UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAS

USP / IFQC / SBI

0-2-000515

mc

"CRISTAIS MACROSCÓPICOS"

Bernhard Joachim Mokross

Tese apresentada ao Instituto de Física e
Química de São Carlos, USP, para obten-
ção do Título de Livre-Docente.

SÃO CARLOS - 1980

INDICE

PREFÁCIO	i
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - O SISTEMA: OBSERVAÇÕES E INTERPRETAÇÕES	5
A. Introdução	5
B. Transição Ordem-desordem	7
C. Estruturas na Fase Ordenada	18
D. Propriedades elásticas	21
CAPÍTULO III - ANÁLISE DO SISTEMA: NATUREZA DA INTERAÇÃO ...	23
A. Introdução	23
B. Características.....	26
1. Caracterização das esferas. Estrutura da água nas suspensões	26
2. Constante Dielétrica da água	33
3. Tamanho dos íons H^+ e sua influência na distribuição de cargas	49
C. Repulsão entre as esferas	53
D. Atração entre as esferas	60
E. Resultados e Discussão	70
1. Potencial de atração	70
2. Potencial de repulsão	75
3. Discussão	82
CAPÍTULO IV - TRANSIÇÕES DE FASE NA ESTRUTURA ORDENADA	89
A. Introdução	89
B. Amortecimento pela água	90
C. Transição Bcc-Fcc. Caso Estático	95
D. Resultados e Discussão	108

CAPÍTULO V	-	PROPRIEDADES DINÂMICAS DE UM MACROCRISTAL ..	112
		A. Introdução	112
		B. Matriz Dinâmica	113
		C. Constantes Elásticas	123
		D. Energia livre e Diagrama de fase	
		Debye-Wigner	139
CAPÍTULO VI	-	CONCLUSÕES.....	143

REFERÊNCIAS	148
-------------------	-----

APÊNDICES

- A. Campo Elétrico dentro de uma cavidade
- B. Cálculo dos momentos
- C. Momento de dipolo μ dentro de um dielétrico em função de seu valor μ_v no vácuo
- D. Equação de Onsager
- E. Integração da Equação de Poisson-Boltzmann Linearizada
- F. Dinâmica de Rede de um sistema monodisperso
 - 1. Hamiltoniano e Equações de Movimento
 - 2. Coordenadas normais e Notação Matricial
 - 3. Matriz dinâmica

PREFÁCIO

O conceito de Tese para Livre Docência é bastante vago, e consultando os exemplares já elaborados por outros candidatos, concluimos que a forma, o conteúdo e os objetivos de cada tese variam segundo o autor, a época, e o contexto geral em que se encontrava o Departamento ou Instituto. A impressão que colhemos foi a de que a maioria delas se constituía numa fonte de informação e de consulta que deveria servir de base para trabalhos futuros. Todas apresentam um ponto em comum. A constante preocupação de que a sua elaboração transcenda à mera motivação de atender aos requisitos burocráticos da Universidade de São Paulo.

A esperança de alcançar este objetivo, após um trabalho de considerável envergadura, é que nos levou a explorar e tirar vantagem da natureza do sistema que é objeto dos nossos estudos desde 1976. Decidimos aproveitar o ensejo para sistematizar as informações e conhecimentos que adquirimos desde esta época. Assim, apresentamos alguns desenvolvimentos que após concluídos e confrontados com outros resultados perdiam a importância que lhes eram atribuídos inicialmente. Entre estes, intercalamos resultados conclusivos e definitivos, e outras vezes nos desenvolvemos no preparo das bases teóricas para trabalhos futuros. Desta forma acreditamos que nos foi possível alcançar o objetivo a que

nos propusemos, isto é, o de produzir uma revisão crítica que sirva de ponto de partida aos que vierem a se iniciar neste problema, bem como o de comprovar mediante resultados positivos os métodos, os modelos e as técnicas que propomos para o estudo do sistema em apreço.

Devo ainda mencionar que este trabalho não se concretizaria sem o apoio e contínua informação experimental provida pelo Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza e sem a colaboração e trabalho conjunto dos Prof. João Medeiros e Silva e Prof. Antonio Caliri.

São Carlos, 15 de março de 1980.

Bernhard J. Mochmann.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O sistema cujo estudo é o objeto desta tese é uma espécie de colóide formado por esferas de poliestireno em suspensão aquosa. Seu estudo se situa tradicionalmente nas áreas da Química, Físico-Química e Eletroquímica. Entretanto, recentemente, diversas de suas propriedades despertaram o interesse dos pesquisadores na área da Física da Matéria Condensada, o que tornou o problema extremamente atual. Entre elas destacamos o fato destes sistemas apresentarem estruturas ordenadas com um espaçamento entre as partículas da ordem de $10.000 \text{ \AA}$. Esta característica permite a investigação de sua estrutura com o auxílio da luz visível, que nestes macrocristais desempenha o papel executado pelos raios X no caso de cristais microscópicos. Além disto, as suspensões apresentam diversas fases, a desordenada e as ordenadas bcc, fcc e hcp. As transições são visíveis a olho nú, e mediante a adição da água os sistemas se diluem acarretando em mudanças contínuas das forças de interação. A descoberta destas propriedades é bastante recente e nas publicações em que são apresentadas a interpretação fenomenológica ainda é predominante.

A exposição cronológica em que selecionamos as experiências mais significativas sob o ponto de vista físico está contida no Capítulo II, onde ressaltamos aquelas ligadas à estrutura, transições de fase e propriedades elásticas. Observamos que as interpretações são vagas e geralmente qualitativas. Isto nos levou a analisar no Capítulo III, os vários elementos constituintes des-

tes sistemas, dando relevância àqueles que direta ou indiretamente influem nas propriedades descritas no Capítulo II. Iniciamos com a caracterização das esferas, passando em seguida à descrição dos modelos para a estrutura da água. Isto nos servirá de base para verificar o efeito do campo elétrico gerado pelas cargas presas às esferas sobre a constante dielétrica da água. Também é de utilidade no estabelecimento de um critério para fixar o tamanho efetivo dos íons H^+ , o que é de fundamental importância no cálculo da distribuição de cargas em torno das esferas. Depois desenvolvemos um método para calcular a energia repulsiva e atrativa entre as esferas para finalmente, calcular estes potenciais em função da distância entre as partículas. Os resultados obtidos são analisados frente aos dados experimentais.

No Capítulo IV, baseados nos resultados obtidos no Capítulo III, desenvolvemos um modelo pontual simplificado, aplicável ao sistema formado por esferas de poliestireno. É uma extensão do modelo conceitual proposto por Wigner, no qual consideramos as interações como sendo do tipo Coulomb blindado. Após analisar o efeito da água sobre eventuais oscilações correlacionadas do sistema, concluímos que o mesmo é totalmente amortecido. Isto nos leva a calcular a energia da rede cristalina estática para as estruturas bcc e fcc. A diferença fracional desta, nos fornece um critério para concluirmos sobre as fases apresentadas na estrutura ordenada. Juntando os resultados do Capítulo III com dados experimentais, podemos concluir que o valor predito pelo modelo para a transição bcc-fcc é satisfatório.

No Capítulo V completamos o modelo desenvolvido para o

Cristal de Wigner blindado no Capítulo IV e derivamos uma expressão para a matriz dinâmica necessária para o cálculo do espectro de frequências do sistema. À primeira vista isto pode parecer um disparate frente à conclusão que obtivemos no Capítulo IV segundo a qual o sistema real é totalmente amortecido. Isto entretanto não exclui as oscilações forçadas que podem ser induzidas experimentalmente sobre o sistema. Além do mais, o conhecimento das frequências e da matriz dinâmica nos permitirão o cálculo das constantes elásticas. Para isto apresentamos neste capítulo a derivação das expressões para as constantes elásticas pelo método das ondas longas desenvolvido por Born e adicionalmente deduzimos uma expressão para a energia vibracional do sistema. O primeiro resultado tem interesse para comparações com resultados experimentais, e o segundo nos permitirá estudar a transição de fase do Cristal de Wigner Blindado em função da temperatura. Enfim, este capítulo é o que fornece os subsídios necessários para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

O Capítulo VI foi reservado para um resumo dos resultados obtidos até o momento, bem como para tecer algumas considerações relativas a outros trabalhos relacionados com os nossos.

O Capítulo VII contém os apêndices necessários para que o texto seja autoconsistente, além de apresentar resumidamente as expressões mais importantes utilizadas na dinâmica de rede de sistemas monodispersos.

Em síntese, a tese que estamos apresentando é o resultante de um esforço investido na compreensão de um sistema até o presente praticamente desconhecido sob o ponto de vista da física.

Nesta atividade não nos foi dado o privilégio de tratá-lo dentro de um enfoque capaz de realçar o virtuosismo de alguma técnica pré-determinada. Foi necessário o desenvolvimento de cada aspecto e de cada propriedade dentro da sua técnica e da sua especialidade. Talvez em alguns pontos pecamos pela superficialidade, mas acreditamos que com isto fomos recompensados pela visão do sistema como um todo. Além do mais esperamos que os numerosos modelos que nos foram sugeridos durante esta investigação possam ser utilizados em outras áreas, como por exemplo, no estudo da matéria altamente condensada e parcialmente ionizada, nos processos de nucleação de mistelas em sistemas biológicos, na estabilidade de soluções coloidais, em modelos para o estudo de transições de fase e mesmo na geologia, onde são conhecidas estruturas silicosas que supostamente antes de solidificarem foram análogas aos sistemas de que estamos tratando.

CAPÍTULO II

O SISTEMA: OBSERVAÇÕES E INTERPRETAÇÕES

A. Introdução

O sistema cujo estudo é objeto desta tese consiste de suspensões aquosas de esferas de poliestireno. Antes de considerarmos as observações e interpretações dos fenômenos mais importantes, daremos uma descrição simplificada do sistema em apreço, a fim de que a leitura da parte subsequente do presente capítulo seja de mais fácil visualização e compreensão.

As esferas de poliestireno tem um diâmetro da ordem de $1000 \text{ \AA}$ e podem ser adquiridas comercialmente da Daw Chemical Company. Estas esferas são fornecidas em diversos tamanhos e são utilizadas em microscopia eletrônica onde servem como padrões de tamanho devido à baixa dispersão de seus diâmetros ($\approx 3\%$). As amostras são preparadas pela diluição em água até que as concentrações desejadas sejam atingidas. A fim de remover íons estranhos, adiciona-se uma resina trocadora de íons, o que, como veremos adiante, tem um papel importantíssimo na formação das estruturas ordenadas. O material da esfera contém radicais $-\text{HSO}_3$, os quais em contato com a água reagem conforme

Os radicais $-\text{SO}_3^-$ ficam ligados à esfera, enquanto os íons H^+ , sujeitos à força de atração das esferas e animados de energia cinética (calor) formam uma nuvem em torno das esferas. A formação da

dupla camada elétrica na interface entre líquido-esfera é que torna o comportamento das amostras extremamente sensível à presença de íons estranhos. Na Figura 1.1 apresentamos um esquema de uma amostra típica.

FIGURA 1.1 - Esquema de uma amostra típica de esferas de poliestireno em suspensão aquosa.

Uma vez visualizados os constituintes básicos do sistema, vamos relatar algumas experiências e interpretações significativas, em ordem cronológica. Iniciaremos pelos trabalhos di

retamente ligados ao estudo da transição ordem-desordem, em seguida veremos as transições existentes na fase ordenada (bcc, fcc) e finalmente nos deteremos em algumas características elásticas destes sistemas

B. Transição ordem-desordem

Em 1963, Luck, Klier e Wesslau¹, motivados pela existência de estruturas cristalinas apresentadas por certos tipos de vírus, por bolhas monodispersas de sabão, e por partículas silicosas, estudaram a cristalização de partículas macroscópicas mais simples com o objetivo de elucidar os princípios que levam à cristalização. Para seus estudos escolheram partículas monodispersas de latex, cujos diâmetros para uma mesma amostra variavam apenas alguns porcentos. Observaram amostras com frações volumétricas da ordem de 40% e demonstraram que a cor iridiscente que apresentam é devido à difração de Bragg da luz visível. As partículas de latex formavam camadas ordenadas na superfície do recipiente, bem como pequenas estruturas ordenadas, isto é, cristallites, que estavam dispersos na fase desordenada. Havia portanto uma coexistência das fases ordenadas e desordenadas. Eles concluíram que o ordenamento era devido a alguma força atrativa entre as partículas e que o parâmetro de rede da fase ordenada era determinado pelo diâmetro das partículas, as quais aparentemente tocavam uma das outras.

Em 1968, Vanderhoff, van den Hull, Tausk e Overbeek², utilizaram amostras purificadas pela adição de resina trocadora de íons. Observaram que após um período de 1 a 2 semanas, as par

tículas sedimentavam formando camadas ordenadas. Na parte superior permanecia uma fração desordenada. Observaram além disto que, quando a solução desionizada de latex era diluída, o espaçamento entre as partículas aumentava. Este fenômeno destruía a hipótese de Luck, Klier e Wesslau¹, segundo a qual o ordenamento era devido a um empacotamento das esferas. Para explicar o aumento da distância entre as partículas sob diluição, Vanderhoff et al. afirmaram que as partículas de latex estavam carregadas eletricamente. Na água deveriam existir íons de carga oposta à das esferas, o que criaria uma dupla camada elétrica que deveria ter papel fundamental no processo de ordenamento.

Em 1969, Hiltner e Krieger³, utilizando o mesmo processo de preparação de amostras de Vanderhoff et al.², foram capazes de observar o ordenamento para amostras de até com 1% de fração volumétrica o que corresponde a uma distância entre as partículas de até 4 diâmetros. Deixando as amostras descansarem suficientemente obtiveram ordenamentos que ocupavam todo o volume da suspensão. Sob diluição de amostras desionizadas, a distância entre as partículas aumentava enquanto a estrutura cristalina era mantida através de toda a solução. Quando adicionavam uma pequena quantidade de eletrólito para em seguida promover a diluição (mantendo a concentração de eletrólito constante), havia um aumento da distância entre as partículas até uma dada fração volumétrica. Continuando-se a diluição, a distância entre as partículas permanecia constante e começava a coexistir com a fase ordenada de cor iridiscente uma outra fase de cor branca leitosa característica do desordenamento. Este contraste de comportamento

entre suspensões contendo eletrólito e sem eletrólito é uma indicação segura de que a teoria da dupla camada elétrica é de fundamental importância para estes sistemas como veremos a seguir. As partículas de latex são carregadas devido a radicais intrínsecos e devido à adsorção superficial de íons. Além do mais, o latex original contém eletrólito suficiente para providenciar uma dupla camada elétrica capaz de blindar as cargas da esfera de latex. Esta blindagem é bastante efetiva, e a ação das forças entre as partículas fica limitada a uma fração do diâmetro das mesmas. Quando as suspensões são purificadas com resina trocadora de íons, o eletrólito livre e os íons adsorvidos pela superfície são removidos, enquanto que as cargas ligadas às esferas e seus contra íons permanecem. A concentração destes é relativamente baixa e a blindagem é menos efetiva para as forças de repulsão Coulombiana entre as partículas. A ação das forças se estende a distâncias bem maiores e existe uma repulsão apreciável mesmo quando as partículas estão afastadas por vários diâmetros. Este mecanismo explicaria a existência de ordenamento para amostras com fração volumétrica de apenas 1%, e também explica o comportamento de suspensões com pequena quantidade de eletrólito adicional.

Em 1973, Hachisu, Kobaiashi e Kose^{4,5,6} efetuaram experiências nas quais modificaram a estrutura da dupla camada elétrica de maneira sistemática, com a finalidade de analisar o papel por ela desempenhado na transição de fase. Eles prepararam amostras nas quais removeram a resina trocadora de íons por filtração e adicionaram pequenas frações de eletrólito KCl. Os cátions de K^+ neutralizam uma parte da carga negativa ligada à es-

fera e os anions de Cl^- neutralizam parte equivalente dos ions H^+ que estão em suspensão na água, modificando a estrutura da dupla camada elétrica original. Para uma dada fração volumétrica de esferas adicionaram quantidades crescentes de KCl obtendo amostras com as esferas totalmente na fase ordenada, outras contendo a fase ordenada coexistindo com a desordenada e finalmente, para amostras com quantidades de KCl mais ponderáveis, apenas a fase desordenada. Na Figura 1.2, apresentamos o aspecto de uma destas coleções de amostras. Este procedimento foi repetido para outras frações de amostras.

FIGURA 1.2 - Esquema de uma coleção de amostras contendo fração volumétrica de esferas de poliestireno fixa, e às quais se adicionou quantidades de KCl crescentes.

ções volumétricas de esferas o que permitiu elaborar o diagrama de fase da Figura 1.3. Neste diagrama existem três regiões bem definidas, ou seja, a região em que as esferas estão totalmente ordenadas, uma região na qual existe uma coexistência das fases e finalmente uma região totalmente desordenada. A região de coexistência é a mais intrigante, mas Kobaiashi et al., colhendo

FIGURA 1.3 - Diagrama de fase de esferas de poliestireno de diâmetro de $1700 \text{ \AA}$ contendo KCl dissolvido na água.

amostras com um tubo capilar, puderam verificar que nas amostras em que as duas fases coexistem, a fração volumétrica de esferas que estão na fase ordenada é mais alta do que aquela na fase desordenada. Assumindo que a concentração de KCl na água é a mesma

nas duas fases (ordenada e desordenada), e ainda, de que a separação das duas fases não era completa (isto é, a fase ordenada podendo conter pequena quantidade de fase desordenada e vice-versa), puderam com relativa segurança estabelecer uma importante conclusão. A fração volumétrica correspondente a um dos pontos da região de coexistência é aquela obtida pela interação de uma linha vertical com os contornos da região de coexistência. Isto significa que a relação entre os estados ordenado e desordenado é a mesma que entre as fases líquida e vapor num sistema binário em equilíbrio.

Com estes dados experimentais puderam visualizar a natureza da separação de fase:

- i) as forças de van der Waals são inefetivas como mecanismos para a transição pois é sabido que a existência de um segundo mínimo na curva do potencial de interação total é mais fundo para concentrações de eletrólito mais elevado e se torna mais raso para concentrações mais baixas⁷. Portanto, se a separação de fase fosse causada pelo segundo mínimo, a dissolução do estado ordenado deveria se verificar quando a concentração do eletrólito é reduzido para dada fração volumétrica. Entretanto, analisando-se a Figura 1.3, observa-se exatamente o oposto.
- ii) a repulsão elétrica devido às esferas blindadas pelos nuvens iônicos não é capaz de produzir posições de equilíbrio estável, donde concluíram que neste modelo não existe nenhum agente capaz de fornecer a necessária força de atração.

Baseados nestas conclusões Hachiso et al. concluíram

que o único mecanismo capaz de produzir um ordenamento nas esferas seria uma transição do tipo Kirkwood-Alder⁸. Kirkwood e Alder mostraram mediante experimentos em computador que esferas duras, devido a um efeito puramente estatístico, mesmo na inexistência de qualquer força atrativa, separam numa fase ordenada (empacotamento) e uma fase desordenada. Além do mais, demonstraram que este efeito ocorre para frações volumétricas compreendidas entre 0.50 e 0.55.

Este seria o mecanismo que explica a transição de fase. As partículas de poliestireno estão envolvidas por uma dupla camada elétrica e se comportam como partículas com um volume apreciavelmente maior, e a fração volumétrica de esferas deveria então ser descrita em função de um certo volume efetivo. Desta maneira, pode-se explicar o diagrama da Figura 1.3 de maneira quantitativa. Para baixas concentrações de KCl, o volume efetivo das esferas é maior do que o volume real das mesmas, devido à expansão da nuvem iônica que a envolve. Para altas concentrações de KCl o volume efetivo se aproxima do volume real. Extrapolando-se a curva inferior do diagrama da Figura 1.3 para altas concentrações de KCl, observa-se que a fração volumétrica crítica para a transição de fase se situa em torno de 0.5, justificando portanto as conclusões de Kobayashi et al.

Estas observações foram efetuadas para frações volumétricas de até 0.05, entretanto, como veremos a seguir, a fase ordenada é observada para frações de até 0.003 e o mecanismo de Kirkwood-Alder não é mais tão aparente para esta situação.

Em 1976, Marcelja, Mitchell e Ninahm⁹ preparam amos-

tras desionizadas de baixíssima concentração e modelaram a distribuição de cargas em torno das esferas de forma a excluir a possibilidade de definir um diâmetro efetivo. Na Figura 1.4, mostramos a distribuição que obtiveram mediante adição de pequenas quantidades de KCl. R é a distância entre duas esferas e r é a distância a partir do centro da esfera base. As linhas verticais indicam o diâmetro das diversas amostras consideradas. Observamos

FIGURA 1.4 - Perfil da distribuição de carga em torno de esferas de Latex. As linhas verticais indicam a superfície das esferas.

que entre as esferas existe uma região com densidade de carga uniforme, o que segundo eles impossibilitaria a definição de um raio efetivo para as esferas de forma que se possa atribuir a separação das fases a um

mecanismo do tipo de Kirkwood e Alder. Nestas experiências, a cristalização das esferas é de certa forma análoga ao cristal de Wigner, onde ao invés de elétrons mergulhados num fundo positivo uniforme, temos unidades formadas pelas esferas de latex envolvidas por determinada distribuição de carga, também de certa forma mergulhadas numa distribuição de cargas uniforme. Aparentemente o mecanismo para a separação de fase pode ser explicado exclusivamente em função das forças de repulsão.

Em 1976, Williams, Crandall e Wojtowicz¹⁰ acrescentaram outra evidência para o papel fundamental desempenhado pelas forças repulsivas no que tange à transição de fase ordenada-desordenada. Eles mediram a temperatura de fusão da fase cristalina para concentrações da ordem de $\leq 1\%$ e verificaram que a mesma aumenta com a concentração de partículas, como está evidenciado na Figura 1.5

FIGURA 1.5 - Temperatura de fusão (T_f) em função da concentração de partículas. As barras verticais indicam o intervalo de temperatura no qual se verifica a fusão.

Os dados experimentais mostrados pelas barras na Figura 1.5, foram interpretadas a partir de um modelo extremamente simples. A temperatura de fusão foi determinada a partir da condição da diferença da energia livre, ΔF , ser igual a zero entre as duas fases. Isto implica em:

$$T_f = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (2.2)$$

onde T_f é a temperatura de fusão, ΔH o calor de fusão e ΔS a variação de entropia entre as fases. A dependência de ΔH e de ΔS da concentração foi obtida da seguinte maneira.

A entropia do sistema ordenado em uma estrutura cristalina é muito pequena, sendo colocada igual a zero. A entropia do sistema desordenado é estimado a partir da distribuição de N esferas (cada uma tendo volume v) entre um número V/v de células discretas, (também tendo volume v):

$$S_{\text{desord}} = k \ln \frac{\left(\frac{V}{v}\right)!}{N! \left(\frac{V}{v} - N\right)!} \quad (2.3)$$

onde V é o volume da suspensão e k é a constante de Boltzmann. Utilizando a aproximação de Stirling, a variação de entropia pode ser expressa por

$$\Delta S = Nk \left[f^{-1} \ln f^{-1} - (f^{-1} - 1) \ln (f^{-1} - 1) \right] \quad (2.4)$$

onde $f = Nv/V$ é a fração de volume ocupada pelas N esferas.

O calor fusão ΔH é calculado exclusivamente a partir da diferença do potencial de interação entre as partículas nas

duas fases. As outras interações como, a atração de van der Waals, as interações repulsivas entre os íons positivos que formam a dupla camada em torno das esferas e a força atrativa existente entre as esferas e a nuvem são consideradas a mesma, quer na fase ordenada, quer na fase desordenada. Sob estas hipóteses, a energia devido à repulsão entre as esferas carregadas quando na fase ordenada pode ser aproximada por:

$$H_{\text{ord}} = \frac{K}{R} \exp(-\lambda R) \quad , \quad (2.5)$$

onde R é a distância entre os vizinhos mais próximos, λ é o inverso do comprimento de blindagem de Debye e K é uma constante. A energia de fase desordenada é aproximada de maneira similar:

$$H_{\text{desord}} = \frac{K'}{R_m} \exp(-\lambda R_m) \quad , \quad (2.6)$$

onde R_m é uma distância média entre vizinhos mais próximos, e K' é uma constante diferente de K . Ambas as energias dadas por (2.5) e (2.6) podem ser expressas em função da concentração de esferas pois $R \propto f^{-1/3}$, $R_m \propto f^{-1/3}$ e $\lambda \propto f^{1/2}$ conforme a teoria de Debye-Hückel. Portanto,

$$H_{\text{ord}} = C f^{1/3} \exp(-A f^{1/6}) \quad , \quad (2.7)$$

e

$$H_{\text{desord}} = C' f^{1/3} \exp(-A' f^{1/6}) \quad . \quad (2.8)$$

C , C' , A e A' são constantes e a dependência de λ da temperatura é desprezada. Assumindo A e A' como iguais obtemos para o calor de fusão

$$\Delta H = \Delta C f^{1/3} \exp(-Af^{1/6}) \quad , \quad (2.9)$$

onde $\Delta C = C' - C$ é suposto positivo. Combinando (2.4) e (2.9), obtemos a dependência da temperatura de fusão em relação à concentração:

$$T_f = \frac{\Delta C}{Nk} \frac{f^{1/3} \exp(-Af^{1/6})}{f^{-1} \ln f^{-1} - (f^{-1} - 1) \ln(f^{-1} - 1)} \quad . \quad (2.10)$$

Para obter a curva sólida da Figura 1.5, os valores de $\Delta C/Nk$ e de A foram ajustados respectivamente para $1.6 \times 10^5 K$ e 6.0 .

