $-Zq$ na presença de contra-íons de carga $+\alpha q$, onde $\alpha = 1, 2, 3$ são as valências de cada um dos casos estudados. As linhas cheias representam os resultados de Monte Carlo de Diehl e Levin [26] usando o critério dinâmico de condensação, sem polarização. Os símbolos são as nossas estimativas para cada uma das valências, incluindo o efeito da polarização. (b) Ampliação da região de baixa densidade de carga.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Neste trabalho, analisamos o problema da renormalização de carga em sistemas coloidais, quando a constante dielétrica que identifica a partícula coloidal é diferente daquela que define o solvente no qual a macromolécula está dissolvida. Neste caso, nosso objetivo era verificar de que forma a polarização de carga, induzida pela descontinuidade dielétrica, modifica as propriedades de um colóide carregado. Em particular, estudamos o caso em que a diferença entre os valores das constantes dielétricas é grande, como em geral é o caso em que o solvente é basicamente água a temperatura ambiente. Neste limite, utilizamos uma aproximação proposta recentemente para o cálculo da contribuição da polarização [38], muito mais econômica do que a forma usual de expansão em multipolos para o caso de uma esfera dielétrica [33].

Para tanto, iniciamos o estudo apresentando a chamada teoria de Poisson-Boltzmann (PB) para colóides com a mesma constante dielétrica do solvente. Neste caso, apenas a interação eletrostática real entre as cargas deve ser considerada, sem a necessidade de considerar cargas induzidas. Apresentamos a solução de equação de PB para a obtenção do perfil de campo elétrico dentro de uma cavidade de Wigner-Seitz (WS) e, com este perfil, obter o perfil de densidade de microíons no entorno do colóide. Apresentamos alguns resultados da teoria PB, tais como perfis de densidade de equilíbrio, carga integrada, etc, discutindo limites de validade e comparando com alguns resultados de Monte Carlo. Em especial, apresentamos de que forma a teoria PB falha completamente na descrição de

sistemas com microíons multivalentes, dado que PB é uma teoria de campo médio que despreza por completo as fortes correlações presentes no caso multivalente.

Ainda para o caso sem descontinuidade dielétrica, apresentamos a prescrição de Alexander [8] para a definição da carga efetiva do colóide, uma vez que em função da condensação dos contra-íons à superfície do colóide, produzida pela atração eletrostática, a carga do colóide deve ser redefinida. Derivado a partir da teoria PB, uma vez que utiliza o valor da densidade de contra-íons na borda da cavidade de WS obtido da solução de perfil de campo elétrico descrita acima, o critério de Alexander tem limitações óbvias no regime de alta correlação eletrostática. Em particular, a incapacidade de caracterização do comportamento da carga efetiva para altos valores de carga do colóide, $-Zq$, onde se espera que a carga efetiva deixe de crescer com o aumento de Z nos casos de contra-íons multivalentes, faz com que definições alternativas de condensação sejam bem-vindas. Uma das alternativas é o chamado critério dinâmico de condensação, introduzido por Diehl e Levin [26]. Nesta abordagem, ao invés do uso de PB como no critério de Alexander, ou mesmo algum critério de distância do contra-íon à superfície do colóide, é utilizada a comparação entre a energia potencial de interação de um contra-íon e a sua energia cinética para decidir se ele está condensado ou não. Usando simulação Monte Carlo, Diehl e Levin [26, 27] mostraram que as limitações do critério de Alexander são eliminadas através do critério dinâmico, pelo menos para o caso sem sal dentro da cavidade de WS.

Em seguida, uma vez apresentado o caso sem descontinuidade dielétrica, introduzimos o conceito de polarização de carga induzida pela diferença entre as constantes dielétricas do colóide e o solvente. Revisamos a teoria de polarização, através do método das imagens, para os casos de um plano e esfera aterrados, bem como para um plano e uma esfera dielétrica. Para uma esfera dielétrica, derivamos o potencial eletrostático na região em torno da esfera, introduzindo o conceito de imagem Kelvin, presente no caso de uma esfera aterrada, e linha de contra-imagens, que não tem análogo no caso aterrado. Finalizamos esta revisão apresentando a abordagem de dos Santos *et al.* [38] para o cálculo exato da contribuição das contra-imagens, que é utilizada neste estudo, para obter a energia

eletrostática total para um sistema composto por um colóide fixo no centro de uma célula de WS, juntamente com seus contra-íons e eventuais íons de sal.