Este modelo, extremamente elementar, prova de maneira bastante satisfatória que o fator preponderante responsável pela transição de fase é dado pela interação entre as esferas carregadas, expressa pelas equações (2.7) ou (2.8), isto é, forças Coulombianas blindadas.

Deste modelo pode-se ainda calcular o calor de fusão. Da equação (2.9), utilizando para as constantes os valores obtidos pelo ajustamento da curva, obtêm-se para ΔH valores que variam entre 4.8 e 4.0 kcal/mol para valores de N/V que vão de 0.2×10^{13} a $3.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ respectivamente. Estes valores utilizaremos mais adiante, quando considerarmos as propriedades elásticas do sistema.

C. Estruturas na fase ordenada

Em 1963, Luck, Klier e Wesslau¹ além de interpretarem a cor iridiscente como resultantes principalmente da reflexão de Bragg da luz visível, foram capazes de determinarem a estru-

tura apresentada pelas emulsões de esferas de latex. Para amostras preparadas com esferas de diâmetros de $700 \text{ \AA}$ a $10000 \text{ \AA}$ concluíram, a partir dos espectros de reflexão, que a estrutura apresentada é hexagonal. Como trabalharam com concentrações da ordem de 40% de fração volumétrica foi imediata sua conclusão de que o ordenamento era puramente devido ao empacotamento das esferas.

Em 1974, Williams e Crandall¹¹ determinaram a estrutura cristalina de suspensões aquosas de esferas de poliestireno utilizando espalhamento de Bragg de luz de laser. Devido às baixas concentrações de esferas e o grande espaçamento entre as partículas $\approx 10000 \text{ \AA}$, utilizaram luz visível e obtiveram a seguinte tabela:

TABELA 1

Constante de rede (microns) em função da densidade de esferas $N(\text{cm}^{-3})$. a_o é o parâmetro de rede para uma estrutura bcc, calculada a partir da densidade de esferas mediante a relação $a_o = (2/N)^{1/3}$. a_b é o parâmetro de rede medido para a estrutura bcc. a_f é o parâmetro de rede para a estrutura fcc.

N	a_o	a_b	a_f
2	0.46	0.54 ± 0.05	0.55 ± 0.06
1	0.58	0.56 ± 0.06	0.68 ± 0.07
6.7	0.67	0.61 ± 0.06	-
5	0.74	0.70 ± 0.08	-
2	1.00	0.77 ± 0.88	-

Para concentrações mais elevadas obtiveram pontos de espalhamento Bragg dos quais alguns se ajustavam à estrutura bcc e outras a fcc indicando a coexistência de ambas as fases. Nas concentrações em que trabalharam nenhuma coleção de pontos se ajustou à estrutura hcp.

Em 1979, Uso e Souza^{12,13} aperfeiçoaram as medidas de Williams e Crandall, efetuando as medidas do parâmetro de rede de esferas de poliestireno em suspensão aquosa pelo método de Debye-Scherrer utilizando luz de vários comprimentos de onda de um laser de Argônio. Utilizaram amostras preparadas com esferas de vários tamanhos e em suas medidas determinaram a estrutura cristalina para várias concentrações. Ao contrário de Williams e Crandall não detectaram concentrações para as quais as fases bcc e fcc coexistem. Além do mais observaram que o parâmetro de rede dos cristalites é menor em aproximadamente 12% do que seria no caso em que a cristalização ocorresse em todo o volume disponível da água. Isto significa que durante a cristalização as esferas se encontram a distâncias sensivelmente menores umas das outras do que na fase ordenada, ou seja, uma fase desordenada com concentração mais baixa está em equilíbrio com uma fase cristalizada que apresenta densidade de esferas mais elevadas. Efetuando observações microscópicas em amostras preparadas em recipientes com diâmetros maiores, visualizaram a rotação de cristalites independentemente da rotação do recipiente. Puderam visualizar claramente a presença de suspensão transparente entre a parede do recipiente e os cristalites.

D. Propriedades elásticas

Em 1977, Crandall e Williams¹⁴ observaram o efeito do campo gravitacional que atua numa coluna vertical de vários centímetros de altura formado por uma amostra de esferas de poliestireno em suspensão aquosa, cristalizada. A deformação elástica pode ser observada através do efeito sobre o parâmetro de rede, o qual no fundo do recipiente é comprimido pelo peso próprio do cristal formado pelas esferas de poliestireno de densidade 1.05. Os resultados estão evidenciados na Figura 1.6, onde para efeito de comparação, também está representado o módulo elástico de um gás ideal.

FIGURA 1.6 - Módulo de Young E em função da concentração de esferas de poliestireno de 1000 Å de diâmetro em suspensão aquosa. A linha sólida mostra E_g , o módulo elástico para um gás ideal.

A fim de obter uma percepção do sistema que estamos considerando, podemos efetuar uma comparação com metais. É sabido que existe uma relação entre a tensão correspondente ao limite de elasticidade de um sólido e seu calor de fusão¹⁵. Para uma série de metais esta tensão é proporcional ao calor de fusão por centímetro cúbico, sendo portanto proporcional ao calor molar de fusão multiplicado pelo número de átomos existentes num centímetro cúbico de material. Entretanto, como vimos, conhecemos o módulo elástico e não a tensão do correspondente ao limite de elasticidade. Vamos assumir para esta análise qualitativa de que a proporcionalidade se mantém. Das propriedades da fusão de cristais de esferas de poliestireno, analisadas no final do parágrafo B deste Capítulo, pode-se obter o calor de fusão, o qual está em torno de 4 kcal/mol, comparável ao calor de fusão de muitos metais. A grande diferença existente entre os dois sistemas está no número de partículas por centímetro cúbico, N . Para metais N é da ordem de 10^{23} , enquanto que para as amostras de cristais de poliestireno N é da ordem de 10^{12} . Uma vez que os calores de fusão são da mesma ordem de grandeza, fica evidente que o módulo de Young E para as esferas de poliestireno é proporcional ao E dos metais, sendo a constante de proporcionalidade determinada pela densidade de partícula. Para um metal duro E é da ordem de 10^{12} diners/cm² e para cristal de poliestireno deve ser menor por um fator $10^{12}/10^{23}$, isto é, da ordem de grandeza de 10 dinas/cm³, o que é da ordem de grandeza dos valores obtidos na Figura 1.6.

CAPÍTULO III

ANÁLISE DO SISTEMA: NATUREZA DA INTERAÇÃO

A. Introdução

Conforme descrevemos no capítulo anterior, uma das propriedades mais interessantes dos sistemas formados por esferas de poliestireno em suspensão aquosa é a de apresentarem, sob determinadas condições, estruturas ordenadas, isto é, cristalinas. Muitas das características destes sistemas (ponto de fusão, módulo de elasticidade, etc.) podem ser explicadas satisfatoriamente ao se assumir entre as partículas uma interação coulombiana blindada (equações (2.7) e (2.8)), o que entretanto apenas explica algumas propriedades destes sistemas. Uma indagação permanece no que tange à estabilidade das estruturas cristalinas. Conforme foi visto, para amostras preparadas com elevada fração volumétrica de sólido, a cristalização pode ser compreendida como uma consequência de empacotamento de esferas duras¹. Para amostras ligeiramente diluídas, como uma transição de fase do tipo Kirkwood-Alder, para a qual é necessário definir um diâmetro efetivo para as esferas⁴. Para frações volumétricas inferiores a 0.005, Marcelja et al⁶ demonstraram que estes mecanismos não são mais satisfatórios visto eles não acharem uma maneira para definir um diâmetro efetivo de maneira consistente. Por isto, invocaram para explicar a ocorrência do ordenamento, mecanismos semelhantes aos que determinam a estabilidade do sistema conceitual conhecido por Cristal de Wigner, o qual vamos descrever resumidamente a seguir.

Conceitualmente o cristal de Wigner consiste em um sistema de muitos corpos formado por partículas pontuais carregadas que se movem sobre um fundo rígido e uniforme, com carga elétrica contrária à das partículas. A densidade de carga deste fundo é tal que assegura neutralidade elétrica. Este modelo foi utilizado por Wigner como uma aproximação para estudar os efeitos da interação entre os elétrons, nos níveis de energia dos elétrons em metais¹⁷. Os trabalhos de Wigner foram continuados por vários outros autores^{18, 19, 20}, e que, estudando este sistema a temperatura de zero grau absoluto, concordam na existência de alguma densidade crítica abaixo da qual o sistema adota uma estrutura cristalina. Os argumentos para a formação de uma rede cristalina e as condições sob as quais isto deve ocorrer pode ser compreendido qualitativamente. Para altas densidades existe uma superfície de Fermi bem definida. À proporção que a densidade é diminuída o sistema se torna instável pois a uma densidade suficientemente baixa a energia potencial por elétron, proporcional a $\approx 1/r_s$, onde r_s é a distância média entre as partículas, passa a dominar a energia cinética de Fermi. Esta energia é proporcional a $1/r_s^2$ o que assegura sua preponderância a baixas densidades. Portanto, um estado com uma superfície esférica de Fermi bem definida, torna-se instável em relação a um estado onde ocorre a localização das partículas (elétrons), ocorrendo uma transição metal-não metal. Infelizmente os resultados obtidos para a densidade crítica pelas diversas teorias desenvolvidas não concordam, e o valor de r_s oscila entre 6, 20, 100 e mesmo 200^{19, 20}. É do nosso parecer que é a falta de concordân-

cia entre as diversas teorias se localiza na elaboração dos modelos empregados para estes sistemas hipotéticos.

Outro problema que surge para o cristal de Wigner é o de estabelecer de uma maneira clara e objetiva as forças que atuam sobre as partículas. A repulsão coulombiana partícula-partícula é de fácil compreensão. Entretanto, para que exista uma estrutura cristalina estável é necessária a existência de uma força atrativa (pois forças repulsivas não fornecem configurações estáveis) entre as partículas negativas e o fundo homogêneo positivo. A maneira tradicional para introduzir esta força é apresentada por Carr¹⁹ a qual infelizmente é pouco convincente sob o ponto de vista físico. Ele considera em torno da partícula uma nuvem homogênea esférica centrada na posição de equilíbrio da partícula de raio muito grande, de forma que quando a mesma é afastada do equilíbrio, a nuvem permanece inalterada criando por efeito de assimetria uma força retorativa. Este problema será esclarecido no Capítulo IV onde estudamos as características estáticas de um sistema análogo.

Retornando ao problema das esferas, verificamos que a analogia feita por Marcelja et al⁹ com o cristal de Wigner não satisfaz por diversas razões:

- i) as esferas de poliestireno em suspensão aquosa tem dimensões macroscópicas;
- ii) a nuvem de íons positivos que envolvem as esferas não é homogênea e nem uniforme;
- iii) a cristalização do cristal de Wigner se verifica devido à passagem do sistema de um estado quântico (gás de Fermi

degenerado) para um sistema clássico (elétrons localizados); as esferas não apresentam neste aspecto nenhum comportamento quântico.

Frente a estas considerações, passamos a analisar os agentes físicos relevantes que atuam nos sistemas formados por esferas de poliestireno em suspensão aquosa. Uma vez compreendidas estas características discutiremos o mecanismo capaz de gerar o ordenamento que se verifica nestes sistemas.

B. Características

Nossa análise se inicia pela consideração dos fatores que nos parecem relevantes, nos sistemas formados por suspensões aquosas de esferas de poliestireno.

1. Caracterização das esferas. Estrutura da água nas suspensões

Van den Hull e Vanderhoff²¹ mediram as cargas superficiais ligadas à superfície das esferas de poliestireno, obtendo valores que oscilam de $0.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ até $1.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dependendo do diâmetro e do processo de preparação empregado. O conhecimento das cargas superficiais é fundamental, pois, dependendo da intensidade do campo elétrico na superfície da esfera, pode-se ter alterações substanciais nas características dielétricas da água. Na Tabela 3.1, apresentamos as dimensões, cargas e campo elétrico na vizinhança de dois tipos de esferas, utilizadas no trabalho de Souza e Udo¹³ e para as quais efetuaremos comparações com nossos resultados teóricos.

TABELA 3.1

Diâmetro, Densidade de Carga superficial e Campo elétrico na vizinhança de dois tipos de esferas.

Diâmetro (Å)	Densidade de carga		Campo elétrico $E = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \left(\frac{\text{volt}}{\text{cm}} \right)$
	$\sigma \left(\frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2} \right)$	$Q \left(\frac{\text{elétrons}}{\text{esfera}} \right)$	
910	4.7	6054	53×10^6
1090	2.1	4898	24×10^6

Conforme observamos, as intensidades dos campos elétricos junto à superfície das esferas pode ser da ordem de grandeza preditos por Booth²², para os quais a água sofre efeito de saturação. No parágrafo que segue iremos analisar detalhadamente o valor da constante dielétrica em função da intensidade do campo elétrico. Para isto é necessário inicialmente descrever a estrutura da água para podermos elaborar um modelo adequado para a relação entre a constante dielétrica e a intensidade do campo elétrico.

Na fase gasosa as moléculas de água não são lineares, apresentando um ângulo entre os átomos de hidrogênio e de oxigênio da ordem de 105° (Veja Figura 3.1.a). Nesta fase o átomo de oxigênio apresenta 6 elétrons na 2a. camada (2s2p). Quando este átomo de oxigênio se associa com os átomos de hidrogênio a distinção entre elétrons s e p deixa de existir, distribuindo-se

FIGURA 3.1 - Esquema de uma molécula de água.

de forma que quatro pares de elétrons assumem quatro direções e quivalentes no espaço. Estes orbitais estão arranjados mais ou menos nas direções que unem o átomo de oxigênio aos cantos de um tetraedro imaginário. Os oito elétrons formam estados sp^3 híbridos, onde dois orbitais são utilizados para formar a ligação O-H, permanecendo os outros dois livres. Estes, devido à repulsão mútua dos pares eletrônicos fazem com que o ângulo H-O-H não seja exatamente igual ao ângulo do tetraedro ($109^{\circ}28''$), mas um pouco menor. Esta forma não linear da molécula da água é que lhe confere um momento de dipolo elétrico permanente, que na fase gasosa é 1.9×10^{-18} csu.cm. Outra consequência interessante apresentada pela água é a possibilidade da ligação eletrostática-

ca entre os dois orbitais livres com dois outros átomos de hidrogênio, o que acontece no caso de um cristal de gelo, onde cada átomo de oxigênio é rodeado tetraedralmente por quatro átomos de oxigênio.

Na estrutura do gelo temos que entre cada dois átomos de oxigênio está localizado um átomo de hidrogênio formando uma ligação de hidrogênio. Estes não estão localizadas exatamente à meia distância entre os oxigênios, mas aproximadamente a $1 \text{ \AA}$ do oxigênio com o qual formam a molécula de água, conforme está esquematizado na Figura 3.1.b, onde representamos um dos tetraedros que estabelecem a estrutura do gelo. O gelo tem como um todo uma estrutura hexagonal (distorcida) para os diversos átomos de oxigênio. Quando a água está no estado líquido, Bernal e Fowler²³ verificaram que a estrutura do gelo se mantém de certa forma, isto é, permanece uma estrutura ordenada a curta distância, com basicamente as mesmas ligações tetraedrais, a qual entretanto não se mantém para distâncias maiores conforme mostramos na Figura 3.2.

$\text{O} \cdots \text{H}$ ligação de hidrogênio

FIGURA 3.2 - Esquema da estrutura da água na fase líquida.

No estado líquido esta estrutura semi-cristalina se distribui em domínios de tamanhos variáveis onde grupos de moléculas constantemente estão se associando e dissociando, num comportamento dinâmico onde competem as atrações para formarem ligações de hidrogênio e as forças dissociativas geradas pela energia térmica.

Apreciada a estrutura da água líquida, vejamos o que sucede quando introduzimos uma esfera de poliestireno. Estas esferas conforme já mencionamos possuem radicais -HSO_3 e que em contato com a água se dissociam conforme a reação (2.1). Sobre a superfície da esfera ficam radicais negativos, -SO_3^- , ligados, e os cátions H^+ se distribuem em torno da esfera sob a ação das forças eletrostáticas e as de origem térmica. É de se esperar que as moléculas de água, devido ao seu momento de dipolo elétrico intrínseco, irão se orientar na vizinhança das esferas carregadas negativamente formando camadas primárias totalmente orientadas e camadas parcialmente orientadas conforme ilustramos na Figura 3.3.a. A orientação se torna cada vez mais fraca à proporção que as moléculas de água estão mais afastadas da superfície, devido ao enfraquecimento do campo ocasionado pela distância e pela blindagem das moléculas de água mais próximas da superfície. No item 2 do presente parágrafo, levaremos em conta este efeito através da determinação da constante elétrica da água em função da intensidade do campo elétrico, o que pode ser fundamental para a avaliação das forças repulsivas entre as esferas.

No caso dos íons de hidrogênio a situação é um pouco mais complexa, uma vez que seus tamanhos são muito menores do

FIGURA 3.3 - Estrutura da água na vizinhança de uma esfera de poliestireno.

que o das moléculas de água. Isto dificulta seu tratamento sob um ponto de vista macroscópico como por exemplo através de correções na constante elétrica. Aliás, seu número é da ordem de 10^{20} vezes menor do que o das moléculas da água, o que nos permite desprezã-los no que tange à constante dielétrica. Entretanto, é de importância o seu tamanho efetivo quando no meio aquoso, pois isto provocará correções substanciais na sua distribuição em torno da esfera de poliestireno o que iremos analisar detalhadamente no item 3 do presente parágrafo. Para poder concluir sobre o tamanho efetivo do H^+ quando presente na água, é necessário con-

siderar sua associação com as moléculas de H_2O microscopicamente. Segundo os trabalhos de Conway et al.²⁴, o íon H^+ quando em solução aquosa forma o hidrogênio (H_3O^+), o qual por sua vez está rodeado por quatro moléculas de água conforme a estrutura tetraédrica esboçada na Figura 3.4.

FIGURA 3.4 - Ion de H_3O^+ e moléculas de águas mais próximas.

Nesta Figura o H_3O^+ está ligado através de três ligações de hidrogênio ao resto da estrutura da água, cujas moléculas identificamos com os índices 1,2,3 e 4. Os três hidrogênios que compõe o íon H_3O^+ indicamos por a,b e c. Conforme observamos, a estrutura tetraédrica da água é mantida e pode-se mesmo admitir que para concentrações de H^+ muito elevadas, ainda existem ligações em excesso, possíveis de serem ocupadas por H^+ adicio-

nais. Isto nos permite aferir para cada íon H_3O^+ um tamanho efetivo de aproximadamente $1 \text{ \AA}$ (veja Figura 3.1), o qual estabelece um limite superior para a concentração possível de H^+ na vizinhança de uma esfera de poliestireno. Além do mais, podemos assumir com relativa segurança, de que a estrutura tetraédrica da água não é prejudicada de maneira drástica pela presença dos íons H^+ , o que nos será de importância no item 2 do presente parágrafo, quando calcularemos a constante dielétrica da água.

2. Constante dielétrica da água

A primeira tentativa para estabelecer uma teoria para a constante dielétrica de líquidos polares quando sob a ação de campos elétricos intensos foi efetuada por Debye²⁵. Ele salientou que em eletrólitos, devido ao pequeno tamanho das partículas iônicas, haveria na vizinhança dos mesmos campos elétricos de alta intensidade. Sob estas altas intensidades previu que a água passa à saturação de forma que sua constante dielétrica efetiva passaria a um valor inferior ao normal. Para estimar este efeito, Debye substituiu o campo aplicado $\vec{E}$ na fórmula de Langevin pelo campo de Lorentz, isto é, por $\vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P}$, onde $\vec{P}$ é a polarização. É sabido atualmente, de que este procedimento é incorreto uma vez que o mesmo não assume o campo no centro da esfera de Lorentz devido à sua própria polarização. Além do mais os dados experimentais para líquidos polares não concordam com as predições desta teoria. Mais recentemente, Onsager²⁶ formulou uma teoria bem mais aprimorada. Ele adotou num modelo pelo qual obtém resultados para líquidos polares fortes, tal como a

água, que são satisfatórios para campos elétricos de grande intensidade mas que são por demais baixos para campos nulos (veja Figura 3.6). Mais tarde, Kirkwood²⁷ elaborou uma análise mais generalizada a partir da qual, conhecendo o momento de dipolo elétrico da água no vácuo, lhe foi possível obter um valor satisfatório para a constante dielétrica para os casos em que a intensidade do campo é baixa. No presente caso, necessitamos uma expressão que forneça os valores corretos para a constante elétrica para todas as intensidades do campo. Isto é, necessitamos uma expressão que forneça os resultados de Onsager para campos intensos e os resultados de Kirkwood para campos fracos. Para alcançar este objetivo efetuamos uma generalização das teorias de Kirkwood e de Onsager, seguindo em princípio o procedimento adotado por Booth²⁸.

Para um material dielétrico isotrópico e homogêneo o vetor deslocamento elétrico D está associado com o campo elétrico pela relação

$$D = \epsilon E \quad (3.1)$$

D também pode ser expresso através do vetor polarização elétrico P mediante

$$D = \epsilon + 4\pi P \quad (3.2)$$

donde, comparando (3.1) e (3.2) obtemos para a constante dielétrica o valor de

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi P}{\epsilon} \quad (3.3)$$

ou

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi M}{VE} \quad (3.4)$$

onde M é o momento elétrico do material por volume V .

Da constante dielétrica ϵ podemos separar as contribuições devido aos deslocamentos elásticos dos elétrons tratando-os como um efeito macroscópico traduzido pelo índice de refração ótico. As outras contribuições, como os deslocamentos dos núcleos, deixam de existir para as frequências óticas devido ao seu elevado momento de inércia.

Designando por M_{el} o momento elétrico devido aos deslocamentos eletrônicos sob a ação de um campo E , e supondo-se os núcleos atômicos (e consequentemente o dipolo elétrico intrínseco das moléculas da água) como rígidas, podemos escrever diretamente a partir da equação (3.4)

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi}{VE} M_{el} \quad , \quad (3.5)$$

visto que de acordo com as leis de Maxwell a constante dielétrica para altas frequências é igual ao quadrado do índice de refração n .

Designando por $\langle M_{or} \rangle$, o momento elétrico médio de um volume V devido à orientação dos dipolos permanentes associados às moléculas da água induzida pela ação de um campo externo E , teremos que

$$M = M_{el} + \langle M_{or} \rangle \quad , \quad (3.6)$$

donde (3.4) fica

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi}{VE} (M_{el} + \langle M_{or} \rangle) \quad (3.7)$$

Substituindo o valor de M_{el} obtido de (3.5) em (3.7) teremos

$$\epsilon = n^2 + \frac{4\pi}{VE} \langle M_{or} \rangle \quad (3.8)$$

Portanto, ao invés de calcular a polarização eletrônica, introduzimo-la através da equação (3.8) como sendo uma quantidade empírica, subentendendo que n é o índice de refração ótico. $\langle M_{or} \rangle$ refere-se ao alinhamento médio dos dipolos intrínsecos associados às moléculas de água.

Para calcular $\langle M_{or} \rangle$ procedemos da seguinte maneira. Assumimos que a água é um meio homogêneo e isotrópico, e separamos da mesma um volume V que é suficientemente grande para ter as mesmas propriedades dielétricas da água como um todo. A superfície desta região esférica não necessita ser exatamente redonda, podendo haver desvios da ordem das grandezas moleculares, e a superfície que consideramos deverá ser de forma a não seccionar as moléculas. Estas considerações não tem influência no campo quando as distâncias são grandes em relação às dimensões atômicas. Para calcular o momento elétrico $\langle M_{or} \rangle$, iremos calcular a projeção do momento elétrico médio da esfera com volume V na direção do campo aplicado E . Para esta finalidade, todas as partículas dentro da esfera serão tratadas segundo as regras da mecânica estatística clássica. A parte fora da esfera, será descrita pela constante dielétrica macroscópica ϵ . A principal diferença do presente tratamento do trabalho de Onsager consiste no fato de levarmos em conta um maior número de moléculas ao invés de ape-

nas uma, o que será evidenciado quando elaborarmos um modelo para tratar os dipolos contidos dentro da região esférica. Além do mais, o presente tratamento não requer a consideração de um campo de reação conforme Onsager, pois a interação da molécula com o contínuo será tratada microscópicamente como veremos mais adiante.

O campo local que atua dentro da cavidade de volume V e que não contém dipolos é dado por (veja APÊNDICE A):

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + n^2} \vec{E} \quad . \quad (3.9)$$

A expressão (3.9) apenas é válida se ϵ é rigorosamente constante. Nós estamos interessados para o caso em que ϵ é uma função do campo $\vec{E}$. Quando $\epsilon \gg n^2$, o que é válido para a água sob campos elétricos de intensidade comum, podemos escrever

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \frac{3}{2} \vec{E} \quad , \quad (3.10)$$

onde o valor de ϵ exato não está envolvido. É razoável portanto supor (3.10) correto mesmo quando ϵ é uma função da intensidade do campo, desde que $\epsilon \gg n^2$ sempre. Naturalmente, à proporção que E aumenta, ϵ irá diminuir devido ao efeito da saturação, e consequentemente a aproximação de (3.10) se torna cada vez pior à proporção que E se torna cada vez maior. Infelizmente não existe uma maneira simples para determinar os campos na cavidade quando ϵ é variável. O único método possível, parece ser determinar ϵ a partir de (3.10) e então, a partir do resultado obter uma expressão mais correta para $\vec{E}_{\text{loc}}$ do que o valor dado por (3.10).