Tendo discutido o problema de uma esfera polarizada e fixado a abordagem de cálculo da contribuição das imagens e contra-imagens, nos propusemos neste trabalho em analisar com detalhe algumas das propriedades típicas em sistemas coloidais, tais como carga integrada, potencial zeta, carga efetiva, etc, utilizando como metodologia de trabalho simulação Monte Carlo no ensemble canônico. Nossa intenção era caracterizar de forma sistemática as diferenças com o caso sem polarização, bem como comparar nossos resultados com abordagens alternativas ao cálculo de efeitos de polarização.

Iniciamos com o caso sem sal, ou seja, nas nossas simulações a cavidade de WS contém apenas um colóide carregado fixo e seus contra-íons monovalentes, divalentes ou trivalentes, necessários para manter a eletroneutralidade do sistema. Calculamos os perfis de densidade de contra-íons e de carga integrada em função da distância radial ao centro da cavidade. Destes perfis, mostramos que o efeito da polarização pode ser percebido de forma mais acentuada para contra-íons divalentes e trivalentes, dado que nestes dois casos a repulsão adicional oferecida pela imagens Kelvin dos contra-íons produziu uma redução significativa na densidade de contato. Além desta redução, os perfis de densidade indicaram o aparecimento de um máximo local além da posição de contato para os contra-íons, em geral ausente no caso sem polarização. Nossos resultados mostraram uma excelente concordância com métodos baseados na expansão em multipolos [33].

Simulamos então o caso em que um sal divalente 2:2 é adicionado à cavidade de WS. Neste caso além do perfil de contra-íons (da dissociação do colóide ou cátions do sal 2:2), o perfil de coíons (ânions do sal) foi analisado. Mais uma vez, a repulsão devido às imagens Kelvin sobre os contra-íons foi encontrada, com redução significativa da sua densidade de contato e surgimento de um máximo local no seu perfil de densidade. Com relação aos coíons, observamos uma repulsão adicional, neste caso oferecida pelas imagens. Mais uma vez, nossas simulações apresentaram excelente concordância com os métodos em multipolos [33].

Partimos então para o estudo do potencial zeta, procurando estabelecer as condições para a chamada inversão de carga, quando a carga do colóide é modificada. No caso da presença de um sal monovalente esta condição não foi verificada, como era de se esperar. Ainda assim, nossos resultados mostraram excelente concordância com resultados prévios [57] e mostraram que a introdução de efeitos de descontinuidade dielétrica produz pouca alteração. Para o caso de um sal divalente, por outro lado, nossas simulações produzem inversão de carga. Analisamos a dependência com a concentração de sal e com a densidade de carga do colóide, obtendo excelente concordância com resultados recentes que utilizam abordagens alternativas a este trabalho [39, 40]. Nos dois casos, o resultado produzido pela nossa abordagem é a redução do efeito de inversão de carga pela presença da descontinuidade dielétrica.

Finalizamos nosso estudo com a discussão da chamada carga efetiva do colóide, para o caso sem sal na solução. Combinamos então o chamado critério dinâmico de condensação [26] com a abordagem de cálculo da contribuição da descontinuidade dielétrica utilizada neste trabalho. Como resultado, mais uma vez mostramos que a introdução desta interação reduz o efeito da renormalização de carga do colóide, principalmente pela repulsão adicional oferecida pelas imagens dos contra-íons.

Como perspectivas para a exploração futura da abordagem de cálculo da descontinuidade dielétrica utilizada neste trabalho, alguns cenários podem ser sugeridos. Primeiro, a análise do comportamento das propriedades discutidas neste trabalho em função da forma com que a carga elétrica que define o colóide é distribuída por sua superfície, como sugerido por Gan *et al.* [40]. Nesta proposta, a carga do colóide é definida por cargas (pontuais ou não) de valência α colocadas na superfície do colóide. Neste caso, Gan *et al.* [40] sugerem que a introdução da polarização induzida por descontinuidade dielétrica acentua os efeitos de inversão de carga, em oposição ao caso discutido nesta dissertação. Seria interessante verificar se a nossa proposta de cálculo obtém este resultado. Além disto, ao invés de colocar cargas com a mesma valência e tamanho, como feito por Gan *et al.* [40], a introdução de diferentes valências e tamanhos, na forma de uma rugosidade para a superfície coloidal,

seria um cenário mais interessante. Segundo, num cenário mais ambicioso, o verdadeiro desafio seria desenvolver todo o ferramental discutido neste trabalho quando a periodicidade do sistema não pode ser evitada. Isto em geral é verdade quando sais multivalentes assimétricos do tipo 2:1, 3:1, etc, onde os cátions e ânions têm valências distintas, estão presentes. Infelizmente, esta abordagem ainda está para ser construída.

Apêndice A

O método de Monte Carlo

O método de Monte Carlo, originalmente introduzido para o cálculo da equação de estado para esferas rígidas [59], permite a obtenção de propriedades de equilíbrio para uma ampla variedade de sistemas físicos. No caso dos sistemas coloidais que estamos interessados neste trabalho, nosso objetivo é descrever como o perfil de densidade dos contra-íons pode ser obtido. Para isto, usaremos a mesma ideia da teoria de Poisson-Boltzmann (PB), através do uso de uma célula de Wigner-Seitz (WS), onde apenas um colóide está encerrado com seus contra-íons. Com isto, nenhuma técnica mais especializada de cálculo da interação eletrostática será considerada, como por exemplo o método de somas de Ewald [60, 61].

A técnica de Monte Carlo foi introduzida por Metropolis *et al.* [59], através do hoje denominado algoritmo de Metropolis. Neste método, as médias de observáveis da mecânica estatística são substituídas por médias ponderadas, tomadas sobre uma coleção de representações microscópicas do sistema em estudo. No caso do ensemble canônico (ou NVT), a média de ensemble de um observável qualquer em equilíbrio é definida como

$$\langle A \rangle = \frac{\int d^{3N}r d^{3N}p A e^{-\beta\mathcal{H}}}{\int d^{3N}r d^{3N}p e^{-\beta\mathcal{H}}}, \quad (\text{A.1})$$

onde \mathcal{H} é o hamiltoniano do sistema. Assim, a média é calculada sobre $6N$ integrais, o que mesmo para o sistema mais simples é uma tarefa complicada ou mesmo irrealizável.

A solução encontrada por Metropolis *et al.* [59] foi usar a ideia da amostragem por importância. Nesta, cada uma das representações microscópicas do sistema, ou pontos no

espaço de configurações, possui um “peso” (ou importância) dentro do conjunto de microestados (ou ensemble). Se definirmos o número de pontos no espaço de configurações como L , com cada ponto tendo o peso de Boltzmann $e^{-\beta\mathcal{H}}$, a média de ensemble (A.1) pode ser substituída pela média ponderada

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L A e^{-\beta\mathcal{H}} . \quad (\text{A.2})$$

A soma é aproximada pois a princípio não temos condições (e interesse) de gerar todas as configurações do ensemble. Apenas aquelas mais importantes é que têm contribuição relevante para a média. Esta é a tarefa do algoritmo de Metropolis, que em linhas bastante gerais tem a seguinte estrutura [60, 61]:

1. Prepare o sistema numa dada configuração inicial, que pode ser qualquer, e calcule a sua energia total $\mathcal{H}(o)$
2. Perturbe o sistema, movimentando uma das partículas de forma aleatória por exemplo, produzindo uma configuração nova, de energia $\mathcal{H}(n)$. O movimento aqui é chamado de passo de Monte Carlo, que pode ser qualquer, mesmo um fisicamente impossível. Isto é permitido por MC pois os passos não precisam ter qualquer ligação com a dinâmica real do sistema.
3. A nova configuração será aceita se o passo de MC reduzir a energia do sistema ou se

$$e^{-\beta[\mathcal{H}(n)-\mathcal{H}(o)]} > \text{ran} , \quad (\text{A.3})$$

onde ran é um número entre 0 e 1, gerado a partir de uma distribuição aleatória uniforme. Neste caso, a nova configuração é tomada como ponto de partida para a nova perturbação do sistema.