Estamos agora em condições de calcular a componente média $\langle M_{or} \rangle$, que é igual a

$$\langle M_{or} \rangle = \frac{N}{V} \langle \mu \rangle \quad (3.11)$$

onde $\langle \mu \rangle$ é o momento de dipolo elétrico na direção do campo $\vec{E}$ de qualquer uma das moléculas constituintes do líquido polar, por exemplo a molécula "i". N é o número de moléculas contidas no volume V e $\langle \mu_i \rangle$ é dado por

$$\langle \mu_i \rangle = \frac{\int \dots \int_N (\vec{\mu}_i \cdot \vec{e}) \exp \left\{ - \left[U_N - (\vec{M} \cdot \vec{E}_{loc}) \right] / kT \right\} dx_1 \dots dx_N}{\int \dots \int_N \exp \left\{ - \left[U_N - (\vec{M} \cdot \vec{E}_{loc}) \right] / kT \right\} dx_1 \dots dx_N} \quad (3.12)$$

onde $\vec{e}$ é um vetor unitário na direção de $\vec{E}$, N é o número total de dipolos no volume V, U_N é o potencial das forças intramoleculares devido a todo o conjunto de moléculas no volume V e $\vec{M}$ é o momento de dipolo elétrico total dado por

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \quad (3.13)$$

As interações são sobre todos os deslocamentos permitidos às moléculas e que no caso da água serão as rotações, o que veremos quando tratarmos de um modelo específico. O conjunto de coordenadas $(x_1, x_2, \dots, x_N)$ será abreviado por x. Expandindo as exponenciais em (3.12) obtemos:

$$\langle \mu_i \rangle = \frac{\int \dots \int_N (\vec{\mu}_i \cdot \vec{e}) \exp \left[-U_N/kT \right] \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{3}{2} \frac{E}{kT} \right)^n \frac{1}{n!} (\vec{M} \cdot \vec{e})^n dx}{\int \dots \int_N \exp \left[-U_N/kT \right] \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{3}{2} \frac{E}{kT} \right)^n \frac{1}{n!} (\vec{M} \cdot \vec{e})^n dx} \quad (3.14)$$

ou, tirando da integral os termos independentes das coordenadas x , obtemos

$$\langle \mu_i \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{3E}{2kT} \right)^n \frac{1}{n!} \int \dots \int_N (\vec{\mu}_i \cdot \vec{e}) (\vec{M} \cdot \vec{e})^n e^{-U_N/kT} dx}{\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{3E}{2kT} \right)^n \frac{1}{n!} \int \dots \int_N e^{-U_N/kT} (\vec{M} \cdot \vec{e})^n dx} \quad (3.15)$$

A fim de condensar a notação vamos definir a integral

$$I(x; f) = \int \dots \int_N f \exp(-U_N/kT) dx, \quad (3.16)$$

o que nos permite escrever a integral no denominador de (3.16) como

$$I(x; (\vec{M} \cdot \vec{e})^n) = 2\pi \int_0^\pi (Me)^n \cos^n \theta \sin \theta d\theta = -(Me)^n \pi \left[\frac{(-1)^{n+1}}{n+1} - \frac{(1)^{n+1}}{n+1} \right], \quad (3.17)$$

e que apenas difere de zero para $n = 0, 2, 4 \dots$. Isto nos permite rearranjar o índice de soma e escrever para o denominador de (3.15) a expressão

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{E}{2kT} \right)^n \frac{1}{(2n+1)!} I \left[x; (Me)^{2n} \right] \quad (3.18)$$

Efetuada a mesma análise para o numerador de (3.15) podemos escrever:

$$\langle \mu_i \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{3E}{2kT} \right)^{2n+1} \frac{1}{(2n+1)!} \frac{1}{(2n+3)} I \left[x; (\vec{\mu}_i \cdot \vec{M}) M^{2n} \right]}{\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{3E}{2kT} \right)^{2n} \frac{1}{(2n+1)!} I \left[x; M^{2n} \right]} \quad (3.19)$$

Agora procedemos à integração conforme Kirkwood, em dois estágios. Primeiro congelamos o dipolo "i" com coordenadas x_i e efetuamos as integrações sobre todas as configurações das N-1 moléculas dentro da cavidade com volume V. Finalmente efetua-se a integração sobre as variáveis x_i .

Definimos a integral

$$A_i[f] = \frac{\int \dots \int_{N-1} f e^{-U_N/kT} dx_i}{\int \dots \int_{N-1} e^{-U_N/kT} dx_i} \quad (3.20)$$

onde $dx_i \equiv dx_1 dx_2 \dots dx_{i-1} dx_{i+1} \dots dx_N$. $A_i[f]$ é a média da quantidade f sobre todas as coordenadas dx_i para determinado valor das coordenadas da molécula i, designadas por x_i . Num líquido, as quantidades $A_i[f]$ são independentes das coordenadas do dipolo i com exceção de uma região próxima ao contorno do volume V que contém as N moléculas. Tomando V suficientemente grande, a razão do volume desta região limitrófe pelo volume V pode ser

feita suficientemente pequena. É este o fato que na presente teoria elimina a necessidade de considerar o campo reativo de Onsager, que em sua aproximação considera apenas uma molécula devendo por isto levar em conta os efeitos de polarização da mesma sobre o contínuo fora da cavidade por ela ocupada.

Uma vez que num líquido todas as direções são equivalentes e sendo $A_i[f]$ independente de i , podemos escrever (3.19) como

$$\langle \mu_i \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{3E}{2kT} \right)^{2n+1} \frac{1}{(2n+1)!} \frac{1}{2n+3} \vec{\mu} \cdot A[\vec{M} M^{2n}]}{\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{3E}{2kT} \right)^{2n} \frac{1}{(2n+1)!} A[M^{2n}]} \quad , \quad (3.21)$$

onde $\vec{\mu}$ no numerador se refere a qualquer molécula contida no volume esférico V afastada da superfície do mesmo. Substituindo o valor de $\langle \mu_i \rangle$ dado por (3.21) em (3.11), podemos escrever (3.8) como sendo:

$$\epsilon = n^2 + \frac{4\pi N}{EV} \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{3E}{2kT} \right)^{2n+1} \frac{1}{(2n+1)!} \frac{1}{2n+3} \vec{\mu} \cdot A[\vec{M} M^{2n}]}{\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{3E}{2kT} \right)^{2n} \frac{1}{(2n+1)!} A[M^{2n}]} \quad . \quad (3.22)$$

A fim de prosseguir com o cálculo, devemos agora construir um modelo para a avaliação dos termos $A[f]$ em (3.22). No item 1 do presente parágrafo já tecemos algumas considerações sobre a estrutura da água. Agora é necessário elaborar um modelo que leve em consideração o relacionamento de uma molécula com seus vizinhos. Análises de Raios X efetuadas por Bernal e Fowler²³

mostram que para a água em estado líquido o número médio de vizinhos mais próximos é aproximadamente 4, arranjados de uma maneira bastante ordenada correspondendo a uma estrutura quase cristalina. Ao contrário dos sólidos, entretanto, esta ordem desaparece gradualmente para as moléculas mais afastadas. Bernal e Fowler propõe um modelo para a água segundo o qual os quatro vizinhos mais próximos formam um tetraedro regular com uma molécula ao centro do mesmo. As ligações de hidrogênio entre as moléculas vizinhas é suposta dirigida ao longo da ligação O-H de uma molécula, para o íon de oxigênio da outra, analogamente como está esquematizado na Figura 3.4 quando analisamos a estrutura do hidrônio. Para simplificar os cálculos que seguem vamos assumir que o ângulo formado pelos hidrogênios é 109° ao invés de 105° . Isto trará pequena diferença no resultado final, e nos permite considerar o tetraedro formado pelas quatro vizinhas de uma dada molécula de água como um tetraedro regular.

Uma maneira simples para visualizar o arranjo estrutural das moléculas com seus dipolos é considerar um cubo, do qual quatro de seus vértices formam um tetraedro regular, e o centro do mesmo como ocupado por uma molécula de H_2O . As quatro ligações que saem do centro, isto é, duas ligações $-O-H \dots O <$ e duas $>O \dots H-O-$ estão situadas nas linhas que unem o centro com os vértices. O dipolo elétrico intrínseco das moléculas de água pode ter qualquer uma das seis direções perpendiculares às faces do cubo (assumindo que cada uma delas ocupa o centro de um cubo semelhante). Entretanto, uma vez fixada a direção do dipolo central, teremos que cada um dos dipolos vizinhos apenas pode ter

uma das seguintes três direções possíveis: para as duas moléculas ligadas pela ligação $-O-H...O<$ as direções dos dipolos se afastam do cubo, e para os outros dois se aproximam do cubo como pode ser visto na Figura 3.5

FIGURA 3.5 - Molécula de H_2O com seus quatro vizinhos.

As outras três direções são excluídas pois exigiriam ligações do tipo $-O-H...H-O-$.

No cálculo de $A[f]$ restringiremos o número de moléculas contidas no volume V a cinco, e efetuaremos o cálculo relativamente ao íon central. Além do mais, assumiremos que as posições dos dipolos indicados na Figura 3.5 são igualmente prováveis (tem a mesma energia) e de que a correlação com os vizinhos mais distantes é desprezível. Designando por $\vec{\mu}_0$ o momento de dipolo elétrico da molécula central e por $\vec{\mu}_1$, $\vec{\mu}_2$, $\vec{\mu}_3$ e $\vec{\mu}_4$ o dos vizinhos, te

remos que o momento total das moléculas na cavidade com volume V é dado por:

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad i = 0, 1, 2, 3, 4. \quad (3.23)$$

Os deslocamentos permitidos às moléculas estão indicadas pelas setas na Figura 3.5. As variáveis de integração dx_i referem-se às orientações dos dipolos num referencial centrado na molécula i . Continuando a particularizar para o presente modelo temos:

$$dx_0 \equiv dx_1 dx_2 dx_3 dx_4 \quad (3.24)$$

Desta forma $A[M^{2n}]$ é dado por

$$A M^{2n} = \frac{\int dx_0 \left[\sum_i \vec{\mu}_i \cdot \sum_i \vec{\mu}_i \right]^n e^{-U_5/kT}}{\int dx_0 e^{-U_5/kT}} \quad (3.25)$$

onde U_5 se refere à energia intramolecular devido às cinco moléculas que estamos considerando. Rigorosamente U_5 é função do ângulo, isto é, da orientação relativa entre os dipolos, mas uma vez que as moléculas na realidade estão em interação com todos os seus vizinhos, assumimos que todas as orientações esboçadas na Figura 3.5 são igualmente prováveis, em outras palavras, que U_5 é idêntica para todas configurações.

Fixando o dipolo $\vec{\mu}_0$ conforme indicado na Figura 3.5, a equação (3.25) pode ser reduzida à forma:

$$A[M^{2n}] = \frac{u^{2n} \iint d\gamma d\gamma' \left[5 + 8 \cos\gamma + 12 \cos\gamma' \right]^n e^{-U_5/kT}}{\iint d\gamma d\gamma' e^{-U_5/kT}}, \quad (3.26)$$

onde γ é o ângulo formado por $\vec{\mu}_0$ e $\vec{\mu}_i$ ($i = 1, 2, 3, 4$) e γ' o ângulo formado por dois dipolos vizinhos, ambos localizados nos vértices do cubo. Como já mencionamos, U_5 deveria ser função das orientações entre os dipolos, agora explicitamente de γ e γ' . Uma vez que consideramos todas as energias equivalentes, podemos efetuar a potência do polinômio no numerador obtendo

$$A[M^{2n}] = \frac{u^{2n} \sum_{pq} \binom{n}{p} \binom{p}{q} 5^{n-p} \iint d\gamma d\gamma' (8 \cos\gamma)^{p-q} (12 \cos\gamma')^q e^{-U_5/kT}}{\iint d\gamma d\gamma' e^{-U_5/kT}}, \quad (3.27)$$

e, efetuando as integrações, obtemos (veja APÊNDICE B)

$$A[M^{2n}] = u^{2n} \sum_{pq} \binom{n}{p} \binom{p}{q} 5^{n-p} \frac{8^{p-q}}{\xi(p-q)} \frac{12^q}{\xi(q)}, \quad (3.28)$$

onde

$$\xi(x) = \begin{cases} 1 & \text{quando } x = 0 \\ 3 & \text{quando } x \neq 0 \end{cases}.$$

O outro termo do numerador $\vec{\mu}_A \vec{M} \cdot \vec{M}^{2n}$ fica sendo

$$\vec{\mu}_A [\vec{M} M^{2n}] = \frac{\vec{\mu}_0 \cdot \int d\mathbf{x}_0 \sum_i \vec{u}_i \left(\sum_i \vec{\mu}_i \cdot \sum_i \vec{\mu}_i \right)^n e^{-U_5/kT}}{\int d\mathbf{x}_0 e^{-U_5/kT}}, \quad (3.29)$$

que podemos reduzir da mesma maneira como no caso anterior para:

$$\vec{\mu} \cdot \vec{A} \left[\vec{M} M^{2n} \right] = \frac{\iint d\gamma d\gamma' \mu^{2n+2} (1 + 4 \cos \gamma) \left(5 + 8 \cos \gamma + 12 \cos \gamma' \right)^n e^{-U_5/kT}}{\iint d\gamma d\gamma' e^{-U_5/kT}} \quad (3.30)$$

Após desenvolver a potência do polinômio esta equação fica sendo

$$\begin{aligned} \vec{\mu} \cdot \vec{A} \left[\vec{M} M^{2n} \right] = & \mu^{2n+2} \sum_{pq} \binom{n}{p} \binom{p}{q} 5^{n-p} \frac{\iint d\gamma d\gamma' (8 \cos \gamma)^{p-q} (12 \cos \gamma')^q e^{-U_5/kT}}{\iint d\gamma d\gamma' e^{-U_5/kT}} + \\ & + \sum_{pq} \binom{n}{p} \binom{p}{q} 5^{n-p} \frac{\iint d\gamma d\gamma' 2^{p-q} (4 \cos \gamma)^{p-q+1} (12 \cos \gamma')^q e^{-U_5/kT}}{\iint d\gamma d\gamma' e^{-U_5/kT}}, \end{aligned} \quad (3.31)$$

onde, efetuando as integrações obtemos

$$\vec{\mu} \cdot \vec{A} \left[\vec{M} M^{2n} \right] = \mu^{2n+2} \sum_{pq} \binom{n}{p} \binom{p}{q} 5^{n-p} \left[\frac{8^{p-q}}{\xi(p-q)} \frac{12^q}{\xi(q)} + 2^{p-q} \frac{4^{p-q+1}}{\xi(p-q+1)} \frac{12^q}{\xi(q)} \right]. \quad (3.32)$$

Substituindo os resultados parciais (3.28) e (3.32) em (3.22), e lembrando que o momento de dipolo elétrico μ pode ser expresso em função, do momento do dipolo no vácuo μ_v e do índice de refração (veja APÊNDICE C) por

$$\mu = \frac{n^2 + 2}{3} \mu_v, \quad (3.33)$$

teremos,

$$\epsilon = n^2 + \frac{4\pi N}{EV} \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{3E}{2kT} \right)^{2n+1} \frac{1}{(2n+1)!} \frac{1}{2n+3} \cdot \left(\frac{n^2+2}{3} \mu_V \right)^{2n+2} \sum_{pq} A(n,p,q) \left[\frac{1}{\xi(p-q)\xi(q)} + \frac{4}{3\xi(q)} \right]}{\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{3E}{2kT} \right)^{2n} \frac{1}{(2n+1)!} \cdot \left(\frac{n^2+2}{3} \mu_V \right)^{2n} \sum_{pq} A(n,p,q) \frac{1}{\xi(p-q)} \frac{1}{\xi(q)}} \quad (3.34)$$

onde

$$A(n,p,q) = \begin{pmatrix} n \\ p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix} 5^{n-p} 8^{p-q} 12^q .$$

A expressão (3.34) é bastante incômoda para cálculos iterativos como os que apresentamos no fim do capítulo. Por isto, baseados na semelhança estrutural apresentada por (3.34) com a função de Langevin, aproximamos (3.34) para

$$\epsilon = n^2 + \frac{4\pi N \mu_V (n^2 + 2)}{3EV} \frac{A}{B} L \left(B \frac{(n^2 + 2) \mu_V E}{2kT} \right) \quad (3.35)$$

onde L representa a função de Langevin.

Esta expressão analítica é prática e facilita o manuseio numérico do sistema de equações que deveremos resolver para obter a interação repulsiva entre as esferas conforme veremos no item 4 do presente parágrafo. A diferença entre (3.34) e (3.35) está evidenciada na Figura 3.6, onde obtivemos a melhor aproximação para $A = 2,18$ e $B = 2,35$. Também incluimos na Figura 3.6 a curva para a constante dielétrica da água obtida por Onsager²⁶, cuja derivação apresentamos no APÊNDICE D e que tem por resultado

$$\epsilon = n^2 + \frac{4\pi N \mu_V (n^2 + 2)}{3EV} L \left(\frac{(n^2 + 2) \mu_V E}{2kT} \right) \quad (3.36)$$

FIGURA 3.6 - Constante dielétrica da água em função do campo elétrico

Nesta Figura observamos que a expressão de Onsager não

fornece o valor correto para a constante dielétrica quando o campo aplicado é nulo. Por outro lado, verificamos que a curva estabelecida pela equação (3.34) fornece o valor experimental de ϵ para campos de baixa intensidade quando fazemos um pequeno reajuste sobre o valor do dipolo elétrico da molécula da água. No vácuo, o seu valor é 1.9×10^{-18} esv.cm, o qual reajustamos para 2.01×10^{-18} esv.cm. Para campo elétrico de alta intensidade 2×10^7 V/cm obtivemos a constante dielétrica ≈ 18 , um pouco mais elevada do que a predita pela teoria de Onsager. Entretanto, é do nosso parecer de que este resultado ainda pode ser melhorado levando em consideração um maior número de termos na avaliação de (3.34), visto que o nosso cálculo apenas se havia estendido até os 16 primeiros termos das somatórias apesar da lenta convergência das mesmas. Conforme já mencionamos, a utilidade de uma forma analítica para a constante dielétrica nos levou a ajustar uma expressão na qual substituímos as somatórias por uma função de Langevin. Mediante o ajuste dos parâmetros A e B em (3.35) obtivemos uma curva que fornece os mesmos valores extremos da curva teórica (3.34) e apenas nos valores intermediários mostra uma pequena discrepância, a qual no nosso parecer, em pouco irá alterar os nossos resultados.

3. Tamanho dos íons H^+ e sua influência na distribuição de cargas

O trabalho de Debye e Hückel em 1923²⁹ foi um grande avanço para a elucidação da distribuição de cargas em torno de um íon quando em solução. Eles consideraram os íons como sendo pon-

tuais, e isto em muitos casos leva à concentrações de carga excessivamente elevadas. Por outro lado, a simples introdução de um raio efetivo na teoria de Debye e Hückel não é suficiente, uma vez que o tamanho dos íons influi na repulsão entre os íons da nuvem além de influir na interação com o íon central.

No caso das esferas de poliestireno, estamos interessados na distribuição dos íons H^+ à distância r do íon central que no caso é a própria esfera. Devemos portanto alterar a fórmula para a concentração $n(r)$ empregada por Debye e Hückel, isto é,

$$n(r) = n_0 e^{-e\phi(r)/kT} \quad , \quad (3.37)$$

onde é utilizado o fator de Boltzmann, e obter uma expressão que considere o tamanho efetivo dos íons H^+ . Em (3.37) n_0 é a concentração dos íons positivos quando o potencial eletrostático em r , $\phi(r)$ é nulo.

Conforme observamos, à proporção que o valor absoluto do potencial $\phi(r)$ em (3.37) aumenta em valor absoluto ($\phi(r)$ no nosso problema é intrinsecamente negativo) a concentração $n(r)$ aumenta indefinitivamente. A alteração principal que almejamos na fórmula (3.37) mediante a consideração de um tamanho finito dos íons H^+ , é obter um valor de saturação da densidade de carga para valores elevados de $\phi(r)$. No que segue, vamos analisar o problema seguindo o procedimento de Eigen e Wicke³⁰.

O número de íons H^+ por unidade de volume, numa dada posição, onde o campo elétrico é dado pelo potencial $\phi(r)$ é dado por $n(r)$. Cada íon ocupa um volume efetivo v , donde teremos

$N=1/v$ células a serem ocupadas por $n(r)$ na unidade de volume. O número de células vazias é dado por $N - n(r) = n_v$.

Consideremos uma camada esférica de volume ΔV em torno de uma esfera de poliestireno, e seja Δr sua espessura. Suponhamos que Δr é suficientemente pequeno para que o potencial $\phi(r)$ possa ser assumido constante na camada. Nesta camada haverá $\Delta V/v = N \Delta V$ células, das quais $n(r) \Delta V$ são ocupadas pelos íons H^+ . As restantes $(N - n(r)) \Delta V = n_v \Delta V$ são as células vazias.

A função de partição de nosso interesse é

$$Z = G e^{-E/kT} \quad (3.38)$$

onde o peso estatístico G é o número total de possibilidades de distribuir os cátions H^+ no total de $N \Delta V$ células. E é a energia da camada com volume ΔV no campo elétrico. Portanto

$$Z = \frac{(N \Delta V)!}{(n(r) \Delta V)! (n_v \Delta V)!} e^{-n(r) e \Delta V \phi(r)/kT} \quad (3.39)$$

aplicando a aproximação de Stirling $N! \approx N^N e^{-N}$ obtemos

$$Z = \frac{(N \Delta V)^{N \Delta V} e^{-N \Delta V}}{(n(r) \Delta V)^{n(r) \Delta V} e^{-n(r) \Delta V} (n_v \Delta V)^{n_v \Delta V} e^{-n_v \Delta V}} e^{-n(r) e \Delta V \phi(r)/kT} \quad (3.40)$$

onde

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial n(r)} = -\Delta V \ln [n(r) \Delta V] + \Delta V \ln [n_v \Delta V] - e \Delta V \phi(r)/kT \quad (3.41)$$

A energia livre é então dada por

$$F(r) = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial n(r)} = kT \Delta V \ln(n(r) \Delta V) - kT \Delta V \ln(n_v \Delta V) + e \Delta V \phi(r) \quad (3.42)$$

ou,

$$F(r) = \Delta V kT \left[\ln \frac{n(r)}{n_v} + e \phi(r) \right] \quad (3.43)$$

Uma vez que a distribuição está em equilíbrio, todas as camadas tem a mesma energia livre. Tomando duas camadas, uma em r e a outra em $r_s \gg r$, obtemos

$$kT \ln \frac{n(r)}{n_v(r)} + e \phi(r) = kT \ln \frac{n(r_s)}{n_v(r_s)} + e \phi(r_s) \quad (3.44)$$

donde

$$\frac{n(r)}{n(r_s)} \frac{N - n(r_s)}{N - n(r)} = \exp \left[-e(\phi(r) - \phi(r_s))/kT \right] \quad (3.45)$$

Resolvendo (3.45), obtemos

$$\frac{n(r)}{n(r_s)} = \frac{\exp(-e\Delta\phi/kT)}{1 + \frac{n(r_s)}{N} [\exp(-e\Delta\phi/kT) - 1]} \quad (3.46)$$

onde $\Delta\phi = \phi(r) - \phi(r_s)$. Esta expressão nos fornece a concentração $n(r)$ de íons H^+ na posição r , em função da concentração $n(r_s)$. A distância r_s pode ser escolhida como sendo, por exemplo, o raio do volume esférico Ω , ocupado por cada esfera de poliestireno.

Vejamos o valor limite para $e\Delta\phi \ll kT$. De (3.46) obtemos

$$\frac{n(r)}{n(r_s)} = 1 - \frac{e\Delta\phi}{kT} \left(1 - \frac{n(r_s)}{N} \right) \quad (3.47)$$

pois $n(r_s) \ll N$. Por outro lado, a teoria de Debye Hückel, neste limite tem o valor

$$\frac{n(r)}{n(r_s)} = 1 - \frac{e\Delta\phi}{kT} \quad (3.48)$$

mostrando que mesmo para pequenos valores de $\Delta\phi$ o tamanho dos íons é levado em consideração em (3.47) o que não sucede em (3.48). Para valores de $\Delta\phi$ elevados, lembrando que $\Delta\phi$ é intrinsecamente negativo, temos de (3.46) que

$$n(r) \rightarrow N \quad (3.49)$$

fornecendo-nos o valor de saturação desejado.

Uma limitação apresentada por esta teoria é a não consideração da interação entre os íons positivos, a qual deve ser significativa para as altas concentrações que se verificam para campos intensos. Entretanto devido ao fato de que a região em que se verificam altas intensidades de campo se restringirem a uma fina camada em torno da esfera de poliestireno, consideramos o resultado (3.46) satisfatório para uma primeira aproximação.