4. Se a condição (A.3) não for satisfeita, a tentativa é descartada e nova tentativa é realizada.

Os passos acima são executados em “loop”, desde uma configuração inicial qualquer, até o ponto em que as propriedades do sistema em estudo não variam mais em média, ou seja, o

sistema atingiu o equilíbrio termodinâmico. Em geral, é usual separarmos o procedimento em duas etapas. Na primeira, são executados alguns passos com o esquema acima, sem que qualquer propriedade seja acumulada com vistas ao uso da equação (A.2). Esta etapa é chamada de termalização. Na segunda etapa, após a termalização, temos a produção dos resultados de simulação, através da sequência acima. É nela que os observáveis são acumulados para o uso na equação (A.2). O número de passos em cada uma das etapas vai depender das características de cada sistema.

Referências Bibliográficas

- [1] RUSSEL, W. B.; SCHOWALTER, W. R. *Colloidal dispersions*. Cambridge: Cambridge University Press, 1989.
- [2] MEINERS, J. C.; QUAKE, S. R. Femtonewton force spectroscopy of single extended dna molecules. *Phys. Rev. Lett.*, v. 84, p. 5014, 2000.
- [3] BUSTAMANTE, C.; BRYANTZ, Z.; SMITH, S. B. Ten years of tension: single-molecule dna mechanics. *Nature*, London, v. 421, p. 423, 2003.
- [4] MIRABALLES-MARTINEZ, I.; FORCADA, J. Synthesis of latex particles with surface amino groups. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, v. 38, p. 4230, 2000.
- [5] MIRABALLES-MARTINEZ, I.; MARTIN-MOLINA, A.; GALISTEO-GONZALES, F.; FORCADA, J. Synthesis of amino-functionalized latex particles by a multistep method. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, v. 39, p. 2929, 2001.
- [6] LEVIN, Y. Eletrostatic correlations: from plasma to biology. *Rep. Prog. Phys.*, v. 65, p. 1577, 2002.
- [7] HONE, D.; ALEXANDER, S.; CHAIKIN, P. M.; PINCUS, P. The phase diagram of charged colloidal suspensions. *J. Chem. Phys.*, v. 79, p. 1474, 1983.
- [8] ALEXANDER, S.; CHAIKIN, P. M.; GRANT, P.; MORALES, G. J.; PINCUS, P.; HONE, D. Charge renormalization, osmotic pressure, and bulk modulus of colloidal crystals: Theory. *J. Chem. Phys.*, v. 80, p. 5776, 1984.

- [9] STEVENS, M. J.; ROBBINS, M. O. Melting of yukawa systems: A test of phenomenological melting criteria. *J. Chem. Phys.*, v. 98, p. 2319, 1993.
- [10] KUHN, P. S.; DIEHL, A.; BARBOSA, M. C.; LEVIN, Y. Melting of a colloidal crystal. *Physica A*, Amsterdam, v. 247, p. 235, 1997.
- [11] SOGAMI, I.; ISE, N. On the electrostatic interaction in macroionic solutions. *J. Chem. Phys.*, v. 81, p. 6320, 1984.
- [12] VAN ROIJ, R.; HANSEN, J. P. Van der waalslike instability in suspensions of mutually repelling charged colloids. *Phys. Rev. Lett.*, v. 79, p. 3082, 1997.
- [13] HANSEN, J. P.; LÖVEN, H. Effective interactions between electric double layers. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, v. 51, p. 209, 2000.
- [14] LEVIN, Y.; BARBOSA, M. C.; TAMASHIRO, M. N. Liquid-state theory of charged colloids. *Europhys. Lett.*, v. 41, p. 123, 1998.
- [15] DIEHL, A.; BARBOSA, M. C.; LEVIN, Y. Charge renormalization and phase separation in colloidal suspensions. *Europhys. Lett.*, v. 53, p. 86, 2001.
- [16] DERJAGUIN, B. V.; LANDAU, L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim. URSS*, v. 14, p. 633, 1941.
- [17] VERWEY, E. J.; OVERBEEK, J. T. G. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Amsterdam: Elsevier, 1948.
- [18] GOUY, G. Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte. *J. Phys.*, v. 9, p. 457, 1910.
- [19] CHAPMAN, D. L. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philos. Mag.*, v. 25, p. 475, 1913.