C. Repulsão entre as esferas

Antes de considerarmos o problema da repulsão total que uma esfera sofre quando está dispersa num meio e em presença de inúmeras esferas do mesmo tipo, vamos tecer algumas considerações sobre a interação entre as camadas duplas (repulsão) de apenas duas partículas. Esta interação pode ser obtida em princípio de duas maneiras. Pode-se por exemplo, calcular a força

entre as esferas com suas respectivas camadas duplas em função da distância, obtendo a energia potencial pela integração da força. A outra maneira consiste em determinar a energia livre do sistema formado pelas duas camadas duplas (a camada dupla sempre se refere às cargas presas à superfície da esfera com sinal negativo e à camada formada pelos íons positivos H^+ , que envolve as esferas) em função da distância. Isto equivale a determinar a diferença entre as energias livres do sistema com e sem as camadas duplas nas interfaces. Uma vez que a energia livre pode ser igualada ao trabalho realizado mediante um processo isotérmico e reversível para construir a dupla camada, a variação da energia livre em função da distância entre as partículas é exatamente igual à variação da energia potencial das duas partículas, uma em relação à outra. Portanto, a curva da energia potencial entre duas partículas em função da distância entre as mesmas, nos é fornecida de maneira direta pela energia livre.

Ambos os métodos tem vantagens e desvantagens. A obtenção de uma expressão para a força que atua entre as duas esferas não é uma tarefa fácil por si só, e a integração sequente apresenta dificuldades ainda maiores. Por isto, adotaremos o segundo método, pois no caso em apreço este é relativamente mais simples.

Conforme mencionamos, a energia livre é a quantidade de trabalho necessário realizar para construir por um processo reversível e isotérmico o sistema de camadas duplas. A formação destas ocorre espontaneamente, quando as esferas são colocadas na água, o que nos permite estabelecer a priori que a energia livre do sistema é negativa (trabalho é ganho durante a formação). A

sua determinação é feita da seguinte maneira. Conforme já descrevemos, as partículas de poliestireno contêm o radical $-\text{HSO}_3$ ligado às mesmas. Quando se estabelece o contato com a água processa-se a dissociação do mesmo. O radical $-\text{SO}_3^-$ fica ligado à esfera, conferindo-lhe a carga negativa, e os íons H^+ se difundem na solução criando a camada dupla (veja figura 3.7).

Imaginemos que esta camada dupla se forma por um processo isotérmico e reversível. Para que isto seja possível, suponhamos que os radicais $-\text{HSO}_3$ se dissociam em pequenas parcelas, uma após a outra. Após a dissociação de cada uma destas parcelas, permitimos ao sistema relaxar, isto é, permitimos um rearranjo das cargas até que se atinja equilíbrio entre os íons. Quando a última parcela de $-\text{HSO}_3$ se houver dissociado, teremos equilíbrio iônico completo, e o trabalho total associado com o transporte dos íons H^+ para a solução nos fornecerá a energia livre do sistema formado pelas camadas duplas. Este trabalho consiste de duas partes:

- i) A origem da dupla camada é devido a uma distribuição desigual entre os íons positivos e negativos, que determinam a diferença de potencial entre a superfície das partículas e a solução. No estado de equilíbrio final haverá um excesso de íons $-\text{SO}_3^-$ sobre a superfície, mostrando que existe uma preferência de natureza química dos H^+ de se ligarem às moléculas de água vizinha, para formarem o hidrônio H_3O^+ . Portanto, para cada parcela de $-\text{HSO}_3$ que se dissocia, uma parcela correspondente de H^+ caminha da superfície para a solução, e em cada um dos passos acima considerado, haverá um ganho de

energia livre, correspondendo a uma diferença de potencial químico para os íons H^+ . No estágio final de dissociação, a diferença de potencial químico é exatamente igual à diferença de potencial elétrico gerado pela camada dupla, sendo portanto igual a $-e\phi_0$ por íon, ou $-\sigma\phi_0$ por cm^2 de superfície, onde σ é a densidade de carga da superfície. (veja Figura 3.7).

- ii) A camada dupla é constituída gradualmente. Se durante um estágio arbitrário de carregamento o potencial da superfície é ϕ , observamos que ϕ cresce em valor absoluto de 0 a ϕ_0 , e a densidade de carga superficial σ , de maneira análoga, cresce de 0 a σ_0 . Portanto, o trabalho elétrico efetuado durante cada estágio de dissociação é dado por $\phi d\sigma$, donde o trabalho elétrico total, durante o carregamento é dado por

$$W_{\text{elétrico}} = \int_0^{\sigma_0} \phi d\sigma \quad , \quad (3.50)$$

que é a parte elétrica da energia livre da dupla camada. Esta energia livre associada com o posicionamento das cargas positivas e negativas é uma contribuição positiva para a energia livre total, tal qual a energia livre de um condensador (energia necessária para carregá-lo).

Uma terceira quantidade de trabalho que pode ser considerada é a energia adquirida pelas cargas num rearranjo posterior de cargas, isto é, sua distribuição no seio da solução. Este rearranjo ocorre após cada passo considerado no carregamento e é o responsável pela nuvem difusa de H^+ . (veja Figura 3.7). É fácil verificar que este trabalho não contribui para a

energia da dupla camada. Os íons H^+ da nuvem estão acumulados na vizinhança da superfície da esfera devido ao equilíbrio entre a atração elétrica da carga superficial e a agitação térmica que tende a distribuir os íons através de toda a solução. O movimento térmico faz com que os íons de H^+ se afastem da superfície da esfera, ou seja, cada íon H^+ efetua um trabalho contra o campo elétrico que o atrai para a superfície da esfera. Entretanto, o íon vai de uma concentração $n(r=0)$ junto à esfera para uma posição r onde a concentração $n(r)$ é menor do que $n(r=0)$. Haverá portanto um aumento de entropia dado por $k \ln(n(0)/n(r))$. Uma vez que a nuvem iônica está em equilíbrio termodinâmico, estas duas contribuições à energia livre se contrabalançam de maneira exata. Também podemos chegar à mesma conclusão mediante uma análise baseada em argumentos cinéticos. Uma vez que todo o processo de carregamento é isotérmico, o trabalho, ou melhor, a energia elétrica ganha pelos íons H^+ quando eles se deslocam contra o campo elétrico, é transferido para os outros íons e para as moléculas de água sob forma de energia cinética, que facilmente escapa do sistema sob forma de calor.

Juntando os trabalhos em (i) e (ii), podemos escrever para a energia livre total da camada dupla (para 1 cm^2 de superfície) a seguinte expressão:

$$F = -\sigma_0 \phi_0 + \int_0^{\sigma_0} \phi d\sigma, \quad (3.51)$$

na qual o primeiro termo (potencial químico) sempre é maior do que o segundo (parte elétrica). Integrando por partes, podemos

FIGURA 3.7 - Dupla camada elétrica na superfície de uma esfera

condensar a equação (3.51) para

$$F = - \int_0^{\phi_0} \sigma d\phi \quad , \quad (3.52)$$

indicando de maneira explícita que a energia livre é negativa , conforme afirmamos anteriormente. Designando por q a carga de um elemento da superfície, podemos escrever (3.52) como

$$F = - \int_S dS \int_0^{\phi_0} q d\phi \quad . \quad (3.53)$$

Se o potencial é proporcional à carga, teremos que

$$\int_0^{\phi_0} q d\phi = \frac{1}{2} q_0 \phi_0 \quad , \quad (3.54)$$

e, assumindo que a distribuição da carga é uniforme sobre a superfície e de que o potencial é constante sobre a mesma, obtemos

$$F = - \frac{1}{2} Q \phi_0 \quad , \quad (3.55)$$

onde Q é a carga total da superfície da esfera.

Assumindo que a carga de cada uma das esferas permanece constante à proporção que elas são aproximadas do infinito até a uma distância r , a energia potencial de interação, que é igual à variação da energia livre, é dada por

$$V(r) = \Delta F = Q(\phi_0(r) - \phi_0(\infty)) \quad (3.56)$$

onde o fator $1/2$ foi cancelado visto tratar-se da variação da energia livre da dupla camada de duas esferas. Q é a carga total da esfera e ϕ varia de $\phi(r = \infty)$ a $\phi(r)$.

A equação (3.56) é a equação fundamental para o nosso problema, que se traduz na determinação do potencial $\phi_0(r)$ na superfície de uma esfera quando as outras estão à distância r sendo a carga superficial constante, o que condiz com a natureza do sistema em apreço. Este cálculo para o caso das esferas de poliestireno será apresentado no parágrafo E do presente capítulo.

D. Atração entre as esferas

Nós vamos assumir que as forças atrativas entre as partículas do sistema coloidal são devido principalmente às forças atrativas de van der Waals-London. Existem forças atrativas de natureza diferente que não vamos considerar, como por exemplo, as forças atrativas causadas pelos campos de valências químicas residuais, que se manifestam para curtas distâncias. No caso presente estamos interessados em distâncias macroscópicas, de milhares de Å, entrando portanto em consideração apenas as forças de van der Waals-London.

Quem primeiro postulou a existência de forças atrativas entre duas moléculas neutras, quimicamente saturadas foi van der Waals. Seus argumentos são clássicos e basearam-se no fato de moléculas portadoras de dipolos elétricos intrínsecos se influenciarem mutuamente, havendo como resultado uma atração entre as mesmas. Este problema havia sido tratado por Debye³¹ e

em seguida ampliado por Keesom³² que demonstrou que a atração é aumentada devido à polarização mútua. No caso de moléculas não polares, forças desta natureza também deveriam estar presentes, o que justificaria a liquefação do Hélio, Hidrogênio, etc. Quem realmente demonstrou a existência destas forças atrativas que atuam entre moléculas não polares foi London³³. Ele utilizou argumentos quânticos que podem ser compreendidos como sendo o resultado da influência mútua devido ao movimento dos elétrons nos dois átomos sob consideração. As flutuações de carga de um átomo causam em primeira aproximação a indução de um momento de dipolo elétrico no outro átomo o qual por sua vez induz um dipolo no primeiro átomo, dando como consequência uma atração entre os mesmos. Uma vez que o campo de um dipolo elétrico é proporcional ao inverso da terceira potência da distância do dipolo, o dipolo induzido também mostrará esta dependência com relação à distância entre os dois átomos. O potencial atrativo entre dois dipolos é proporcional a r^{-3} , donde as correspondentes forças atrativas são proporcionais a r^{-4} . Portanto, de acordo com a teoria de London, as forças de van der Waals entre dois átomos são proporcionais a r^{-7} , o que implica num decaimento rápido de sua intensidade com o aumento da distância entre os átomos ou moléculas sob consideração. O potencial atrativo resultante é proporcional a r^{-6} , isto é,

$$V = - \frac{\mu}{r^6} \quad , \quad (3.57)$$

onde μ é uma constante que depende das propriedades dos átomos (ou moléculas) sob consideração, sobre a qual teceremos comentários.

rios mais adiante. Uma vez conhecendo a atração entre duas moléculas podemos calcular a atração entre duas partículas. Para isto, vamos supor que as duas partículas são de substâncias diferentes e de que os potenciais dados por (3.57) se somam sobre todos os pares de moléculas diferentes. Designando por q_1 e q_2 o número de átomos existentes por unidade de volume nas partículas 1 e 2 teremos para a energia de atração

$$V_A = - \int_{V_1} dv_1 \int_{V_2} dv_2 \frac{q_1 q_2 \mu_{12}}{r^6}, \quad (3.58)$$

onde dv_1 , dv_2 , V_1 e V_2 são os elementos de volume e os volumes totais das partículas 1 e 2, respectivamente, e onde r é a distância entre os elementos de volume dv_1 e dv_2 . μ_{12} é a constante de London relativa aos corpos 1 e 2.

As expressões (3.57) e (3.58) são válidas para pequenas separações, quando o tempo de propagação do campo elétrico é desprezível em relação ao tempo de relaxação do dipolo elétrico induzido numa molécula, pelas flutuações de carga na outra molécula. Nos sistemas em que estamos interessados, as distâncias são relativamente grandes e esta aproximação não é mais válida como foi demonstrado por Casimir e Polder³⁴ em 1948. Pode-se mostrar³⁵ de que o potencial de interação entre duas partículas, localizadas a distâncias em que o tempo de propagação das ondas eletromagnéticas não pode mais ser desprezado é dado por

$$V_{\text{retardado}} = V_{\text{London}} f(p), \quad (3.59)$$

onde $p = \frac{2\pi r}{\lambda}$, sendo λ um comprimento de onda que corresponde às oscilações eletrônicas intrínsecas aos átomos. A função $f(p)$ é dada por

$$f(p) = 1,01 - 0,14 p \quad \text{para } 0 < p < 3 \quad (3.60a)$$

e

$$f(p) = \frac{2,45}{p} - \frac{2,04}{p^2} \quad \text{para } 3 < p < \infty \quad (3.60b)$$

Disto segue que o efeito de retardação, como é classicamente chamado, começa a ser significativo a partir de $p_0 = \frac{2\pi h_0}{\lambda} = 1$, onde h_0 é a distância mínima entre a superfície das duas partículas sob consideração. Sendo λ da ordem de 10^{-5} cm, isto significa que a atração entre partículas coloidais separadas por distâncias maiores do que $200 \text{ \AA}$ sofrem substanciais efeitos devido à retardação. As dispersões coloidais que estamos estudando apresentam uma distância média entre as partículas maior do que $2000 \text{ \AA}$, isto é $p > 10$, valores para os quais os potenciais são totalmente retardados. Nestes casos podemos aproximar (3.60) para

$$f(p) = \frac{2,45}{p} = \frac{2,45}{2\pi} \frac{\lambda}{r} \quad (3.61)$$

O potencial de atração fica então sendo, de (3.59) e (3.57),

$$V_A = - \frac{2,45}{2\pi} \frac{\mu\lambda}{r^7} = - \frac{\alpha}{r^7} \quad (3.62)$$

onde $\alpha = \frac{2,45}{2\pi} \mu\lambda$. A energia de interação (3.58) entre duas esferas formadas pela mesma substância, fica então sendo

$$V_A = - \alpha q^2 \int_{V_1} dv_1 \int_{V_2} dv_2 \frac{1}{r^7} \quad (3.63)$$

A integral sobre a primeira esfera é efetuada considerando um ponto P fora da esfera a uma distância $OP = R$ (veja Figura 3.8). A esfera centrada em O interceptará uma segunda esfera de raio r e centrada em P segundo uma superfície ABC, cuja área é dada por

$$\text{Superfície (ABC)} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\theta_0} d\theta r^2 \sin \theta \quad , \quad (3.64)$$

sendo θ_0 dado por

$$R_0^2 = R^2 + r^2 - 2rR \cos \theta_0 \quad , \quad (3.65)$$

fornecendo para (3.64)

$$\text{Superfície (ABC)} = \frac{\pi r}{R} (R_0^2 - (R - r)^2) \quad . \quad (3.66)$$

FIGURA 3.8 - Superfície ABC

O elemento de volume indicado pela parte hachurada na Figura 3.8 é dado por

$$\text{Superfície (ABC)} \cdot dr = \frac{\pi r}{R} (R_O^2 - (R - r)^2) dr \quad (3.67)$$

Portanto, a energia de um átomo ou molécula situado no ponto P à distância R do centro da esfera é dado por

$$E_P = - \alpha q \int_{R-R_O}^{R+R_O} \frac{\pi r}{R} \left(R_O^2 - (R - r)^2 \right) \frac{dr}{r^7} \quad (3.68)$$

fornecendo

$$E_P = - \frac{\pi}{30} \frac{\alpha q}{R} \left[\frac{3R_O}{(R+R_O)^4} + \frac{3R_O}{(R-R_O)^4} + \frac{1}{(R+R)^3} - \frac{1}{(R-R_O)^3} \right] \quad (3.69)$$

A integração em relação à segunda esfera, também com raio R e centros à distância C é obtido aplicando o mesmo método (veja Figura 3.9).

FIGURA 3.9 - Integração sobre a 2a. esfera

Portanto,

$$V_A = \int_{C-R_O}^{C+R_O} E_p q \pi \frac{R}{C} \left[R_O^2 - (C-R)^2 \right] dR \quad (3.70)$$

a qual, integrando após substituir o valor de E_p dado por (3.69), fornece

$$V_A = - \frac{\pi^2 q^2 \alpha}{C} \left\{ C R_O^2 \left[\frac{1}{(C+2R_O)^3} + \frac{1}{(C-2R_O)^3} \right] + \frac{2C^4 + 28R_O C^2 + 16R_O^4}{2(C^2 - 4R_O^2)^2} - \frac{8R_O^2}{C^2} + \ln \left| 1 - 4 \frac{R_O^2}{C^2} \right| \right\} \quad (3.71)$$

com $\alpha = \frac{2,45\mu\lambda}{2\pi}$. A equação (3.71) fornece a energia totalmente retardada entre duas esferas do mesmo material. A constante de Hamaker é definida por

$$A = \pi^2 q^2 \mu, \quad (3.72)$$

e que no caso das substâncias serem diferentes é dada por

$$A_{12} = \pi^2 q_1 q_2 \mu_{12}, \quad (3.73)$$

permitindo-nos definir a constante de Hamaker retardada por

$$A_{12}^R = \pi^2 q_1 q_2 \alpha_{12} = \frac{2,45}{2\pi} \mu_{12} A_{12}. \quad (3.74)$$

A derivação até o presente se refere a esferas de poliestireno situadas no vácuo. Devemos portanto levar em consideração a influência da água, a qual certamente modificará a interação (3.71), pois a atração de van der Waals também se manifesta entre as moléculas de poliestireno e as moléculas de água. A pri-

meira vista, pode-se inclusive pensar de que se esta interação é maior do que a anterior (apenas esferas), o efeito total resultante poderá ser de repulsão entre as esferas ao invés de atração. Isto entretanto não acontece conforme foi demonstrado por Hamaker e Boer³⁶.

Para avaliar a influência da água consideremos dois corpos com forma qualquer S e T , formados por substâncias sólidas 1 e 2 e mergulhadas no fluido O . Para avaliar a energia de interação devemos considerar além dos corpos S_1 e T_2 , o volume deslocado de fluido, isto é, S_0 e T_0 . Seja:

V_{12} - a energia de interação de S_1 e T_2

V_{10} - a energia de interação entre o sólido S_1 e o corpo T_0

V_{20} - a energia de interação entre o fluido S_0 e o corpo T_2

V_{00} - a energia de interação entre os dois corpos de fluido S_0 e T_0 .

Estas energias são função da distância entre os corpos. Agora, se V_1 representa a energia do sólido S_1 no líquido quando localizado no infinito, passará a ter a energia $V_1 + V_{12} - V_{10}$ quando é colocado na presença de T_2 . Entretanto, à proporção que aproximamos S_1 e T_2 devemos ao mesmo tempo remover o corpo de fluido S_0 para o infinito. A isto corresponderá uma variação da energia de $V_0 + V_{20} - V_{00}$ para V_0 que é a energia de S_0 quando no infinito. Uma vez que V_1 e V_0 são constantes, as variações de energia relativas à aproximação dos corpos S_1 e T_2 será

$$V = V_{12} - V_{10} - (V_{20} - V_{00}) = V_{12} + V_{00} - V_{10} - V_{20} \quad (3.75)$$

Até este ponto, a expressão é independente da natureza da força. Além do mais, o argumento de Hamaker depende do pressuposto de que a energia de interação de um corpo sólido com o fluido não é afetado pela presença de outro corpo sólido. Esta limitação é violada no caso de líquidos polares, pois a orientação do fluido em relação a T_2 certamente é influenciado pela presença do corpo S_1 . Quanto mais próximo S_1 estiver de T_2 maior será a influência sobre a orientação das moléculas, o que redundará numa alteração da energia. Vejamos agora como o fluido altera a energia de interação entre duas esferas compostas pela mesma substância. Seja V_A a energia de atração entre duas esferas no vácuo dada por

$$V_A = -A^R f(G) \quad , \quad (3.76)$$

onde $f(G)$ é uma função que depende da geometria (veja equação (3.71) e (3.74)) e $A^R = \pi^2 q^2 \alpha$. Se as duas partículas são diferentes a constante de Hamaker é dada por (3.74), isto é, $A_{12}^R = \pi^2 q_1 q_2 \alpha_{12}$.

A equação (3.75) fica então

$$V = (\pi^2 q_1 q_2 \alpha_{12} + \pi^2 q_o^2 \alpha_{00} - \pi^2 q_1 q_o \alpha_{10} - \pi^2 q_2 q_o \alpha_{20}) f(G) \quad , \quad (3.77)$$

isto é, com uma constante de Hamaker retardada efetiva igual a

$$A_{12}^{Ref} = \pi^2 (q_1 q_2 \alpha_{12} + q_o^2 \alpha_{00} - q_1 q_o \alpha_{10} - q_2 q_o \alpha_{20}) \quad . \quad (3.78)$$

No caso dos dois corpos serem iguais (3.78) se reduz a

$$A_{11}^{Ref} = \pi^2 (q_1^2 \alpha_{11} + q_o^2 \alpha_{00} - 2q_1^2 \alpha_{10}) \quad , \quad (3.79)$$

ou,

$$A_{11}^{\text{Ref}} = A_{11}^R + A_{00}^R - 2A_{10}^R \quad (3.80)$$

Para a avaliação da constante de Hamaker retardada efetiva, pode-se lançar mão de teorias e experimentos efetuados com as diferentes substâncias isoladamente, conforme foi feito por Schenkel e Kitchener³⁵, que obtiveram para o caso das esferas de poliestireno em suspensão aquosa o valor de $0,5 \times 10^{-12}$ erg para a constante de Hamaker não retardada. Também existem medidas indiretas efetuadas por Zeichner e Scholwater³⁷ que mediram o efeito de forças hidrodinâmicas sobre a estabilidade destes sistemas, obtendo o valor para a constante de Hamaker não retardada de $0,002 \times 10^{-12}$ erg. Os valores teóricos do comprimento de onda característico λ em (3.61) situa-se na ordem dos 100 nm^{34, 35}. Das discrepâncias acima apresentadas pode-se concluir que muito ainda deve ser feito no que se refere à avaliação e determinação da constante de Hamaker retardada efetiva.

Das limitações às teorias existentes podemos enunciar:

- i) O método da soma por pares de moléculas que interagem apenas é uma aproximação para o caso da matéria condensada. É muito provável que forças de três corpos e de muitos corpos tenham contribuições significativas.
- ii) Nas teorias usuais para a avaliação da constante de Hamaker, normalmente se assume que as forças de van der Waals-London são determinadas por uma única frequência dominante. Isto não é verdadeiro frente ao comportamento ótico apresentado

pelas moléculas.

- iii) Normalmente as moléculas são tratadas como entidades pontuais o que em certas condições pode ocasionar divergências como no caso quando a distância entre as partículas tende a zero.

Nosso interesse se situa em determinar os agentes físicos mais relevantes no que se refere à interação entre as esferas de poliestireno. Para uma primeira avaliação consideremos a constante de Hamaker mais elevada encontrada na literatura, e, como veremos no parágrafo seguinte mesmo assim, a contribuição atrativa será desprezível frente à repulsiva.

E. Resultados e Discussão

Neste parágrafo iremos aplicar os resultados parciais obtidos até o presente aos sistemas de esferas de poliestireno em suspensão aquosa. Nos cálculos que seguem procuraremos nos manter o mais próximo possível às condições prevaescentes nas amostras, evitando idealizações que iriam prejudicar comparações com os resultados experimentais.

1. Potencial de atração

No parágrafo D do presente capítulo, apresentamos o cálculo para a interação atrativa entre duas esferas devido às forças de London-van der Waals. Nos sistemas formados por esferas de poliestireno em suspensão aquosa, cada uma das esferas tem à sua volta um certo número de vizinhos mais próximos. Quando o sistema está na base cristalina, o número de vizinhos mais próximos é de

8 ou 6, dependendo se a estrutura é bcc ou fcc. Na fase líquida, o número de vizinhos mais provável é estabelecido pelo fator de estrutura, dado por

$$g(r) = \frac{\langle N(r, r + \delta r) \rangle}{2\pi\rho r^2 \delta r} \quad (3.81)$$

onde $N(r, r + \delta r)$ é o número médio de partículas existentes entre r e $r + \delta r$, ρ é o número de partículas por unidades de volume. O fator de estrutura para partículas de $460 \text{ \AA}$ de diâmetro foi determinado teórica e experimentalmente por Megen e Snook³⁸ para diversas concentrações. Estes resultados estão na Figura 3.10, mostrando claramente que para concentrações mais elevadas surge um

FIGURA 3.10 - Fator de Estrutura $g(r)$ para várias frações volumétricas $\phi(r)$

acúmulo mais acentuado para vizinhos mais próximos e começa a se delinear um aumento do número de vizinhos seguintes aos mais próximos.

Podemos então, baseados nestes fatos, calcular o potencial atrativo sofrido por uma esfera no meio de uma dispersão, através do seguinte modelo:

- i) Assumimos uma esfera como esfera base, localizada no centro de uma célula unitária circular com volume Ω dado por $4/3 \pi r_s^3$, onde $\Omega = N^{-1}$, sendo N o número de partículas por unidade de volume.
- ii) Em torno desta célula assumimos uma distribuição de massa, sob a forma de uma esfera oca centrada na célula base e com raio médio igual à r_m , que é a distância média aos vizinhos mais próximos. (veja Figura 3.11). A massa total contida nesta esfera é igual à massa dos vizinhos mais próximos e com volume proporcional à densidade.
- iii) A interação de van der Waals entre a esfera base e os vizinhos próximos é considerada igual à interação da esfera com a esfera oca, equivalente aos vizinhos mais próximos.

Desta forma, a energia de interação atrativa é dada por

$$V_A = \int_{R_i}^{R_e} E_p q 4\pi R^2 dR \quad , \quad (3.82)$$

onde utilizamos o resultado parcial anterior (3.69), e as convenções da Figura 3.11. E_p passa a ser a energia de atração sofrida por um átomo localizado num ponto P sobre a esfera oca, devido à

----- limite da célula unitária

①: esfera base

② ③ ④ ⑤: vizinhas mais próximas

a) Esfera central com 4 vizinhas mais próximas.

b) Modelo equivalente.

FIGURA 3.11 - Esquema bi-dimensional do modelo utilizado para o cálculo da interação Van der Waals.

ação da esfera central. R_i e R_e são os raios interno e externo da esfera oca respectivamente.

Integrando (3.82) com o valor de E_p dado por (3.69) ob-

temos

$$V_A = \frac{4A^{\text{Ref}}}{15} \left[\frac{4R_O^5}{(R^2 - R_O^2)^3} + \frac{5R_O^3}{(R^2 - R_O^2)^2} \right]_{R=R_i}^{R=R_e} \quad (3.83)$$

Considerando a estrutura bcc, cada esfera tem 8 vizinhos mais próximos à distância $R_m = (3\sqrt{3} \pi)^{1/3} r_s$. Os raios internos R_i e externo R_e são obtidos a partir das equações

$$\frac{4}{3} \pi (R_e^3 - R_i^3) = 8 \frac{4}{3} \pi R_O^3 \quad , \quad (3.84a)$$

e

$$\frac{R_e + R_i}{2} = R_m \quad . \quad (3.84b)$$

Resolvendo (3.83) entre estes extremos, para diversos r_s , obtivemos os resultados para V_A/A^{Ref} que estão evidenciados na Figura 3.12.

A constante de Hamaker retardada efetiva para o sistema água-esferas de poliestireno pode ser estimada com base na discussão apresentada no parágrafo D do presente capítulo. Tomando para a constante de Hamaker efetiva, não retardada o valor estimado por Schenkel e Kitchener³⁵ de $0,5 \times 10^{-12}$ erg, e para o comprimento de onda λ o valor de 100 nm, teremos a partir de (3.74)

$$A^{\text{Ref}} = 1,95 \times 10^{-17} \text{ erg.cm} \quad .$$

Isto mostra que para as distâncias que estamos interessados ($r_s/R_O \approx 6,7$) o valor da energia atrativa é extremamente pequena, da ordem de 10^{-17} erg. No item que segue, verificaremos que esta energia é tão talmente desprezível frente à energia repulsiva de origem eletros

FIGURA 3.12 - Potencial atrativo

tática prevalescente entre as esferas de poliestireno e as atmosferas de H^+ em volta das mesmas.

2. Potencial de repulsão

No parágrafo C do presente capítulo, descrevemos o procedimento utilizado para o cálculo da interação repulsiva entre duas esferas envolvidas por uma dupla camada de cargas elétricas. Para duas esferas obtivemos o resultado

$$V_R(r) = -Q(\phi_O(r) - \phi_O(\infty)) \quad , \quad (3.85)$$

onde Q é a carga total localizada na superfície da esfera e $\phi_O(r)$ é o potencial sobre a superfície de uma das esferas quando elas estão à distância r . Para o cálculo do potencial $\phi_O(r)$ adotaremos o modelo celular sugerido por Frahm e Diekmann³⁹, o qual apresentaremos a seguir.

Em princípio, a relação entre o campo elétrico local e a distribuição de cargas ρ na camada difusa que envolve as esferas é dada pela equação de Poisson

$$\text{div}(\epsilon E) = 4\pi\rho \quad , \quad (3.86)$$

onde o campo elétrico E é dado por

$$E = - \text{grad } \phi \quad . \quad (3.87)$$

ϵ é a constante dielétrica e ϕ é o potencial eletrostático local. O cálculo da distribuição ρ é o principal problema que enfrentamos, e é conveniente assumir a estatística de Boltzmann para descrever a interação eletrostática entre os íons da nuvem difusa.

Nosso objetivo é delinear um método numérico de fácil aplicação e resolver a equação de Poisson-Boltzmann, levando em consideração:

- i) A influência do tamanho finito dos íons na distribuição de cargas.
- ii) A dependência da constante dielétrica da intensidade do campo elétrico.

Outras interações de curto alcance como a polarizabili-

dade dos íons e de suas camadas de hidratação, as próprias forças de hidratação, e a compressibilidade do solvente, iremos negligenciar. Desta forma, a equação de Poisson-Boltzmann fica sendo

$$\text{div}(\epsilon \text{ grad } \phi) = -4\pi\rho \quad (3.88)$$

A dependência da constante dielétrica do campo elétrico já foi discutida no item 2 do parágrafo B do presente capítulo, onde obtivemos a expressão analítica (3.35), isto é,

$$\epsilon(E) = n^2 + \frac{4\pi N u_V (n^2 + 2)}{3 \text{ EV}} \frac{A}{B} L\left(B \frac{(n^2 + 2) \mu_V E}{2 kT}\right), \quad (3.89)$$

com os valores de A e B ajustados para 2.18 e 2.35 respectivamente.

O efeito do tamanho finito dos íons H^+ também foi discutido neste capítulo, no item 3 do parágrafo B, onde obtivemos o resultado (3.46), que iremos reescrever trocando $n(r)$ por $\rho(r)$ para evitar dubiedades na notação que segue, isto é,

$$\frac{\rho(r)}{\rho(r_s)} = \frac{\exp(-e\Delta\phi/kT)}{1 + \frac{\rho(r_s)}{N} [\exp(-e\Delta\phi/kT) - 1]}, \quad (3.90)$$

onde $\Delta\phi = \phi(r) - \phi(r_s)$.

Uma vez que estamos estudando partículas esféricas é aconselhável o uso deste tipo de coordenadas, ficando a equação de Poisson-Boltzmann com a forma

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \epsilon \left(\frac{\partial \phi}{\partial r} \right) \right] = -4\pi\rho, \quad (3.91)$$

onde $\epsilon = \epsilon(E)$ e $\rho = \rho(\phi)$ são dados por (3.89) e (3.90) respectivamente. Efetuando as diferenciais em (3.91) e adotando a notação $\phi' = \partial\phi/\partial r$ e $\phi'' = \partial^2\phi/\partial r^2$, teremos

$$\phi'' + \frac{\epsilon'(\phi')}{\epsilon(\phi')} \phi' + \frac{2}{r} \phi' + \frac{4\pi\rho(\phi)}{\epsilon(\phi')} = 0, \quad (3.92)$$

sendo $\epsilon'(\phi)$ dado por

$$\begin{aligned} \epsilon'(\phi') = & -3\alpha \frac{\phi''}{\phi'} \frac{1}{\sinh^2(-\beta\phi')} + \frac{6\alpha}{\beta} \frac{\phi''}{\phi'^3} + \\ & + \frac{3\alpha}{\beta} \frac{\phi}{\phi'^2} \coth(-\beta\phi'), \end{aligned} \quad (3.93)$$

onde α e β são dadas por

$$\alpha = \frac{2\pi N(n^2 + 2)^2 \mu_v^2}{9 v kT} A, \quad (3.94a)$$

e

$$\beta = \frac{B(n^2 + 2)\mu_v}{2 kT} B. \quad (3.94b)$$

Substituindo (3.93) em (3.92) obtemos

$$\phi'' + F(r, \phi, \phi') = 0, \quad (3.96)$$

onde

$$F(r, \phi, \phi') = \frac{\frac{2}{r}\phi' + \frac{4\pi\rho}{\epsilon}}{1 - \frac{3\alpha}{\epsilon \sinh^2(-\beta\phi')} + \frac{6\alpha}{\epsilon\beta\phi'^2} + \frac{3\alpha}{\epsilon\beta\phi'} \coth(-\beta\phi')}. \quad (3.97)$$

A equação (3.96) é uma equação diferencial não linear de segunda ordem, e podemos transformá-la num sistema de duas equações diferenciais de primeira ordem fazendo $u = \phi'$ e $v = \phi$, donde

$$u' + F(u, v) = 0 \quad , \quad (3.98a)$$

e

$$v' = u \quad . \quad (3.98b)$$

Nesta forma, podemos utilizar o método numérico de integração de Runge-Kutta de 4a. ordem⁴⁰, após estabelecermos as condições de contorno condizentes com o problema que estamos estudando. O equacionamento do problema até este ponto é geral e é aplicável a qualquer tamanho de esferas. Entretanto desejamos comparar os nossos resultados com os dados experimentais à nossa disposição e neste aspecto somos premiados com uma simplificação imediata. Dois tipos de esferas utilizadas por Udo e Souza^{12, 13} estão resumidas na Tabela 3.1, onde também apresentamos as intensidades dos campos elétricos E_0 , junto à superfície das mesmas. A dependência da constante dielétrica da água da intensidade do campo elétrico implica na seguinte relação, válida na vizinhança imediata das esferas

$$E_0 = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon(E_0)} \quad . \quad (3.99)$$

Da Figura 3.6 observamos que o valor da constante dielétrica para a água completamente saturada se situa em torno de 20, donde, os campos elétricos locais, junto à superfície das esferas é igual a

$$E_s = 0,26 \times 10^7 \text{ V/cm} \quad \text{para esferas com diâmetro de} \\ 910 \text{ \AA} \quad (\text{Lot n}^\circ \text{ LS 1132 B})$$

$$E_s = 0,12 \times 10^7 \text{ V/cm} \quad \text{para esferas com diâmetro de} \\ 1090 \text{ \AA} \text{ (Lot nº LS 1044 B)}$$

Consultando a Figura 3.6, observamos que estes campos elétricos, calculados com a constante dielétrica para a água completamente saturada, são insuficientemente fortes para contribuir de maneira significativa na dependência $\epsilon = \epsilon(E)$. Isto nos permite estabelecer, para esferas de poliestireno com diâmetros em torno dos 1000 Å a condição de contorno

$$E_o = -\phi'_o = \text{constante} \quad (3.100)$$

dada por (3.99). É óbvio que para esferas menores e/ou com densidades de carga maiores, esta condição de contorno deixa de prevalecer. Podemos então assumir a constante dielétrica da água como constante e igual a 78, o que nos permite reescrever (3.92) sob a forma

$$\phi'' + \frac{2}{r} \phi' + \frac{4\pi\rho(r)}{\epsilon} = 0 \quad (3.101)$$

que passa a ser a equação que devemos integrar. A outra condição de contorno estabelecemos a partir das características do sistema. Assumimos que o volume total da solução pode ser dividido em células de igual tamanho, cada uma contendo uma esfera. O volume de cada célula é dado por $\Omega = 4/3 \pi r_s^3$, e dentro de cada uma delas deve prevalecer neutralidade elétrica sobre o todo. Desta forma, podemos estabelecer a condição de contorno que consiste em que o campo elétrico sobre a superfície da célula seja nulo. Caso isto não se verificar, cargas elétricas poderiam fluir para dentro ou

para fora da célula, tirando-lhe a neutralidade elétrica necessária. Portanto,

$$\phi'(r=r_s) = 0 \quad . \quad (3.102)$$

Combinando (3.100) e (3.102) com (3.101), teremos que qualquer solução do problema de contorno não linear para a equação de Poisson-Boltzmann será única¹¹. Entretanto, para que a solução seja compatível com a realidade física do nosso problema, devemos introduzir a condição para a normalização das cargas elétricas, isto é,

$$\int_{\Omega} \rho \, dv = -Q \quad . \quad (3.103)$$

Resumindo, nosso problema está estruturado da seguinte maneira.

Devemos resolver a equação

$$\phi'' + \frac{2}{r} \phi' + \frac{4\pi\rho(r)}{\epsilon} = 0 \quad , \quad (3.104)$$

onde

$$\rho(r) = \rho(r_s) \frac{\exp(-e\Delta\phi/kT)}{1 + \frac{\rho(r_s)}{N} [\exp(-e\Delta\phi/kT) - 1]} \quad (3.105)$$

com $\Delta\phi = \phi(r) - \phi(r_s)$, sujeita às condições de contorno

$$\phi'_0 = - \frac{4\pi\sigma}{\epsilon} \quad (3.106a)$$

e

$$\phi'(r=r_s) = 0 \quad . \quad (3.106b)$$

Para resolver a equação (3.104) pelo método de Runge - Kutta, é necessário conhecer em um dado ponto $\phi(r)$ e $\phi'(r)$ simultaneamente. Por isto, para solucionar (3.104) iniciamos com a condição de contorno (3.106a) e um valor para ϕ_0 arbitrário. Este valor de ϕ_0 é ajustado até que se obtenha a condição de contorno (3.106b). Em seguida, conhecendo-se a função $\phi = \phi(r)$ efetua-se a integral referente à condição de normalização (3.103). Dependendo do valor obtido, retorna-se ao procedimento acima descrito com um novo valor para $\rho(r=r_s)$, até que se obtenha um resultado para $\phi = \phi(r)$ que satisfaça a todas as equações, isto é, de (3.103) até (3.106). Os detalhes do procedimento numérico estão desenvolvidas na Tese de Mestrado apresentada por A. Caliri⁴². Portanto, $\rho(r_s)$, isto é, a densidade de carga na superfície da célula é o valor que é ajustado neste processo iterativo.

O cálculo foi efetuado inicialmente para as esferas de poliestireno com diâmetro de 1090 Å. Para cada valor de r_s , isto é, para cada concentração o processo foi repetido, permitindo-nos obter o potencial $\phi_0(r_s)$ na superfície das esferas em função da concentração r_s . Estes valores levados em (3.85) nos permitem obter a interação de repulsão entre duas esferas em função da distância entre seus centros ($2r_s$), e o resultado está ilustrado na Figura 3.13, isto é, a curva para $Q = 4898$ elétrons correspondente à densidade de carga superficial $\sigma = 2,1 \text{ uc/cm}^2$ (veja Tabela 3.1).

3. Discussão

No item 1 do presente parágrafo, obtivemos o potencial de atração que uma esfera sofre devido aos seus vizinhos mais pró

FIGURA 3.13
 Repulsão entre duas esferas.

Handwritten notes:
 $Q = 2939 \text{ elétrons}$
 $R_0 = \text{raio da esfera}$

ximos. Da Figura 3.12, observamos que a ordem de grandeza deste potencial não ultrapassa a 10^{-16} erg para as distâncias que estamos interessados. Por outro lado, os resultados obtidos para o potencial repulsivo é da ordem de 10^{-9} erg (veja Figura 3.13), o que evidencia de maneira dramática a irrelevância das forças atrativas para os sistemas que estamos estudando. Isto nos permite concluir, de maneira segura, que a interação entre as esferas que estamos estudando é de natureza puramente repulsiva.

No Capítulo II mencionamos que forças puramente repulsivas são incapazes de estabelecer posições de equilíbrio estável, o que, juntamente com os resultados até agora obtidos, nos coloca o desafio de elucidarmos a natureza do ordenamento observado nas amostras por Udo e Souza^{12,13}, Crandall e Williams^{10,11,14} e por Marcelja, Mitchell e Ninham⁹. A primeira observação que podemos fazer a partir dos resultados apresentados na Figura 3.13 para as potenciais repulsivos para esferas de $1090 \text{ \AA}$ de diâmetro e carregadas com $Q = 4898$ elétrons, é de que a repulsão é significativa para distâncias que se estendem até 20 vezes o diâmetro da esfera ($kT \approx 10^{-13}$ erg). Por outro lado, a concentração mais baixa para a qual Udo e Souza^{12,13} obtiveram ordenamento foi de $1,14 \times 10^{12}$ esferas/cm³. Para esta concentração determinaram um parâmetro de rede (bcc) de $8,7 \times 10^{-5}$ cm, que corresponde a $r_s = 4,28 \times 10^{-5}$ cm, ou seja, a $r_s/R_0 = 7.85$. Se admitirmos que o mecanismo de ordenamento é do tipo Kirkwood-Alder⁸, devemos definir para $r_s/R_0 = 7,85$ a concentração volumétrica efetiva de 0,54, o que nos fornece um raio efetivo para as esferas igual a 14,5 vezes o raio da esfera, pois,

$$\frac{R_{ef}^3}{r_s^3} = 0,54 \quad \text{e} \quad \frac{r_s}{R_o} = 7,85 \quad \text{donde} \quad R_{ef} = 14,5 R_o.$$

Desta maneira estaria explicado o ordenamento da amostra mais diluída. Resta esclarecer o ordenamento das amostras mais concentradas.

Na Figura 3.14 apresentamos o resultado para o potencial na superfície das esferas de 1090 Å de diâmetro, calculado no item 2 deste parágrafo, em função da concentração r_s . Observamos que à proporção que a concentração aumenta (r_s/R_o diminui) o potencial na superfície da esfera aumenta (fica menos negativo). Isto indica que para concentrações mais elevadas, o potencial químico dos H^+ na suspensão na água é maior do que aquele para concentrações mais diluídas, o que pode dar origem ao seguinte mecanismo. Quando a concentração é baixa, todos os radicais $-HSO_3$ presos às esferas se dissociam, uma vez que o potencial químico para os H^+ suspensos na água é mais baixo do que a energia que liga os H^+ aos SO_3^- . À proporção que a concentração das esferas aumenta, o potencial ϕ_o na superfície também aumenta, de forma que o potencial químico dos H^+ passa a ser mais elevado. Podemos então pressupor que ao se preparar uma amostra contendo esferas em concentração mais elevada, o número de $-HSO_3$ que irão se dissociar não irá ultrapassar o valor para o qual o potencial químico dos H^+ na água seja maior do que a energia de ligação dos HSO_3 .

Esta pressuposição é que nos levou a calcular o potencial de repulsão entre duas esferas com diâmetro de 1090 Å com metade da carga ($Q = 2449$ elétrons) conforme pode ser visto na Figu-

FIGURA 3.14
Potencial na superfície das esferas.

ra 3.13. Neste cálculo utilizamos o método exposto no item 2 do presente parágrafo. É claro que a validade do mecanismo acima descrito, implica numa modificação da condição de contorno (3.100), que deveria ser reescrita como sendo

$$\phi_O \leq \phi_{O \text{ máx}} \quad (3.107)$$

onde $\phi_{O \text{ máx}}$ é o potencial máximo na superfície, determinado pela energia de ligação do H^+ ao SO_3^- , no radical $-HSO_3$ preso à esfera. O desconhecimento do valor exato desta energia é que nos levou ao procedimento que estamos apresentando, e que pode ser ajustado aos resultados experimentais da seguinte maneira.

Postulando que o ordenamento das esferas se processa quando estão sujeitas a uma força repulsiva com intensidade igual àquela que se verifica para as amostras mais diluídas ($r_s/R_O = 7,85$) isto é, $2,38 \times 10^{-4}$ dinas (esta força está relacionada com o potencial químico do H^+) teremos que para 2449 elétrons esta força ocorre para a concentração $r_s/R_O \approx 3,2$. Pelos resultados de Udo e Souza^{12,13} isto corresponde a uma concentração de $\approx 6,2 \times 10^{13}$ esferas/cm³, permitindo-nos definir pelo critério já usado anteriormente, o raio efetivo $R_{ef} \approx 2,4 R_O$. O mecanismo de Kirkwood-Alder já havia sido invocado por Hachisu e Kose^{4,5} para explicar o ordenamento para concentrações acima de 5% de fração volumétrica ($r_s/R_O < 2,0$) conforme descrevemos no Capítulo II. Mediante o critério acima exposto, podemos estender esta conclusão para amostras extremamente diluídas de uma maneira bastante consistente. Obviamente ainda falta a elaboração de uma justificativa teórica para explicar o ordenamento das esferas para quando estão sujeitas à força repul-

siva de $2,38 \times 10^{-4}$ dinas (considerando apenas duas esferas), que foi obtida a partir do ajuste da curva correspondente a $Q = 4898$ elétrons na Figura 3.13, aos dados experimentais mais diluídos em que se observou o ordenamento.

CAPÍTULO IV

TRANSIÇÕES DE FASE NA ESTRUTURA ORDENADA

A. Introdução

No Capítulo III analisamos exhaustivamente as características físicas do sistema formado por esferas de poliestireno em suspensão aquosa. Mediante a integração numérica da equação de Poisson-Boltzmann não linearizada, obtivemos o potencial repulsivo entre duas esferas. Também avaliamos o potencial atrativo em função da concentração, e verificamos que o mesmo pode ser desprezado frente ao potencial repulsivo. Desenvolvemos em seguida uma sistemática para definir um raio efetivo para as esferas, permitindo-nos estender o mecanismo proposto por Kirkwood-Alder para explicar o ordenamento verificado em amostras com baixíssimas concentrações de esferas.

Entretanto, não nos foi possível concluir sobre a fase assumida pelos sistemas ordenados. O mecanismo de Kirkwood-Alder consiste num processo de empacotamento de esferas e para que as concentrações cheguem aos valores por eles preditos, foi necessária a definição de um raio efetivo para as esferas. Uma vez que existe uma interação entre as esferas, a fase adotada pelo sistema ordenado será aquela que tiver a mais baixa energia. Antes de nos dedicarmos ao cálculo da energia de formação para uma estrutura bcc ou fcc, vejamos se é necessário levar em consideração a energia térmica do sistema.

B. Amortecimento pela água

Uma das perguntas que surge imediatamente ao se contemplar a suspensão aquosa de esferas de poliestireno é sobre a existência de vibrações correlacionadas que seriam o equivalente macroscópico de fonons em cristais comuns. Obviamente que para responder a esta pergunta é necessário analisar a influência da água no movimento das esferas, o que vamos fazer mediante um modelo unidimensional bastante simplificado.

Consideremos uma rede cristalina unidimensional conforme está esquematizado na Figura 4.1 e vamos assumir as seguintes simplificações:

- i) cada esfera apenas interage com seu vizinho mais próximo o que pode ser materializado por uma mola com constante K ;
- ii) a água exerce uma força de atrito na esfera que é proporcional à sua velocidade, isto é,

$$F_s = -\gamma \dot{u}_s$$

onde u_s é o deslocamento da esfera s medido a partir de sua posição de equilíbrio. γ é o coeficiente de amortecimento.

Podemos então escrever a equação de movimento para a partícula s como sendo

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = K(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) - \gamma \frac{du_s}{dt}, \quad (4.1)$$

onde M é a massa de uma esfera de poliestireno. Tomando para solução da equação (4.1) a expressão

$$u_{s+p} = A e^{i\omega t} e^{i(p+s)ka} \quad (4.2)$$

- posição de equilíbrio
- posição das esferas
- M massa das esferas

FIGURA 4.1 - Rede unidimensional

onde p é um número inteiro, positivo ou negativo, ω é uma frequência que pode ser complexa e k é o vetor de onda, a equação (4.1) fica

$$-\omega^2 u_s M = K(e^{ika} + e^{-ika} - 2)u_s - i\gamma\omega u_s, \quad (4.3)$$

a qual para que não tenha soluções triviais ($u_s = 0$) deve satisfazer

$$\omega^2 M + 2K(\cos ka - 1) - i\omega\gamma = 0. \quad (4.4)$$

A equação (4.4) tem para raízes

$$\omega = i \frac{\gamma}{2M} \pm \frac{1}{2} i \sqrt{\frac{\gamma^2}{M^2} - \frac{8K}{M}(1 - \cos ka)}. \quad (4.5)$$

Antes de prosseguirmos e analisarmos as raízes explicitamente, vejamos algumas ordens de grandeza. O raio das esferas

de poliestireno é da ordem de $r \approx 10^3 \text{ \AA} = 10^{-5} \text{ cm}$. O coeficiente de atrito para esferas é dado pela expressão de Stokes:

$$\gamma = 6\pi\eta r \quad , \quad (4.6)$$

onde η é a viscosidade da água, igual a $102,2 \times 10^{-6} \text{ kg seg/m}^2 \approx 10^{-2} \text{ dinas sec/cm}^2$. Portanto, o valor de γ é $\approx 2 \times 10^{-6} \text{ g.seg}$. A massa das esferas cuja densidade é $1,05 \text{ g/cm}^3$ é $M = 4 \times 10^{-15} \text{ g}$. A ordem de grandeza da constante de mola K pode ser avaliada a partir das medidas de Crandall e Williams¹⁶ para o módulo de Young, $E \approx 10 \text{ dinas/cm}^2$. O módulo de Young, é definido por

$$E = \frac{F/A}{x/\ell} \quad , \quad (4.7)$$

onde F é a força que atua na área A e x é a elongação produzida por F no comprimento ℓ . Para uma rede cúbica, idealizando um cristalite de lado NR onde N é o número de esferas e R é a distância entre as mesmas, podemos reescrever (4.7) como

$$E = \frac{F/N^2 R^2}{x/NR} \quad , \quad (4.8)$$

donde

$$F = xENR \quad . \quad (4.9)$$

Por outro lado, considerando uma das arestas do cristalite e, introduzindo molas de constante K , teremos:

$$F = KNx \quad . \quad (4.10)$$

Igualando (4.9) e (4.10), teremos

$$K = ER \quad , \quad (4.11)$$

donde $K \approx 10^{-4} \text{ dina/cm}$.