- [20] ISRAELACHVILI, J. *Intermolecular and surface forces*. New York: Academic Press, 1991.
- [21] GULDBRAND, L.; JÖNSSON, B.; WENNERSTROM, H.; LINSE, P. Electrical double layer forces. a monte carlo study. *J. Phys. Chem.*, v. 80, p. 2221, 1984.
- [22] NAJI, A.; JUNGBLUT, S.; MOREIRA, A. G.; NETZ, R. R. Electrostatic interactions in strongly coupled soft matter. *Physica A*, Amsterdam, v. 352, p. 131, 2005.
- [23] BESTEMAN, K.; ZEVENBERGEN, M. A. G.; HEERING, H. A.; LEMAY, S. G. Direct observation of charge inversion by multivalent ions as a universal electrostatic phenomenon. *Phys. Rev. Lett.*, v. 93, p. 170802, 2004.
- [24] SHKLOVSKII, B. I. Screening of a macroion by multivalent ions: Correlation-induced inversion of charge. *Phys. Rev. E*, v. 60, p. 5802, 1999.
- [25] DOS SANTOS, A. P.; DIEHL, A.; LEVIN, Y. Electrostatic correlations in colloidal suspensions: Density profiles and effective charges beyond the poissonboltzmann theory. *J. Chem. Phys.*, v. 130, p. 124110, 2009.
- [26] DIEHL, A.; LEVIN, Y. Effective charge of colloidal particles. *J. Chem. Phys.*, v. 121, p. 12100, 2004.
- [27] DIEHL, A.; LEVIN, Y. Statistics versus dynamics: two methods for calculating the effective charge of colloidal particles. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 17, p. S3309, 2005.
- [28] YU, Y.-X.; WU, J.; GAO, G.-H. Density-functional theory of spherical electric double layers and ζ potentials of colloidal particles in restricted-primitive-model electrolyte solutions. *J. Chem. Phys.*, v. 120, p. 7223, 2004.
- [29] QUESADA-PEREZ, M.; N MOLINA, A. M.; HIDALGO-ÁLVAREZ, R. Simulation of electric double layers undergoing charge inversion: Mixtures of mono- and multivalent ions. *Langmuir*, Washington, v. 21, p. 9231, 2005.

- [30] DIEHL, A.; LEVIN, Y. Smoluchowski equation and the colloidal charge reversal. *J. Chem. Phys.*, v. 125, p. 054902, 2006.
- [31] DIEHL, A.; LEVIN, Y. Colloidal charge reversal: dependence on the ionic size and the electrolyte concentration. *J. Chem. Phys.*, v. 129, p. 124506, 2008.
- [32] LEVIN, Y.; DOS SANTOS, A. P.; DIEHL, A. Ions at the air-water interface: An end to a hundred-year-old mystery? *Phys. Rev. Lett.*, v. 103, p. 257802, 2009.
- [33] MESSINA, R. Image charges in spherical geometry: Application to colloidal systems. *J. Chem. Phys.*, v. 117, p. 11062, 2002.
- [34] HATLO, M. M.; LUE, L. The role of image charges in the interactions between colloidal particles. *Soft Matt.*, v. 4, p. 1582, 2008.
- [35] LINSE, P. Image charge effects in spherical symmetry with applications to micellar systems. *J. Phys. Chem.*, v. 90, p. 6821, 1986.
- [36] GONZALEZ-MOZUELOS, P.; DE LA CRUZ, M. O. Solvent and nonlinear effects on the charge renormalization of nanoparticles within a molecular electrolyte model. *Physica A*, Amsterdam, v. 387, p. 5362, 2008.
- [37] DOS SANTOS, A. P.; LEVIN, Y. Ion specificity and the theory of stability of colloidal suspensions. *Phys. Rev. Lett.*, v. 106, p. 167801, 2011.
- [38] DOS SANTOS, A. P.; BAKHSHANDEH, A.; LEVIN, Y. Effects of the dielectric discontinuity on the counterion distribution in a colloidal suspension. *J. Chem. Phys.*, v. 135, p. 044124, 2011.
- [39] GAN, Z.; XU, Z. Multiple-image treatment of induced charges in monte carlo simulations of electrolytes near a spherical dielectric interface. *Phys. Rev. E*, v. 84, p. 016705, 2011.