Podemos agora comparar os valores relevantes da expressão (4.5), obtendo,

$$\frac{\gamma^2}{M^2} \gg \frac{8K}{M} (1 - \cos ka) \quad \text{e} \quad \frac{\gamma}{2M} \gg \frac{2K}{\gamma} \quad . \quad (4.12)$$

Podemos então expandir o radical de (4.5) e mantendo apenas os termos em primeira ordem, teremos

$$\omega = i \frac{\gamma}{2M} \pm \frac{1}{2} i \frac{\gamma}{2M} \left[1 - \frac{4KM}{\gamma^2} (1 - \cos ka) \right] \quad , \quad (4.13)$$

obtendo as raízes

$$\omega' = i \frac{\gamma}{2M} \quad , \quad (4.14a)$$

e

$$\omega'' = i \frac{2K}{\gamma} (1 - \cos ka) \quad . \quad (4.14b)$$

A raiz ω' depende apenas do amortecimento, enquanto a raiz ω'' além do amortecimento, também depende da frequência da rede unidimensional não amortecida. Senão, vejamos. Fazendo $\gamma = 0$ em (4,4) obtemos para a frequência não amortecida o valor

$$\omega_O^2 = \frac{2K}{M} (1 - \cos ka) \quad , \quad (4.15)$$

que nos permite escrever a raiz ω'' como

$$\omega'' = i \frac{\omega_O^2 M}{\gamma} \quad . \quad (4.16)$$

Das raízes podemos obter a ordem de grandeza dos tempos de decaimento. De (4.14a) temos

$$\tau' = \frac{1}{\text{Im } \omega'} \approx 10^{-9} \text{ seg.} \quad (4.17)$$

que é um decaimento não relacionado com a frequência do sistema não amortecido. Corresponde ao tempo para "parar" uma esfera abandonada dentro de um potencial determinado pela constante de mola.

O decaimento relacionado com a raiz (4.16) é mais interessante

$$\tau'' = \frac{1}{\text{Im } \omega''} = \frac{\gamma}{\omega_0^2 M} \quad , \quad (4.18)$$

mostrando claramente que o tempo de decaimento é inversamente proporcional ao quadrado da frequência não amortecida. Para $k \rightarrow \pi/a$ $\omega_0^2 \approx 10^{11}$ donde $\tau'' \approx 5 \times 10^{-3}$. Para outros valores de k , ω_0^2 tem valores menores, implicando em tempos de decaimento maiores.

As conclusões que podemos tirar da análise acima, são as seguintes:

- i) o sistema é completamente amortecido pela ação da água;
- ii) no caso de se induzir uma oscilação forçada coletiva capaz de neutralizar o efeito da água, teremos a partir do momento em que se desliga o agente indutor da oscilação, um decaimento. Este é inversamente proporcional ao quadrado de frequência não amortecida.

Estas conclusões nos são de grande utilidade, pois nos permitem inferir que a transição bcc-fcc observada na fase ordenada é realizada sem a presença de vibrações correlacionadas, isto é, sem a existência de "fonons". Outra conclusão importante é a possibilidade de se efetuar experiências induzindo oscilações forçadas. Desligado o agente indutor das mesmas, pode-se medir o decaimento das oscilações pelo método de batimento ótico da luz es-

palhada, visto que os decaimentos são maiores do que 10^{-6} , tempos para os quais a técnica acima mencionada apresenta ótima resolução. Quanto aos subsídios teóricos necessários para interpretar as medidas deste tipo, retornaremos no capítulo que segue.

C. Transição bcc-fcc. Caso estático

Uma vez que o sistema é amortecido pela água, e, sabendo-se a partir de informações experimentais^{12, 13, 14} que o sistema apresenta fase bcc para concentrações baixas e estrutura fcc para concentrações mais elevadas, nos propomos a avaliar a razão

$$\frac{U_{bcc} - U_{fcc}}{|U_{bcc}|} \quad (4.19)$$

onde U_{bcc} e U_{fcc} são as energias do cristal quando tem estrutura b_{cc} e f_{cc} respectivamente. É nossa expectativa que (4.19) seja negativo para concentrações mais baixas, indicando que a fase mais estável é a bcc e que para concentrações mais elevadas seja positiva indicando que a estrutura fcc é a preferida. A concentração para a qual (4.19) é zero seria então uma região de coexistência entre as duas fases, pois ambas tem a mesma energia.

A maneira correta para avaliar (4.19) é utilizarmos os resultados obtidos no capítulo anterior. Entretanto, isto é de difícil execução pelas seguintes razões.

Conforme podemos observar nas Figuras 3.13, o potencial repulsivo entre duas esferas tem um decaimento relativamente lento, e sua ação se exerce sobre distâncias que podem incluir várias outras partículas além dos vizinhos mais próximos. É portan-

to necessário levar em consideração a contribuição de tantas esferas quantas forem necessárias para assegurar uma boa convergência para o potencial repulsivo nas duas estruturas. Além do mais, veremos que a diferença de energia fracional (4.19) entre as fases bcc e fcc é da ordem de 10^{-4} , o que torna necessário que nosso cálculo convirja até a quinta casa decimal. Para obter esta precisão necessitamos de uma forma analítica para o potencial repulsivo de maneira a nos possibilitar o desenvolvimento de técnicas que assegurem uma boa convergência. Devido a isto vamos simplificar o procedimento apresentado no capítulo anterior, assumindo que a constante dielétrica da água é constante e de que o tamanho dos íons pode ser desprezado, isto é, as esferas e os íons H^+ passam a ser pontuais.

Sob estas hipóteses a equação (3.91) fica sendo

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) = - \frac{4\pi}{\epsilon} \rho(r) \quad , \quad (4.20)$$

onde $\rho(r)$ é dado por (3.90) com $N \rightarrow \infty$, e que é

$$\rho(r) = \rho(r_s) \exp \left[-e\Delta\phi/kT \right] \quad , \quad (4.21)$$

onde $\Delta\phi = \phi(r) - \phi(r_s)$. Tratando os íons como sendo pontuais e considerando sistemas altamente diluídos introduzimos uma aproximação adicional, fazendo $\phi(r_s) = 0$. Desta forma (4.21) fica sendo

$$\rho(r) = \rho^+ \exp \left[-e\phi(r)/kT \right] \quad , \quad (4.22)$$

onde ρ^+ indica a densidade de cargas positivas quando o potencial é zero. Uma vez que os íons agora são pontuais (inclusive as esferas), tudo indica que o caminho a seguir é a aplicação da

teoria de Debye-Hückel. Devemos então incluir em (4.22) a densidade de cargas negativas, pois nesta teoria, trabalha-se num volume no qual o número de todos os tipos de partículas é apreciável. Neste caso, a densidade de cargas é dada por

$$\rho(r) = \rho^+ e^{-e\phi/kT} + \rho^- e^{Q\phi/kT}, \quad (4.23)$$

onde Q é a carga das esferas. Efetuando a linearização obtemos

$$\rho(r) = Z^+ e N^+ \left(1 - \frac{Z^+ e \phi}{kT} \right) + Z^- e N^- \left(1 - \frac{Z^- e \phi}{kT} \right), \quad (4.24)$$

onde exprimimos ρ^+ e ρ^- pelo número concentração N e pela valência Z de cada tipo de íon

$$\rho^+ = Z^+ e N^+ \quad \text{e} \quad \rho^- = Z^- e N^- \quad (4.25)$$

A expressão (4.24) fornece

$$\rho(r) = \sum_{i=+,-} \frac{Z_i^2 e^2 N_i \phi(r)}{kT}, \quad (4.26)$$

pois

$$Z^+ e N^+ + Z^- e N^- = 0, \quad (4.27)$$

devido à neutralidade elétrica existente na suspensão. Segundo esta teoria, o inverso do comprimento de blindagem é definido por

$$\lambda^2 = \frac{4\pi}{\epsilon kT} \sum_{i=+,-} N_i Z_i^2 e^2 \quad (4.28)$$

o que nos permite escrever (4.20) como

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) = \lambda^2 \phi \quad (4.29)$$

pois, de (4.28) e de (4.26) temos

$$\rho(r) = - \frac{\epsilon}{4\pi} \lambda^2 \phi(r) \quad . \quad (4.30)$$

A integração de (4.29), levando em consideração as diversas condições de contorno fornece (veja APÊNDICE E)

$$\phi(r) = \frac{Z^- e}{\epsilon} \frac{e^{-\lambda r}}{r} \quad , \quad (4.31)$$

ou

$$\phi(r) = \frac{-Q}{\epsilon} \frac{e^{-\lambda r}}{r} \quad . \quad (4.32)$$

Substituindo (4.32) em (4.30) obtemos a densidade de carga expressa em termos da blindagem λ ,

$$\rho(r) = \frac{Q\lambda^2}{4\pi} \frac{e^{-\lambda r}}{r} \quad . \quad (4.33)$$

Esta densidade de carga representa a estrutura que as cargas positivas devem assumir em termos da carga origem $-Q$, para que se verifique o potencial dado por (4.32). Quando colocamos o limite $\lambda \rightarrow 0$, teremos da expressão (4.33) que $\rho \rightarrow 0$, isto é, as cargas positivas anulam as cargas negativas como pode ser visto de (4.28). Conforme vimos no capítulo anterior, isto se verifica até certo ponto, quando o potencial na superfície da esfera $\phi_0(r_s)$, para dada concentração r_s , é maior do que a energia de ligação de HSO_3 . Enquanto este potencial não é atingido, com o aumento da concentração apenas se verifica uma compactação da nuvem dos H^+ em torno das esferas, o que naturalmente também implica numa alteração da blindagem λ . Por isto, a definição (4.28) para λ , obtida pela teoria de Debye Hückel, não se aplica para o nosso sistema. Além do mais, a equação (4.28) foi obtida como uma consequência

da linearização (4.24), que é altamente discutível na vizinhança de esferas pontuais com cargas da ordem de 10^3 elétrons. Por isto, preferimos não adotar os resultados da teoria de Debye-Hückel, passando a elaborar um pouco mais sobre o modelo que vamos utilizar.

Em primeiro lugar, baseados no resultado (4.32), vamos assumir que a interação entre duas esferas tem a forma dada por

$$U(r) = \frac{Q^2 e^{-\lambda r}}{r} \quad , \quad (4.34)$$

que também é a forma da interação entre duas esferas macroscópicas^{11,43}. Para simplificar o raciocínio que segue, postulamos que o potencial na vizinhança de uma esfera, tomada como base, é dado por

$$\phi(r) = -Q \frac{e^{-\lambda r}}{r} \quad , \quad (4.35)$$

de forma que a localização de outra esfera com carga $-Q$ em r resulta na interação (4.34). Evidentemente, no limite $\lambda \rightarrow 0$ recaímos no problema puramente Coulombiano, isto é, teremos no sistema apenas cargas negativas, surgindo o problema da neutralidade elétrica. Conforme já mencionamos, a densidade de carga (4.33), obtida pela aplicação da equação de Poisson em (4.35), é que é responsável pela blindagem que aparece em (4.33). Obviamente, a integração da densidade (4.33) sobre todo o espaço fornece a necessária neutralidade elétrica, sempre que $\lambda \neq 0$. Quando $\lambda = 0$ isto não ocorre, pois (4.33) fornece $\rho = 0$. Isto equivale a dizer que quando $\lambda \rightarrow 0$ as cargas positivas são comprimidas sobre as esferas, tendendo a anular seu efeito, ou seja, a variação de λ

equivale à alteração da estrutura da unidade responsável pelo potencial (4.35). Esta estrutura já foi analisada no Capítulo II. Agora que estamos desenvolvendo um modelo de esferas pontuais, a estrutura que leva ao potencial (4.35) deixa de ser relevante. Por outro lado, assumir o potencial (4.35) como um postulado nos leva ao problema de estabelecer a neutralidade elétrica, isto é, de estabelecer um fundo positivo que compensa as esferas que interagem via (4.34).

No caso do Cristal de Wigner (que é o limite de (4.34) quando $\lambda \rightarrow 0$) o fundo positivo é postulado como sendo a carga elétrica necessária de ser introduzida numa célula unitária para assegurar neutralidade elétrica. Isto é, se o sistema é formado por cargas pontuais $-Q$, o fundo positivo é definido como sendo

$$\rho_b = \frac{+Q}{\Omega} \quad (4.36)$$

onde Ω é o volume ocupado pela partícula $-Q$. É óbvio que não é este o papel desempenhado pela densidade (4.33), pois no limite $\lambda \rightarrow 0$ a densidade tende a zero.

Com base em argumentos físicos que vamos expor em seguida, definimos um fundo de cargas segundo

$$\rho_b(r) = \frac{Q}{\Omega} e^{-\lambda r} \quad (4.37)$$

onde introduzimos o volume Ω como um fator de normalização de maneira análoga ao que é comumente feito para o caso puramente Coulombiano, isto é, para o Cristal de Wigner conforme podemos ver em (4.36). As considerações que nos levaram a definir (4.37) são as seguintes:

- i) Assumimos um volume Ω inicialmente neutro e colocando no interior deste volume uma partícula que origina o potencial (4.35), a maneira correta para neutralizar esta partícula é a introdução de uma partícula imagem que gera o potencial

$$\phi(r) = Q \frac{e^{-\lambda r}}{r} \quad (4.38)$$

Este procedimento é o análogo à neutralização das cargas $-Q$ no caso do Cristal de Wigner quando se adiciona a carga $+Q$ em cada célula. É a média desta carga sobre Ω que fornece o fundo apropriado neste caso. No nosso caso, que podemos denominar Cristal de Wigner blindado, em cada ponto r em Ω se observa uma carga Coulombiana equivalente, Q_{eq} , dada por

$$Q_{eq} = -Q e^{-\lambda r} \quad (4.39)$$

localizada na origem $r=0$. Consequentemente, em cada ponto r é necessário definir uma carga $-Q_{eq}$ para compensar (4.39) a qual irá originar em cada ponto a densidade

$$\rho_b = - \frac{Q_{eq}}{\Omega} \quad (4.40)$$

a qual, com (4.39) fornece o fundo dado por (4.37).

- ii) Podemos afirmar que, após introduzir no volume Ω , inicialmente neutro, uma partícula que origina o potencial (4.35), será necessária uma carga total

$$Q_b(\lambda) = \int_{\Omega} \rho_b dv = \frac{4\pi Q}{\Omega} \int_0^{r_s} e^{-\lambda r} r^2 dr \quad (4.41)$$

onde r_s é o raio de uma esfera com volume Ω , para obter

neutralidade elétrica em Ω . O resultado de (4.41) é

$$Q_b(\lambda) = \frac{4\pi Q}{\Omega} \left[\frac{2}{\lambda^3} - \left(\frac{r_s^2}{\lambda} + \frac{2r_s}{\lambda^2} + \frac{2}{\lambda^3} \right) e^{-\lambda r_s} \right]. \quad (4.42)$$

Mediante este raciocínio é possível obter uma compreensão do que é subentendido por um fundo compensador no caso de potenciais de Coulomb blindado: é uma carga total igual a $Q_b(\lambda)$ dada por (4.42) e que é necessário distribuir dentro de Ω com a estrutura dada por (4.37) para compensar a partícula que origina o potencial (4.35).

- iii) Tomando o limite $\lambda \rightarrow 0$ na expressão (4.37) obtemos a densidade do fundo compensador do Cristal de Wigner. Também, como é de esperar, o limite de (4.42) quando $\lambda \rightarrow 0$ fornece $Q_b(\lambda=0)=Q$, resultados que tornam o presente modelo consistente.

Uma vez estabelecido o modelo, podemos calcular (4.19)

A energia U por célula é determinada da seguinte maneira:

Escolhemos uma das esferas blindadas como origem e imaginamos que podemos removê-la da rede sem perturbar a nuvem das cargas do fundo compensador dado por (4.27). Mediante esta hipótese podemos escrever a energia total por célula como sendo

$$U = - \frac{Q}{2} \left[\phi^{(1)} + \phi^{(2)} \right], \quad (4.43)$$

onde $\phi^{(1)}$ é o potencial na posição da partícula que removemos de vido a todas as outras partículas. Este termo é dado por

$$\phi^{(1)} = -Q \sum_{\ell} \frac{\exp(-\lambda R(\ell))}{R(\ell)}, \quad (4.44)$$

onde os $R(\ell)$ indicam o módulo das posições de equilíbrio das par-

tículas. O sinal no somatório significa que $R(\ell) = 0$ não está incluído na soma.

$\phi^{(2)}$ é o potencial no mesmo lugar devido ao fundo (4.37) que permaneceu inalterado quando removemos a esfera com carga $-Q$ e é dado por

$$\phi^{(2)} = \frac{4\pi Q}{\Omega} \int_0^{\infty} \frac{e^{-\lambda r}}{r} r^2 dr \quad , \quad (4.45)$$

onde o limite inferior de integração é zero uma vez que estamos desprezando o tamanho das partículas. Integrando (4.45) obtemos:

$$\phi^{(2)} = \frac{3Q}{\lambda_s^2 r_s} \quad , \quad (4.46)$$

onde colocamos $\lambda_s = \lambda r_s$ como um parâmetro adimensional e r_s é o raio do volume esférico da célula unitária Ω , definido por

$$\Omega = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \quad . \quad (4.47)$$

A expressão (4.43) fica então

$$U = + \frac{Q^2}{2} \left[\sum_{\ell} \frac{\exp(-\lambda R(\ell))}{R(\ell)} - \frac{3}{\lambda_s^2 r_s} \right] \quad . \quad (4.48)$$

Para avaliar (4.48) efetuamos um cálculo preliminar para avaliar a somatória. Apenas obtivemos uma convergência razoável após somarmos sobre 70 esferas de coordenação (3118 partículas) para a fase bcc e 60 (3102 partículas) para a estrutura fcc para valores de $\lambda_s > 1,0$. Para valores de λ_s inferiores a 1,0 a convergência não foi satisfatória e para $\lambda_s < 0,5$ simplesmente não convergiu como pode ser visto pelos resultados esquematizados na Figura 4.2.

FIGURA 4.2
Teste de convergência.

FIGURA 4.2 - Teste de Convergência

Devido a isto, decidimos adaptar o método de Ewald para a avaliação das somatórias que surgem em (4.48). Os detalhes da dedução, bem como o procedimento numérico são desenvolvidos por J. Medeiros⁴⁴ em sua tese para obtenção do título de Doutor em Física. A transformação teta é obtida com o auxílio da integral

$$\int_0^{\infty} \exp(-a^2 x^2 - b^2/x^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} \exp(-2ab) \quad , \quad (4.49)$$

o que permite escrever a somatória em (4.48) sob a forma

$$\sum_{\ell} \frac{e^{-\lambda R(\ell)}}{R(\ell)} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell} \int_0^{\infty} \exp(-|\vec{R}(\ell) - \vec{R}|^2 t^2 - \frac{\lambda^2}{4t^2}) dt. \quad (4.50)$$

O integrando em (4.50) sendo periódico em $\vec{R}$ com a periodicidade da rede, permite aplicar o método de Ewald sem maiores problemas. A transformação teta para $\vec{R} \rightarrow 0$ é

$$\sum_{\ell} \exp(-R^2(\ell) t^2) = \frac{\pi^{3/2}}{\Omega} \sum_h \frac{\exp(-\pi^2 y^2(h)/t^2)}{t^3} \quad , \quad (4.51)$$

onde $y(h)$ é o módulo dos vetores da rede recíproca. Dividindo a integral em (4.50) em dois domínios obtemos com (4.51) as seguintes integrais

$$I_1 = \int_0^E \exp\left(-\frac{\alpha}{t^2}\right) \frac{dt}{t^3} \quad , \quad (4.52)$$

e

$$I_2 = \int_E^{\infty} \exp\left(-a^2 t^2 - \frac{b^2}{t^2}\right) dt \quad . \quad (4.53)$$

E é o parâmetro de Ewald, que é arbitrário e escolhido de maneira a obter boa convergência. $\alpha = (\lambda^2/4 + \pi^2 y^2(h))$, $a = \vec{R}(\ell)$ e $b = \lambda/2$.

A integração de (4.52) é imediata. Para integrar (4.53) expandimos $\exp(-b^2/t^2)$ e integramos por partes obtendo

$$I_2 = - \sum_{K=0}^{\infty} (-1)^K \frac{b^{2K}}{(1-2K)K!} \frac{\exp(-a^2 E^2)}{E^{K-1}} + \sum_{K=0}^{\infty} (-1)^K \frac{b^{2K} 2a^2}{(1-2K)K!} I_3 \quad , \quad (4.54)$$

onde

$$I_3 = \int_E^{\infty} \frac{\exp(-a^2 t^2)}{t^{K-1}} dt \quad (4.55)$$

I_3 é facilmente integrada para $K=0,1$ e para $K \geq 1$ a integral é tabelada⁴⁵.

Levando os resultados em (4.48) obtemos o resultado final dado por

$$U = \frac{Q^2}{2r_s} \left[r_s A + r_s B + \lambda_s F_{ec}(\lambda_s/2) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-\lambda_s^2/4) - \frac{3}{\lambda_s^2} \right], \quad (4.56)$$

onde F_{ec} significa função erro complementar, e, onde A e B são dados por

$$\begin{aligned} A = \frac{2}{\sqrt{\pi} r_s} \sum_{\ell} \left\{ - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{\lambda_s^{2n} \exp[-R^2(\ell)/4]}{2^{2n}(1-2n)!} + \right. \\ + \left[\frac{\sqrt{\pi} R(\ell) \lambda_s^2}{8} + \frac{\sqrt{\pi}}{R(\ell)} \right] F_{ec}(R(\ell)/2) + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(1-2n)n!} \lambda_s \left(\frac{\lambda_s R(\ell)}{4} \right)^{2n-1} \\ \cdot \left[\frac{(-1)^{n-1} 2^{n-2}}{(2n-3)!!} F_{ec}(R(\ell)/2) + \frac{1}{2} \left(\frac{R(\ell)}{2} \right)^{3-2n} \right. \\ \cdot \left. \left. \exp[-R^2(\ell)/4] \sum_{m=0}^{n-2} \frac{(-1)^m 2^{m+1} R^{2m}(\ell)}{(2n-3)(2n-5) \dots (2m-2m-3)} \right] \right\} \quad (4.57) \end{aligned}$$

e

$$B = \frac{3}{r_s} \exp(-\lambda_s^2/4) \sum_{\ell'} \frac{\exp(-\pi^2 H^2(\ell'))}{(2\pi H(\ell')) + \lambda_s^2}, \quad (4.58)$$

onde redefinimos $R(\ell)$ por

$$\vec{R}(\ell) \leftarrow \frac{r_0}{2f} \vec{R}(\ell) \quad , \quad (4.59a)$$

e $H(\ell')$ é dado por

$$\vec{Y}(\ell') = \frac{f}{r_0} \vec{H}(\ell') \quad . \quad (4.59b)$$

Para a rede bcc, o conjunto de três inteiros $\ell \equiv (\ell_1, \ell_2, \ell_3)$ é todo par ou todo ímpar e $\ell' \equiv (\ell'_1, \ell'_2, \ell'_3)$ é todo par ou dois inteiros ímpares e um par. Para o caso de rede fcc, ℓ é trocado por ℓ' . Os vetores podem ser obtidos por $\vec{R}(\ell) = f\vec{n}(\ell)$ e $H(\ell') = \vec{n}(\ell)/f$, onde $\vec{n}(\ell)$ é o vetor cartesiano formado pelo conjunto dos números inteiros ℓ e ℓ' acima descritos.

A relação entre o raio r_s do volume esférico da célula unitária e o lado r_0 do cubo convencional da rede bcc ou fcc é $r_0 = fr_s$ onde $f = \sqrt[3]{8\pi/3}$ para a rede bcc e $f = \sqrt[3]{16\pi/3}$ para a rede fcc. Na avaliação de (4.56), (4.57) e (4.58), escolhemos para o parâmetro de Ewald $E = r_s^{-1}$, o qual provou ser uma boa escolha uma vez que deu boa convergência para todos os valores de λ_s , bastando efetuar a soma até a quinta esfera de coordenação.

Em (4.56), quando fazemos $\lambda \rightarrow 0$ nosso problema se transforma no problema Coulombiano puro, isto é num sistema formado por cargas pontuais $-Q$ com um fundo de cargas positivas com densidade Q/Ω . Ao efetuar este limite deve-se tomar cuidado, pois (4.46) e (4.58) divergem quando consideradas separadamente. Para eliminar a divergência separamos o termo em $H(\ell')=0$ de (4.58) e o analisamos juntamente com o resultado dado por (4.46). Tomando

os dois termos juntamente obtemos para $\lambda_s \rightarrow 0$

$$\lim_{\lambda_s \rightarrow 0} \left(\frac{3}{\lambda_s^2} \exp(-\lambda_s^2/4) - \frac{3}{\lambda_s^2} \right) = -\frac{3}{4} \quad (4.60)$$

Com (4.60) e fazendo $\lambda_s \rightarrow 0$ em (4.56) obtemos

$$U = \frac{Q}{2r_s} \left[2 \sum_{\ell} \frac{F_{ec}(R(\ell)/2)}{R(\ell)} + \frac{3}{4\pi^2} \sum_{\ell'} \frac{\exp -\pi^2 H^2(\ell')}{H^2(\ell')} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} - \frac{3}{4} \right] \quad (4.61)$$

que é idêntica com o resultado obtido por Fuchs⁴⁶ para o cristal de Wigner estático.

D. Resultados e Discussão

Os resultados numéricos para a diferença de energia fracional (4.19) estão resumidos na Figura 4.3. Para $\lambda r_s = 0$, isto é para a energia fracional do cristal de Wigner obtemos o valor de $0,62 \times 10^{-4}$ que coincide com o valor calculado por Fuchs⁴⁶ até a quinta casa decimal. Para $\lambda r_s = 1,05$ verificamos a ocorrência de uma transição de fase entre as estruturas fcc e bcc. Observamos que a transição ocorre mediante a contribuição de dois fatores, isto é, a concentração traduzida por r_s e a constante de blindagem λ . Isto nos permite concluir que na fase ordenada o sistema de Wigner blindado assume uma estrutura que é determinada pela energia da rede cristalina, exatamente como é o caso para o cristal de Wigner estático⁴⁷. Para $\lambda r_s = 0,25$ observamos um valor máximo para a diferença de energia fracional entre as duas fases, mostrando que para este valor a estabilidade de fase bcc é a

FIGURA 4.3 - Diferença de Energia Fracional

mais elevada.

A partir dos resultados obtidos para o modelo do Cristal de Wigner Blindado efetuamos algumas comparações com os sistemas formados por esferas de poliestireno em suspensão aquosa. Infelizmente as transições bcc-fcc observadas nestes sistemas por Crandalle e Udo^{11, 13, 14}, foram efetuadas com amostras pobremente especificadas, principalmente no que concerne às cargas elétricas superficiais das esferas⁴⁸. Avaliando o valor de λr_s com a expressão para λ obtida pela teoria de Debye-Hückel (4.28), com base nos resultados experimentais, verificamos que as transições observadas ocorrem para valores de λr_s que são diferentes para cada amostra (todos λr_s com aproximadamente a mesma ordem de grandeza) com uma ordem de grandeza maior do que o resultado teórico. Esta discrepância entre o resultado teórico e os resultados experimentais é mais uma prova de inadequação da fórmula (4.28) para a blindagem. Por outro lado, podemos estimar o valor de λ a partir dos cálculos que efetuamos no Capítulo III, resumidos na Figura 3.13, para esferas com diâmetro de 1090 Å. Udo e Souza⁴⁹ observaram que este tipo de esferas sofrem uma transição entre as concentrações de (bcc) $1,91 \times 10^{13}$ e (fcc) $2,53 \times 10^{13}$ esferas/cm³. Para estas concentrações elaboramos a Tabela 4.1.

Concluimos então que a transição bcc fcc foi observada para r_s/R_0 situado entre 3,5 e 4,9. Consultando a Figura 3.13, observamos que para $r_s/R_0 = 4,2$ corresponde um potencial repulsivo igual a 8×10^{-9} erg. Tomando para esta concentração $Q = 0,6 \times 4898 = 2939$ elétrons, obtemos λ da igualdade (4.62)

TABELA 4.1

CONCENTRAÇÃO (esferas/cm ³)	PARÂMETRO DE REDE EXPERIMENTAL (cm)	r_s (cm)	r_s/R_o
bcc $1,91 \times 10^{13}$	$4,2 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$	4,9
fcc $2,53 \times 10^{13}$	$4,9 \times 10^{-5}$	$1,91 \times 10^{-5}$	3,5

$$8 \times 10^{-9} \text{ erg} = \frac{Q^2 e^{-\lambda(2r_s)}}{2r_s} \quad (4.62)$$

que para um r_s médio igual a $2,3 \times 10^{-5}$ cm fornece $\lambda = 3,68 \times 10^4$. Portanto, para a energia de repulsão de 8×10^{-9} erg, obtido a partir de uma interpolação criteriosa na Figura 3.13, obtemos para a transição de fase o valor $\lambda r_s = 0,846$, que está em ótima concordância com o valor de 1,05 obtido pelo modelo pontual do Cristal de Wigner Blindado.

CAPÍTULO V

PROPRIEDADES DINÂMICAS DE UM MACROCRISTAL

A. Introdução

Neste capítulo discutiremos os aspectos dinâmicos das dispersões cristalizadas, estabelecendo diversos resultados parciais. Para o estudo da dinâmica destes sistemas será necessário nos apoiarmos em modelos simplificados como já fizemos no Capítulo IV, quando introduzimos o modelo do Cristal de Wigner Blindado, para o estudo da transição de fase bcc-fcc. Nesta ocasião vimos que a água provoca o amortecimento de qualquer vibração, o que naquela ocasião nos fez encarar o problema sob um ponto de vista puramente estático. Desta forma surge, de maneira natural, a pergunta sobre a utilidade de desenvolver o estudo dinâmico destas dispersões intrinsecamente estáticas. No que segue veremos que as motivações são diversas.

Em primeiro lugar, já mencionamos no Capítulo IV a possibilidade de efetuar medidas capazes de medir o decaimento de oscilações forçadas sobre as esferas de poliestireno. Estas medidas seriam um teste direto do modelo teórico, o qual por sua vez fornece informações sobre as constantes de força que atuam no sistema. No Capítulo II também apresentamos os resultados experimentais obtidos por Crandall e Williams¹⁴, os quais estudando as propriedades elásticas destes sistemas apenas foram capazes de avaliar por um método semi-indireto a ordem de grandeza do módulo de Young. O conhecimento da dinâmica do sistema possibilita a determinação teórica das diversas constantes elásticas do cris-

tal em suspensão. Isto, como veremos adiante, é obtido pelo método das ondas longas desenvolvido por Born e Huang⁵⁰.

Além destes aspectos de interesse direto para os sistemas de esferas de poliestireno em suspensão aquosa, surgem outros subprodutos dos modelos teóricos que empregamos. Veremos que mediante o conceito de Cristal de Wigner Blindado, nos é possível construir uma matriz dinâmica a qual se reduz à matriz dinâmica desenvolvida por Pollock e Hansen²⁰ quando a constante de blindagem λ , tende a zero. Isto nos permite, em todos os cálculos, obter valores limites ($\lambda \rightarrow 0$) que correspondem aos resultados para o cristal de Wigner não blindado.

O conhecimento das frequências do cristal de Wigner para diversas blindagens nos permite avaliar a energia livre para as estruturas bcc e fcc em função da concentração e da temperatura. Quando estas energias livres forem iguais existe uma possível transição de fase, a qual neste caso leva em consideração além da energia estática como no Capítulo IV, a energia vibracional do sistema. Estes conhecimentos nos permitirão elaborar um diagrama de fase, o qual designaremos Diagrama de Fase de Debye Wigner. Este diagrama tem como parâmetros a temperatura, a concentração e a blindagem. A transição bcc-fcc no plano correspondente à blindagem $\times$ concentração já foi determinada no Capítulo IV, e é a curva para a qual $\lambda r_g = 1,05$. A seguir vamos estabelecer as principais fórmulas para o cálculo das grandezas acima mencionadas.

B. Matriz dinâmica

A avaliação das componentes da matriz dinâmica (F.71) ,

envolve somas sobre potenciais que atuam a longas distâncias. Devido a isto é necessário recorrer ao modelo do Cristal de Wigner Blindado apresentado no Capítulo IV pois os resultados numéricos desenvolvido no Capítulo III não são aplicáveis para as convergências que necessitamos.

A energia potencial total do Cristal de Wigner Blindado obtemos da seguinte maneira. Novamente tomamos uma esfera como referência. Seja esta a esfera l , e avaliamos a repulsão que ela sofre devido a todas as outras esferas. Para isto novamente lançamos mão do artifício de subtraímos a esfera l do sistema, deixando a nuvem do fundo compensador intacta (veja Figura 5.1). As

FIGURA 5.1

sumimos que a nuvem continua centrada na posição de equilíbrio da esfera, ou seja, pressupomos que a nuvem é rígida, não acompanhando os deslocamentos das esferas. Sob esta hipótese o potencial no local da esfera retirada (que segundo nosso modelo é pontual) devido à esfera ℓ' é dado por

$$U_{\ell\ell'} = -Q \frac{e^{-\lambda|\vec{r}(\ell) - \vec{r}(\ell')|}}{|\vec{r}(\ell) - \vec{r}(\ell')|} \quad (5.1)$$

onde $\vec{r}(\ell)$ é a posição instantânea da esfera ℓ .

A força restorativa da partícula para a posição de equilíbrio é a força dipolar que se origina entre a partícula e o centro geométrico da nuvem do fundo compensador devido à assimetria das cargas. A esta energia potencial designamos $U_{\ell}[\vec{u}(\ell)]$ que é igual para todas as esferas fora do equilíbrio e é dado por (veja Figura 5.2)

$$U_{\ell}[\vec{u}(\ell)] = \frac{Q}{\Omega} \int_0^{u(\ell)} \frac{e^{-\lambda r}}{u(\ell)} 4\pi r^2 dr + \frac{Q}{\Omega} \int_{u(\ell)}^{\infty} \frac{e^{-\lambda r}}{r} 4\pi r^2 dr, \quad (5.2)$$

onde o primeiro termo é o potencial sobre a superfície esférica com raio igual ao módulo de $\vec{u}(\ell)$ devido às cargas no seu interior, com distribuição dada por $Q/\Omega \exp(-\lambda r)$ e o segundo termo é o potencial sobre a mesma superfície mas devido às cargas externas à esfera com raio $\vec{u}(\ell)$.

A equação (5.2) é facilmente integrável e fornece

$$U_{\ell}[\vec{u}(\ell)] = \frac{8\pi Q}{\Omega \lambda^3} \frac{1}{u(\ell)} - \frac{4\pi Q}{\Omega} \left(\frac{2}{\lambda^3 u(\ell)} + \frac{1}{\lambda^2} \right) e^{-\lambda u(\ell)}. \quad (5.3)$$

FIGURA 5.2

A energia potencial total do sistema é então dada por

$$U = U_0 - \frac{1}{2} Q \sum_{\ell} \sum_{\ell' \neq \ell} U_{\ell\ell'} - Q \sum_{\ell} U_{\ell} [u(\ell)] \quad (5.4)$$

Aqui U_0 é a auto energia do sistema, composta pela energia necessária para colocar as esferas nas diversas posições de equilíbrio $\vec{R}_{\ell}$, e pela energia para formar uma unidade blindada. Substituindo (5.2) e (5.3) em (5.4) obtemos

$$U = U_0 + \frac{1}{2} Q^2 \sum_{\ell} \sum_{\ell' \neq \ell} \frac{e^{-\lambda |\vec{r}(\ell) - \vec{r}(\ell')|}}{|\vec{r}(\ell) - \vec{r}(\ell')|} - Q^2 \sum_{\ell} \left[\frac{8\pi}{\Omega \lambda^3} \frac{1}{u(\ell)} - \frac{4\pi}{\Omega} \left(\frac{2}{\lambda^3 u(\ell)} + \frac{1}{\lambda^2} \right) e^{-\lambda u(\ell)} \right] \quad (5.5)$$

Agora expandimos U em torno das posições de equilíbrio $\vec{R}(\ell)$. Para isto reescrevemos (5.5) fazendo $\vec{r}(\ell) = \vec{R}(\ell) + \vec{u}(\ell)$ obtendo:

$$U = U_0 + \frac{1}{2} Q^2 \sum_{\ell} \sum_{\ell' \neq \ell} \frac{e^{-\lambda |\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell') + \vec{u}(\ell) - \vec{u}(\ell')|}}{|\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell') + \vec{u}(\ell) - \vec{u}(\ell')|} -$$

$$- \frac{Q^2}{\Omega} \sum_{\ell} \left[\frac{8\pi}{\lambda^3} \frac{1}{u(\ell)} + 4\pi \left(\frac{2}{\lambda^3 u(\ell)} + \frac{1}{\lambda^2} \right) e^{-\lambda u(\ell)} \right]. \quad (5.6)$$

Utilizando a forma vetorial da expansão de Taylor

$$f(\vec{r} + \vec{a}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\vec{a} \cdot \vec{\nabla})^n f(\vec{r}), \quad (5.7)$$

teremos

$$U = U_0 + \frac{1}{2} Q^2 \sum_{\ell} \sum_{\ell' \neq \ell} (\vec{u}(\ell) - \vec{u}(\ell')) \cdot \vec{\nabla}_{\ell\ell'}, U(|\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')|) +$$

$$+ \frac{1}{4} Q^2 \sum_{\ell} \sum_{\ell' \neq \ell} \left[(\vec{u}(\ell) - \vec{u}(\ell')) \cdot \vec{\nabla}_{\ell\ell'} \right]^2 U(|\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')|) -$$

$$- \frac{Q^2}{\Omega} \sum_{\ell} \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial U_{\ell}(u(\ell))}{\partial u(\ell\alpha)} \right)_0 u(\ell\alpha) -$$

$$- \frac{Q^2}{2\Omega} \sum_{\ell\ell'} \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial^2 U_{\ell}(u(\ell))}{\partial u(\ell\alpha) \partial u(\ell'\beta)} \right)_0 u(\ell\alpha) u(\ell'\beta). \quad (5.8)$$

onde $u(\ell\alpha)$ é a componente cartesiana $\alpha = x, y, z$ do deslocamento $\vec{u}(\ell)$ da partícula ℓ . A energia $U(|\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')|)$ é dada por

$$U(|\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')|) = \frac{e^{-\lambda |\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')|}}{|\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')|} \quad , \quad (5.9)$$

e

$$U_{\ell}(u(\ell)) = \frac{8\pi}{\lambda^3} \frac{1}{u(\ell)} - 4\pi \left(\frac{2}{\lambda^3} \frac{1}{u(\ell)} + \frac{1}{\lambda^2} \right) e^{-\lambda u(\ell)} \quad (5.10)$$

onde $u(\ell)$ é o módulo de $\vec{u}(\ell)$.

Na expansão acima, todas as derivadas são calculadas na posição de equilíbrio. Apenas mantivemos os termos de 2a. ordem em $\vec{u}(\ell)$ uma vez que estamos interessados na aproximação harmônica. Os termos lineares em $\vec{u}(\ell)$ são nulos o que pode ser facilmente verificado, ficando então a expressão (5.8) reduzida a

$$\begin{aligned} U = U_0 + \frac{1}{2} Q^2 \frac{1}{2} \sum_{\ell} \sum_{\ell' \neq \ell} \left[(\vec{u}(\ell) - \vec{u}(\ell')) \cdot \vec{\nabla}_{\ell\ell'} \right]^2 U(|\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')|) - \\ - \frac{Q^2}{\Omega} \frac{1}{2} \sum_{\ell\ell'} \sum_{\alpha\beta} \left[\frac{\partial^2 U_{\ell}(u(\ell))}{\partial u(\ell\alpha) \partial u(\ell'\beta)} \right]_0 u(\ell\alpha) u(\ell'\beta) \quad . \end{aligned} \quad (5.11)$$

Efetuada as derivadas ficamos com

$$\begin{aligned} U = U_0 + \frac{Q^2}{4} (\vec{u}(\ell) - \vec{u}(\ell'))^2 e^{-\lambda |\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')|} \left(- \frac{\lambda}{|\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')|^2} - \right. \\ \left. - \frac{1}{|\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')|^3} \right) + \left[(\vec{u}(\ell) - \vec{u}(\ell')) \cdot (\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')) \right]^2 \\ \left(\frac{\lambda^2}{|\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')|^3} + \frac{3\lambda}{|\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')|^4} + \frac{3}{|\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')|^5} \right) \\ e^{-\lambda |\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')|} + \frac{4\pi}{3} \frac{Q^2}{\Omega} \frac{1}{2} \sum_{\ell} u^2(\ell) \quad , \quad (5.12) \end{aligned}$$

que nos permite calcular o termo $\phi(\ell\alpha, \ell'\beta)$ definido no APÊNDICE F equação (F.8):

$$\begin{aligned} \phi(\ell\alpha, \ell'\beta) = & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial u(\ell\alpha) \partial u(\ell'\beta)} \right)_0 = \frac{4\pi Q^2}{3\Omega} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\ell\ell'} + \left[\frac{Q^2}{2} \left(\frac{\lambda}{|\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')|^2} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{|\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')|^3} \right) \delta_{\alpha\beta} - \frac{Q^2}{2} [R(\ell\alpha) - R(\ell'\alpha)] [R(\ell\beta) - R(\ell'\beta)] \right. \\ & \left. \left(\frac{3}{|\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')|^5} + \frac{3\lambda}{|\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')|^4} + \frac{\lambda^2}{|\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')|^3} \right) \right] \\ & e^{-\lambda |\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')|} \end{aligned} \quad (5.13)$$

Podemos então escrever as componentes da matriz dinâmica a partir da equação (F.71) onde escolhemos $\vec{R}(\ell)$ como origem e lembramos que

$$\frac{1}{2} \sum_{\ell} \sum_{\ell' \neq \ell} f_{\ell\ell'} = \sum'_{\ell} f_{\ell}$$

onde o apóstrofe no sinal da somatória significa que o termo $\ell = 0$ é excluído.

$$\begin{aligned} D_{\alpha\beta}(\vec{k}) = & \frac{4\pi Q^2}{M\Omega} \left\{ \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} + \frac{\Omega}{4\pi} \sum'_{\ell} \left[\left(\frac{1}{R^3(\ell)} + \frac{\lambda}{R^2(\ell)} \right) \delta_{\alpha\beta} - R(\ell\alpha) R(\ell\beta) \right. \right. \\ & \left. \left. \left(\frac{3}{R^5(\ell)} + \frac{3\lambda}{R^4(\ell)} + \frac{\lambda^2}{R^3(\ell)} \right) \right] \right\} e^{-\lambda R(\ell) + i\vec{k} \cdot \vec{R}(\ell)} \end{aligned} \quad (5.14)$$

Introduzindo as convenções já utilizadas no capítulo anterior, isto é,

$$\lambda_s = \lambda r_s \quad \text{e} \quad \vec{R}(\ell) = \frac{fr_s}{2} \vec{n}(\ell) \quad (5.15)$$

onde $\vec{n}(\ell)$ é o vetor formado pelos conjuntos de números inteiros ,
definidos no Capítulo IV, obteremos

$$D_{\alpha\beta}(\vec{k}) = \frac{4\pi Q^2}{M\Omega} \left\{ \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} + \frac{1}{3} \sum_{\ell} \left[\left(\frac{8}{f^3 n^3(\ell)} + \frac{4\lambda_s}{f^2 n^2(\ell)} \right) \delta_{\alpha\beta} - \right. \right. \\ \left. \left. - f n(\ell\alpha) f n(\ell\beta) \left(\frac{24}{f^5 n^5(\ell)} + \frac{12\lambda_s}{f^4 n^4(\ell)} + \frac{\lambda_s^2}{4f^3 n^3(\ell)} \right) \right] \right\} \\ - \frac{\lambda_s f n(\ell)}{2} + i \vec{k} \cdot \vec{R}(\ell) \quad e \quad (5.16)$$

Para manter consistência com a notação utilizada no Capítulo IV ,
redefinimos $R(\ell) = f n(\ell)$ e designamos $\omega_p^2 = 4\pi Q^2 / M\Omega$ para a frequên-
cia de plasma (veja referências 19 e 20), obtendo

$$D_{\alpha\beta}(\vec{K}) = \omega_p^2 \left\{ \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} + \frac{1}{3} \sum_{\ell} \left[\left(\frac{8}{R^3(\ell)} + \frac{4\lambda_s}{R^2(\ell)} \right) \delta_{\alpha\beta} - \right. \right. \\ \left. \left. - R(\ell\alpha) R(\ell\beta) \left(\frac{24}{R^5(\ell)} + \frac{12\lambda_s}{R^4(\ell)} + \frac{\lambda_s^2}{4R^3(\ell)} \right) \right] \right\} e^{-\frac{\lambda_s R(\ell)}{2}} + \vec{K} \cdot \vec{R}(\ell) \quad (5.17)$$

onde $\vec{K} = \frac{\vec{k} r_s}{2}$.

Desta maneira, para cada densidade dada por r_s temos
uma frequência de plasma ω_p . Podemos então, com a matriz dinâmi-
ca colocada nesta forma, determinar as frequências do sistema, re-
solvendo a equação determinantal (F.72)

$$\left| D_{\alpha\beta}(\vec{K}) - \frac{\omega^2}{\omega_p^2} \delta_{\alpha\beta} \right| = 0 \quad , \quad (5.18)$$

onde $D_{\alpha\beta}(\vec{K})$ é a matriz dinâmica (5.17) dividida pelo quadrado da frequência de plasma ω_p^2 . A partir de (5.18), para cada valor de $\vec{K}$ teremos três resultados $\omega^2/\omega_p^2 = \omega_s^2$. Em resumo, podemos então, para dada blindagem $\lambda_s = \lambda r_s$, obter o respectivo espectro de frequência ω_s^2 , cuja grandeza é proporcional à densidade r_s , pois $\omega_p^2 = 3Q^2/M r_s^3$.

O cálculo de (5.18) não pode ser efetuado diretamente a partir da (5.17). Devido às lentas convergências que aparecem em (5.17), principalmente para baixos valores de λ_s , é necessário adaptar novamente o método de Ewald para os diversos termos, analogamente como fizemos no caso estático desenvolvido no Capítulo IV. Este desenvolvimento e a discussão dos resultados é apresentada detalhadamente por Medeiros⁴⁴ e não vamos nos alongar nesta discussão.

Conforme mencionamos no início do capítulo, estamos interessados em comparar nossos resultados com aqueles obtidos para o cristal de Wigner blindado. Para isto, fazemos o limite $\lambda_s \rightarrow 0$ em (5.17), obtendo

$$D_{\alpha\beta}(\vec{K}) = \omega_p^2 \left\{ \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} + \frac{8}{3} \sum_{\ell} \left(\frac{\delta_{\alpha\beta}}{R^3(\ell)} - \frac{3R(\ell\alpha)R(\ell\beta)}{R^5(\ell)} \right) \right\} e^{\vec{K} \cdot \vec{R}(\ell)} \quad (5.19)$$

Pollock e Hansen²⁰ obtiveram esta expressão para a matriz dinâmica seguindo o procedimento de Carr⁹, o qual estabeleceu esta equação partindo de um modelo para o cristal de Wigner não blindado. Cabe aqui mencionar que o desenvolvimento por ele

apresentado é obscuro, principalmente na parte que concerne à obtenção da força restorativa. Ele assume cada partícula (no caso elétron) envolvida por uma esfera de raio muito grande com carga positiva homogênea e com densidade que garante a neutralidade elétrica do sistema. Sob estas hipóteses ele obtém que os termos lineares na expansão de Taylor para o seu potencial, forneçam a contribuição do fundo (no caso $(2\pi/3) \int u^2(\ell)$) quando o potencial é integrado fora da esfera *de raio muito grande* considerada. Este procedimento no nosso parecer é dubio pois segundo o mesmo autor estes termos deveriam se anular unicamente por razões de simetria.

Antes de encerrar este parágrafo, devemos apontar algumas restrições do nosso modelo. Primeiro, a integração do segundo termo na equação (5.2) tem para extremo de integração infinito. Isto elimina a aplicabilidade do nosso modelo para os casos em que a blindagem é pequena (decaimento das cargas contribuintes da nuvem lento com a distância) ou para os casos em que a densidade de partículas é elevada. Pelo resultado (5.3) estamos assumindo que a superposição das cargas que originam o fundo compensador é desprezível, além de estarmos desprezando as cargas que originam os fundos das partículas vizinhas. A maneira correta de proceder seria a inclusão de uma condição de normalização para a distribuição das cargas responsáveis pelo fundo restringindo-as a ocupar uma só célula unitária, conforme fizemos para as cargas que originam a blindagem, no cálculo apresentado no Capítulo III. Este procedimento iria entretanto complicar demasiadamente a avaliação das frequências, conforme pode ser facilmente percebido.

C. Constantes elásticas

Neste parágrafo vamos desenvolver a conexão entre a descrição microscópica do sistema de esferas de poliestireno conforme apresentamos no parágrafo D com as propriedades elásticas macroscópicas, traduzidas pelas constantes elásticas. Vamos iniciar com um breve resumo da descrição macroscópica.

Segundo a lei de Hooke, para pequenas tensões a elongação é proporcional à tensão aplicada. A afirmação inversa também é verdadeira e é expressa por

$$S_{\alpha\gamma} = \sum_{\beta=1}^3 \sum_{\lambda=1}^3 C_{\alpha\gamma, \beta\lambda} e_{\beta\lambda} \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3 \quad (5.20)$$

onde $e_{\beta\lambda}$ é o tensor deformação (elongação) e $S_{\alpha\gamma}$ é o tensor tensão. As grandezas $C_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ são as denominadas constantes elásticas. São em número de 81 e formam um tensor de 4a. ordem, que liga dois tensores de segunda ordem, tensão e deformação. Tem as propriedades

$$C_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = C_{\gamma\alpha, \beta\lambda} \quad (5.21a)$$

e

$$C_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = C_{\alpha\gamma, \lambda\beta} \quad (5.21b)$$

que reduz o número de constantes de 81 para 36.

A partir da lei de Hooke pode-se mostrar⁵⁰ que a densidade de energia elástica é dada por

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\lambda} C_{\alpha\gamma, \beta\lambda} e_{\alpha\gamma} e_{\beta\lambda} \quad (5.22)$$

onde

$$C_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial e_{\alpha\gamma} \partial e_{\beta\lambda}} \right)_0 \quad (5.23)$$

e ϕ_0 é a densidade de energia na ausência de deformação.

A semelhança entre (F.3) e (5.22) é que sugere a ligação entre as constantes elásticas e a energia do potencial harmônico. A diferença é que agora lidando com um sistema macroscópico caracterizado por um conjunto de constantes macroscópicas. Estas por sua vez apresentam a mesma simetria permutacional⁵³ das grandezas microscópicas (F.10), isto é,

$$C_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = C_{\beta\lambda, \alpha\gamma} \quad (5.24)$$

e que por sua vez reduz o número de constantes independentes de 36 a 21. A simetria do cristal reduz ainda mais este número de constantes. Por exemplo, cristais cúbicos tem apenas 12 constantes elásticas diferentes de zero, das quais apenas 3 são independentes.