- [40] GAN, Z.; XING, X.; XU, Z. Effects of image charges, interfacial charge discreteness, and surface roughness on the zeta potential of spherical electric double layers. *J. Chem. Phys.*, v. 137, p. 034708, 2012.
- [41] DEBYE, P.; HÜCKEL, E. Zur theorie der elektrolyte. *Physik Z.*, v. 24, p. 185, 1923.
- [42] JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*. Third. ed. Berkeley: John Wiley & Sons, 1999.
- [43] NEUMANN, C. Hydrodynamische untersuchen nebst einem anhang uber die probleme der electrostatik und der magnetischen induktion. *Leipzig*, p. 279, 1883.
- [44] LINDELL, I. V. Electrostatic image theory for the dielectric sphere. *Radio Sci.*, v. 27, p. 1, 1992.
- [45] LINDELL, I. V. Electrostatic image theory for layered dielectric sphere. *IEE Proc. -H*, v. 139, p. 186, 1992.
- [46] LINDELL, I. V. Image theory for electrostatic and magnetostatic problems involving a material sphere. *Am. J. Phys.*, v. 61, p. 39, 1993.
- [47] NORRIS, W. T. Charge images in a dielectric sphere. *IEEP Proc. -Sci. Meas. Technol.*, v. 142, p. 142, 1995.
- [48] GRIFFITHS, D. J. *Introduction to electrodynamics*. Third. ed. New Jersey: Prentice-Hall, Inc. Upper Saddle River, 1999.
- [49] LORRAIN, P.; CORSON, D. R. *Electromagnetic fields and waves*. Third. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 1999.
- [50] MACHADO, K. D. *Teoria do eletromagnetismo*. Ponta Grossa: UEPG, 2000. v. I.
- [51] CAI, W.; DENG, S.; JACOBS, D. Extending the fast multipole method to charges inside or outside a dielectric sphere. *J. Comput. Phys.*, v. 223, p. 846, 2007.

- [52] ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables*. New York: Dover Publications, 1972.
- [53] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. V. E. B. P. F. *Numerical recipes in fortran, 2nd ed.* Cambridge: Cambridge University Press, 1992.
- [54] GREENWOOD, R.; KENDALL, L. Selection of suitable dispersants for aqueous suspensions of zirconia and titania powders using acoustophoresis. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 19, p. 479, 1998.
- [55] LOZADA-CASSOU, M.; SAAVEDRA-BARRERA, M.; HENDERSON, D. The application of the hypernetted chain approximation to the electrical double layer: Comparison with monte carlo results for symmetric salts. *J. Chem. Phys.*, v. 77, p. 5150, 1982.
- [56] GONZÁLES-TOVAR, E.; LOZADA-CASSOU, M. The spherical double layer: a hypernetted chain mean spherical approximation calculation for a model spherical colloid particle. *J. Phys. Chem.*, v. 93, p. 3761, 1989.
- [57] DEGRÈVE, L.; LOZADA-CASSOU; SÁNCHEZ, E.; GONZÁLEZ-TOVAR, E. Monte carlo simulation for a symmetrical electrolyte next to a charged spherical colloid particle. *J. Chem. Phys.*, v. 98, p. 8905, 1993.
- [58] OUTHWAITE, C. W.; BHUIYAN, L. B. The electric double layer around an isolated spherical macroion. *Electrochimica Acta*, v. 36, p. 1747, 1991.
- [59] METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A.; ROSENBLUTH, M.; TELLER, A.; TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, v. 21, p. 1087, 1953.
- [60] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. Oxford: Oxford University Press, 1987.

- [61] FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation*. San Diego: Academic Press, 2002.