Adotando a notação consagrada pela elasticidade, onde

$\alpha\gamma$	11	22	33	(23,22)	(31,13)	(12,21)
$\downarrow$						
i	1	2	3	4	5	6

podemos reescrever (5.20) na seguinte forma

$$S_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_j \quad j = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \quad (5.25)$$

onde, devido a (5.24)

$$C_{ij} = C_{ji} \quad (5.26)$$

Suponhamos agora que o cristal é tensionado homogeneamente e de que a tensão é retirada num dado instante de tempo. As forças elásticas restorativas induzem vibrações, sendo que as equações que descrevem estas vibrações são

$$\rho \ddot{u}_\alpha = \sum_{\gamma\beta\lambda} C_{\alpha\gamma,\beta\lambda} \frac{\partial e_{\beta\lambda}}{\partial x_\gamma} \quad (5.27)$$

ou

$$\rho \ddot{u}_\alpha = \sum_{\gamma\beta\lambda} C_{\alpha\gamma,\beta\lambda} \frac{\partial^2 u_\beta}{\partial x_\lambda \partial x_\gamma} \quad (5.28)$$

pois o tensor de deformação é definido a partir dos deslocamentos que um ponto sofre devido à tensão aplicada, isto é,

$$e_{\alpha\beta} = \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} \right) \right) \quad (5.29)$$

onde $\vec{x} \equiv (x_\alpha, x_\beta, x_\gamma)$ são as coordenadas cartesianas do ponto considerado, ρ é a densidade do material. Para resolver (5.28) tentamos a solução

$$\vec{u}(\vec{x}) = \vec{u}(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\vec{x} - \omega(\vec{k})t)} \quad (5.30)$$

que substituída em (5.28) fornece

$$\rho \omega^2(\vec{k}) \underline{u}(\vec{k}) = \underline{A}(\vec{k}) \underline{u}(\vec{k}) \quad (5.31)$$

onde representamos o vetor deslocamento $\vec{u}(\vec{k})$ por uma matriz coluna $\underline{u}(\vec{k}) \equiv \{u_\alpha(\vec{k})\}$. As componentes da matriz real $\underline{A}$ são dadas por

$$\underline{A} \equiv \{A_{\alpha\beta}(\vec{k})\} = \sum_{\gamma\lambda} C_{\alpha\gamma,\beta\lambda} k_\gamma k_\lambda \quad (5.32)$$

A matriz $\underline{A}(\vec{k})$ é o análogo microscópico da matriz dinâmica (F.70), $D_{\alpha\beta}(\vec{k})$, considerada no APÊNDICE F. Para que (5.31) tenha soluções não triviais para $\underline{u}(\vec{k})$ a equação determinantal

$$\det|\rho^{-1} A_{\alpha\beta}(\vec{k}) - \omega^2(\vec{k}) \delta_{\alpha\beta}| = 0 \quad (5.33)$$

deve ser satisfeita. As soluções de (5.33) fornecem três valores para os quadrados da frequência para um onda ao longo do vetor $\vec{k}$. Estas representamos por $\omega^2(\vec{k}j)$ e mediante seu conhecimento, podemos obter os vetores deslocamentos $\vec{u}(\vec{k}, j)$, $j = 1, 2, 3$.

Os elementos da matriz $\underline{A}(\vec{k})$ são dados por

$$A_{11}(\vec{k}) = C_{11}k_1^2 + C_{66}k_2^2 + C_{55}k_3^2 + 2C_{16}k_1k_2 + 2C_{56}k_2k_3 + 2C_{15}k_1k_3$$

$$A_{12}(\vec{k}) = C_{16}k_1^2 + C_{26}k_2^2 + C_{45}k_3^2 + (C_{12} + C_{66})k_1k_2 + (C_{46} + C_{25})k_2k_3 + \\ + (C_{14} + C_{56})k_1k_3$$

$$A_{13}(\vec{k}) = C_{15}k_1^2 + C_{46}k_2^2 + C_{35}k_3^2 + (C_{14} + C_{56})k_1k_2 + (C_{45} + C_{36})k_2k_3 + \\ + (C_{13} + C_{55})k_1k_3$$

$$A_{22}(\vec{k}) = C_{66}k_1^2 + C_{22}k_2^2 + C_{44}k_3^2 + 2C_{26}k_1k_2 + 2C_{24}k_2k_3 + 2C_{46}k_1k_3$$

$$A_{23}(\vec{k}) = C_{56}k_1^2 + C_{24}k_2^2 + C_{34}k_3^2 + (C_{25} + C_{46})k_1k_2 + (C_{23} + C_{44})k_2k_3 + \\ + (C_{45} + C_{36})k_1k_3$$

$$A_{33}(\vec{k}) = C_{55}k_1^2 + C_{44}k_2^2 + C_{33}k_3^2 + 2C_{45}k_1k_2 + 2C_{34}k_2k_3 + 2C_{35}k_1k_3 \quad .$$

(5.34)

$\underline{A}(\vec{k})$ é quadrático em $\vec{k}$, donde $\omega^2(\vec{k})$ também o é, significando que $\omega(\vec{k}_j)$ é uma função linear do módulo de $\vec{k}$. Esta dependência linear é geralmente expressa por

$$\omega(\vec{k}_j) = C(\vec{k}_j) |\vec{k}| \quad , \quad j = 1, 2, 3 \quad (5.35)$$

onde $C(\vec{k}_j)$ é a velocidade de propagação das ondas acústicas correspondendo à $j^{\text{ésima}}$ raiz da frequência na direção $\hat{k} = \vec{k}/|\vec{k}|$.

Para achar o equivalente microscópico da expressão (5.31) que significa a conexão das constantes elásticas com as constantes de força contidas na matriz dinâmica, vamos aplicar o método perturbacional desenvolvido por Born⁵⁰. Iniciamos com a equação (F.71), do anexo F, para a matriz dinâmica, substituindo $\vec{k}$ por $\eta\vec{k}$, e expandimos cada quantidade dependente de $\vec{k}$ numa série de potências em torno do parâmetro η . Isto é um tratamento perturbativo no qual a direção de $\vec{k}$ é fixa e sua magnitude está variando. Teremos portanto

$$\underline{D}(\eta\vec{k}) = \underline{D}(\vec{k}=0) + \eta \sum_Y \left(\frac{\partial \underline{D}(\eta\vec{k})}{\partial k_Y} \right)_{\vec{k}=0} k_Y + \frac{\eta^2}{2} \sum_{Y\lambda} \left(\frac{\partial^2 \underline{D}(\eta\vec{k})}{\partial k_Y \partial k_\lambda} \right)_{\vec{k}=0} k_Y k_\lambda + \dots \quad (5.36)$$

que escrevemos na forma

$$\underline{D}(\eta\vec{k}) = \underline{D}^{(0)} + i\eta \sum_Y \underline{D}_Y^{(1)} k_Y + \frac{\eta^2}{2} \sum_{Y\lambda} \underline{D}_{Y\lambda}^{(2)} k_Y k_\lambda - \dots \quad (5.37)$$

onde todas as matrizes tem a dimensão três e suas componentes, indexadas pelas componentes cartesianas α, β , são dadas por

$$D_{\alpha\beta}^{(0)} = \sum_{\ell} \phi(0\alpha, \ell\beta) \quad ,$$

$$D_{\alpha\beta, \gamma}^{(1)} = - \sum_{\ell} \phi(0\alpha, \ell\beta) R(\ell\gamma) \quad , \quad (5.38)$$

e

$$D_{\alpha\beta, \gamma\lambda}^{(2)} = - \sum_{\ell} \phi(0\alpha, \ell\beta) R(\ell\gamma) R(\ell\lambda)$$

onde $R(\ell\gamma)$ é a componente γ do vetor posição $\vec{R}(\ell)$ da partícula ℓ . Todas as matrizes (5.38) são reais. A partir de sua definição é fácil demonstrar as seguintes propriedades

$$\underline{\underline{D}}^{(0)} = \underline{\underline{\tilde{D}}}^{(0)}$$

$$\underline{\underline{D}}_{\gamma}^{(1)} = \underline{\underline{\tilde{D}}}_{\gamma}^{(1)} \quad (5.39)$$

$$\underline{\underline{D}}_{\gamma\lambda}^{(2)} = \underline{\underline{\tilde{D}}}_{\gamma\lambda}^{(2)} \quad .$$

Vamos também representar os vetores de polarização e as frequências de um ramo j pelas seguintes expansões:

$$\underline{e}(\eta\vec{k}, j) = \underline{e}^{(0)}(\vec{k}j) + i\eta \underline{e}^{(1)}(\vec{k}j) + \frac{\eta^2}{2} \underline{e}^{(2)}(\vec{k}j) + \dots \quad (5.40)$$

e

$$\omega(\eta\vec{k}, j) = \eta\omega^{(1)}(\vec{k}j) + \frac{\eta^2}{2} \omega^{(2)}(\vec{k}j) + \dots \quad , \quad (5.41)$$

onde as frequências foram representadas numa série que garante $\omega \rightarrow 0$ para $\vec{k} \rightarrow 0$. (No caso de se efetuar o presente tratamento para um sistema diatômico, isto equivale a procurar resultados exclusivamente para os ramos acústicos). Substituindo (5.37), (5.40) e (5.41) em (F.61), a qual em forma matricial é

$$\underline{\underline{D}}(\vec{k}j) \underline{e}(\vec{k}j) - \omega^2(\vec{k}j) \underline{e}(\vec{k}j) = 0 \quad (5.42)$$

teremos, as seguintes equações após igualar as mesmas potências de η

$$\underline{D}^{(0)} \underline{e}^{(0)}(\vec{k}j) = 0 \quad (5.43)$$

$$\underline{D}^{(0)} \underline{e}^{(1)}(\vec{k}j) = - \sum_Y \underline{D}_Y k_Y \underline{e}^{(0)}(\vec{k}j) \quad , \quad (5.44)$$

e

$$\begin{aligned} \underline{D}^{(0)} \underline{e}^{(2)}(\vec{k}j) = & 2(\omega^{(1)}(\vec{k}j))^2 \underline{e}^{(0)}(\vec{k}j) - \sum_{Y\lambda} \underline{D}_{Y\lambda}^{(2)} k_Y k_\lambda \underline{e}^{(0)}(\vec{k}j) + \\ & + \sum_Y \underline{D}_Y^{(1)} k_Y \underline{e}^{(1)}(\vec{k}j) \quad . \end{aligned} \quad (5.45)$$

A equação (5.43) nos fornece uma solução não trivial que tem a forma

$$\underline{e}^{(0)}(\vec{k}j) = \sqrt{M} \underline{u}(j) \quad (5.46)$$

onde $\underline{u}(j)$ pode ser qualquer vetor arbitrário no espaço, pois

$$D_{\alpha\beta}^{(0)} \equiv \sum_{\ell} \phi(0\alpha, \ell\beta) = 0 \quad (5.47)$$

pela propriedade expressa no APÊNDICE F, equação (F.13) e (F.11).

Evidentemente existem três soluções independentes do tipo (5.46), correspondendo a qualquer conjunto de três vetores escolhidos mutuamente perpendiculares $\underline{u}(j)$, um para cada frequência $\omega(kj)$. Além destes vetores serem linearmente independentes eles permanecem até este ponto com módulo completamente arbitrário, arbitrariedade que poderemos remover com a equação de segunda ordem (5.45). Antes disto, vamos resolver a equação em primeira ordem (5.44). Para que esta equação seja solúvel vamos utilizar um conhecido teorema da álgebra que pode ser colocado na seguinte forma⁵².

Considerando-se as equações com as incógnitas $x_1, x_2, x_3, \dots, x_s,$

$$\sum_{n=1}^s A_{mn} x_n = C_n \quad , \quad m = 1, 2, \dots, s \quad , \quad (5.48)$$

pode-se resolver este sistema com o uso da matriz inversa de A_{mn} , suposta não singular, isto é,

$$\det |A_{mn}| \neq 0 \quad . \quad (5.49)$$

Existindo uma ou mais soluções $x_m(j)$ para a equação homogênea

$$\sum_{n=1}^s A_{mn} x_n(j) = 0 \quad , \quad (5.50)$$

onde j distingue as diferentes soluções quando existe mais de uma solução, tem-se que a matriz A_{mn} é singular. Neste caso o sistema não homogêneo (5.48) não é solúvel. A condição necessária e suficiente para que o mesmo seja solúvel é de que

$$\sum_{m=1}^s x_m(j) C_m = 0 \quad (5.51)$$

para todos os j . A relação (5.51) é uma relação de ortogonalidade entre $x_m(j)$ e C_m , considerando-se ambos os conjuntos de valores como vetores coluna com as componentes.

Substituindo a solução da equação em ordem zero, equação (5.46) na equação em ordem um (5.44) teremos

$$\underline{D}^0 \underline{e}^{(1)}(\vec{k}j) = - \sum_Y \underline{D}_Y^{(1)} k_Y \sqrt{M} \underline{u}(j) \quad , \quad (5.52a)$$

que sob forma de componentes fica

$$\sum_{\beta} D_{\alpha\beta}^{(0)} e^{(1)}(\beta|\vec{k}j) = - \sum_{\beta\gamma} D_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)} k_{\gamma} \sqrt{M} \mu(\beta|j) \quad . \quad (5.52b)$$

As incógnitas são $e^{(1)}(\vec{k}j)$. O lado direito e esquerdo de (5.52) correspondem à parte homogênea e não homogênea respectivamente. Observamos que o lado direito da igualdade (5.52), isto é, a parte homogênea, é idêntica em sua forma às equações de ordem zero (5.43). Uma vez que estas tem soluções da forma (5.46) onde todas as componentes $\underline{u}(j)$ são arbitrárias, é fácil verificar que a condição de solubilidade, (5.51), neste caso se reduz a

$$\tilde{\underline{e}}^{(0)}(\vec{k}j') \left\{ - \sum_{\gamma} \underline{D}_{\gamma}^{(1)} k_{\gamma} \underline{e}^{(0)}(\vec{k}j) \right\} = 0, \quad j, j' = 1, 2, 3 \quad (5.53)$$

a qual, com (5.46) fornece

$$M \sum_{\beta\gamma} D_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)} k_{\gamma} \mu(\beta|j) = 0 \quad . \quad (5.54)$$

Esta igualdade é satisfeita, o que pode ser verificado diretamente a partir da definição $\underline{D}_{\gamma}^{(1)}$, equação (5.38) e pela propriedade (F.22).

Antes de discutir a solução de (5.52) é interessante observar que esta equação tem uma interpretação intimamente relacionada com a deformação homogênea da rede. Numa região pequena comparada com o comprimento de onda de uma onda longa ($k \rightarrow 0$), a rede cristalina está num estado de deformação homogênea. Portanto, dentro de uma região deste tipo, os deslocamentos das partículas devido à onda de ordem zero, pode ser escrita como veja (5.40), (F.24) com $C = \sqrt{N}$ e (F.73))

$$\underline{u}^{(0)}(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{M}} \underline{e}^{(0)}(\vec{k}j) e^{i\eta\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad (5.55)$$

e que, com (5.45) fica

$$\underline{u}^{(0)}(\vec{R}) = \underline{u}(j) e^{i\eta\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad (5.56)$$

Esta onda, pode ser descrita em primeira ordem por uma deformação homogênea do tipo (F.14), devido a uma deformação externa macroscópica, com os parâmetros de deformação dados por (veja F.15)

$$u_{\alpha\beta} = \frac{\partial u^{(0)}(\alpha)}{\partial R(\beta)} = i\eta k_{\beta} u(\alpha, j) e^{i\eta\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad (5.57)$$

Aqui a exponencial pode ser considerada constante dentro da região que estamos analisando. Com (5.57) podemos escrever para (5.52) a seguinte expressão:

$$\sum_{\beta} D_{\alpha\beta}^{(0)} e^{(1)}(\beta|\vec{k}j) = - \sum_{\beta\gamma} \sqrt{M} D_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)} \frac{u_{\beta\gamma}}{i\eta} e^{-i\eta\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad (5.58)$$

que mediante as definições (5.38) fica

$$\sum_{\beta\ell} \phi(0\alpha, \ell\beta) \frac{i\eta}{\sqrt{M}} e^{(1)}(\beta|\vec{k}j) e^{i\eta\vec{k}\cdot\vec{R}} = - \sum_{\ell\beta} \phi(0\alpha, \ell\beta) \left(- \sum_{\gamma} u_{\beta\gamma} R(\ell\gamma) \right) \quad (5.59)$$

definindo

$$u^{(1)}(\beta) = \frac{i\eta}{\sqrt{M}} e^{(1)}(\beta|\vec{k}j) e^{i\eta\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad (5.60)$$

observamos mediante (5.60) que $u^{(1)}(\beta)$ representa os deslocamentos das partículas devido à onda em primeira ordem, isto é, a parte da onda associada com o termo em primeira ordem na expressão (5.40). O lado direito de (5.59) é a força que atua sobre a partí

na origem devido a uma deformação externa dada por (5.57). A equação (5.60) descreve portanto certos deslocamentos rígidos (considerando o fator exponencial constante na região em consideração) da rede cristalina, descrevendo portanto um estado interno de tensões. O lado esquerdo de (5.59) é a força negativa sobre a partícula na origem devido a esta tensão, de forma que (5.59) evidencia o equilíbrio entre estas tensões.

A interpretação de (5.52) torna-se fácil após estas considerações. A onda de ordem zero submete cada região da rede a uma tensão externa praticamente homogênea. A onda em primeira ordem, dada pela solução $\underline{e}^{(1)}(kj)$ de (5.52) descreve por sua vez a tensão interna induzida de forma a manter o equilíbrio elástico interno.

Retornando à solução de (5.52), vamos inicialmente definir $\underline{\sigma}$, inversa da matriz dinâmica em ordem zero, $\underline{D}^{(0)}$, suposta não singular. $\underline{\sigma}$ deve satisfazer a

$$\sum_{\beta} \sigma_{\alpha\beta} D_{\beta\gamma}^{(0)} = \delta_{\alpha\gamma} = \sum_{\alpha} D_{\alpha\beta}^{(0)} \sigma_{\beta\gamma} \quad . \quad (5.61)$$

Multiplicando (5.52) por $\sigma_{\mu\alpha}$ e somando sobre $\alpha=1,2,3$ obtemos

$$\sum_{\beta} \sum_{\alpha} \sigma_{\mu\alpha} D_{\alpha\beta}^{(0)} e^{(1)}(\beta|\vec{k}j) = - \sum_{\beta\gamma} \sum_{\alpha} \sigma_{\mu\alpha} D_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)} k_{\gamma} u(\beta|j) \sqrt{M} \quad (5.62)$$

$$e^{(1)}(\mu|\vec{k}j) = - \sum_{\alpha} \sigma_{\mu\alpha} \sum_{\beta\gamma} \sqrt{M} D_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)} k_{\gamma} u(\beta|j) \quad . \quad (5.63)$$

Uma vez que $D_{\alpha\beta}^{(0)}$ é simétrico em α e β , $\underline{\sigma}$ também é simétrica, isto

é,

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta\alpha} \quad . \quad (5.64)$$

Substituindo a solução de ordem zero (5.46) e a solução de primeira ordem (5.63) na equação de segunda ordem (5.45), obtemos:

$$\begin{aligned} D^{(0)}_{\underline{e}}(\vec{k}j) = 2 \left[\omega^{(1)}(\vec{k}j) \right]^2 \sqrt{M} - \sum_{\gamma\lambda} D^{(2)}_{\gamma\lambda} k_{\gamma} k_{\lambda} \bar{M} \underline{u}(j) - \\ \sum_{\gamma} D^{(1)}_{\gamma} k_{\gamma} \sum_{\lambda} \sqrt{M} \underline{\sigma} D_{\lambda} k_{\lambda} \underline{u}(j) \quad . \quad (5.65) \end{aligned}$$

A condição de solubilidade é obtida novamente como antes, multiplicando a parte não homogênea pela solução da homogênea, isto é,

$$M \left[\omega^{(1)}(\vec{k}j) \right]^2 = \frac{1}{2} \sum_{\gamma\lambda} M D^{(2)}_{\gamma\lambda} k_{\gamma} k_{\lambda} \underline{u}(j) - \frac{1}{2} \sum_{\gamma\lambda} M D^{(1)}_{\gamma} k_{\gamma} D^{(1)}_{\lambda} k_{\lambda} \underline{u}(j) \quad (5.66)$$

que escrevendo sob forma de componentes se reduz a

$$\frac{M}{\Omega} \left[\omega^{(1)}(\vec{k}j) \right]^2 u(\alpha|j) = \sum_{\beta} \left\{ \sum_{\gamma\lambda} [\alpha\beta, \gamma\lambda] k_{\gamma} k_{\lambda} + \sum_{\gamma\lambda} x_{\gamma, \beta\lambda} k_{\gamma} k_{\lambda} \right\} u(\beta|j) \quad (5.67)$$

onde

$$[\alpha\beta, \gamma\lambda] = \frac{M}{2\Omega} D^{(2)}_{\alpha\beta, \gamma\lambda} \quad (5.68a)$$

e

$$(\alpha\gamma, \beta\lambda) = - \frac{M}{2\Omega} \sum_{\mu\nu} D^{(1)}_{\alpha\mu, \gamma} \sigma_{\mu\nu} D^{(1)}_{\nu\beta, \lambda} \quad . \quad (5.68b)$$

As equações (5.57) satisfazem às seguintes propriedades

$$[\alpha\beta, \gamma\lambda] = [\beta\alpha, \gamma\lambda] = [\alpha\beta, \lambda\gamma] \quad (5.69a)$$

$$(\alpha\beta, \gamma\lambda) = (\beta\alpha, \gamma\lambda) = (\gamma\lambda, \alpha\beta) \quad (5.69b)$$

as quais são facilmente verificadas através das definições (5.38).

Podemos observar que a equação (5.66) que descreve ondas acústicas longas é semelhante à equação (5.41) que descreve ondas elásticas num meio inicialmente livre de tensões, especificamente, quando os coeficientes $\phi(0\alpha, l\beta)$ contidos nas definições (5.68) são definidos em relação a uma configuração de referência em que as tensões são nulas. No que segue, vamos verificar que para que as equações (5.67) e (5.41) sejam compatíveis, os colchetes $[\alpha\beta, \gamma\lambda]$ devem satisfazer certas relações, das quais podemos inferir que estas relações expressam restrições sobre as derivadas, as quais por sua vez estão relacionados com a condição de ausência de tensões. Nós não vamos prolongar neste assunto, o qual é discutido exhaustivamente por Born e Huang⁵⁰.

Para que (5.41) e (5.67) sejam idênticos é necessário que

$$\sum_{\gamma\lambda} C_{\alpha\gamma, \beta\lambda} k_\gamma k_\lambda = \sum_{\gamma\lambda} \{ [\alpha\beta, \gamma\lambda] + (\alpha\gamma, \beta\lambda) \} k_\gamma k_\lambda, \quad (5.70)$$

que se verifica para qualquer valor de $\vec{k}$. Segue que

$$C_{\alpha\gamma, \beta\lambda} + C_{\alpha\lambda, \beta\gamma} = 2[\alpha\beta, \gamma\lambda] + (\alpha\gamma, \beta\lambda) + (\alpha\lambda, \beta\gamma), \quad (5.71)$$

relações que devem ser satisfeitas, observando as relações de simetria (5.68), (5.20) e (5.24).

Consideremos os termos em colchetes em (5.71) conhecidos, e sejam as equações (5.71), as equações que determinam as

constantes elásticas $C_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$. Observamos que os termos em parênteses apresentam as mesmas propriedades de simetria com relação à permutação dos índices às constantes elásticas. Isto nos permite eliminar os parêntese, mediante a introdução de

$$C_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = d_{\alpha\gamma, \beta\lambda} + (\alpha\gamma, \beta\lambda) \quad , \quad (5.72)$$

de forma que (5.71) fica

$$d_{\alpha\gamma, \beta\lambda} + d_{\alpha\lambda, \beta\gamma} = 2 \alpha\beta, \gamma\lambda \quad . \quad (5.73)$$

As quantidades $d_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ devem evidentemente satisfazer as mesmas relações de simetria que $C_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ e $(\alpha\gamma, \beta\lambda)$. Vamos expressar estas relações nas duas maneiras que seguem:

$$d_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = d_{\gamma\alpha, \beta\lambda} \quad (5.74a)$$

e

$$d_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = d_{\beta\lambda, \alpha\gamma} \quad (5.74b)$$

Podemos agora considerar os termos $d_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ como sendo as incógnitas e procurar as soluções para (5.73) que sejam consistentes com (5.74a). Suponhamos para tal fim de que existem duas soluções distintas para (5.73) e que vamos designar por $d'_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ e $d''_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$, ambas consistentes com (5.74a). A diferença destas duas soluções deve ser simétrica no primeiro par de índices, isto é,

$$\Delta d_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = \Delta d_{\gamma\alpha, \beta\lambda} \quad , \quad (5.75)$$

e satisfazer à equação

$$\Delta d_{\alpha\gamma, \beta\lambda} + \Delta d_{\alpha\lambda, \beta\gamma} = 0 \quad , \quad (5.76)$$

que é obtida mediante a substituição de $d'_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ e $d''_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ em (5.73) e a posterior diferença das duas equações. Trocando os índices α e γ por γ e α , a equação (5.76) fica

$$\Delta d_{\gamma\alpha,\beta\lambda} + \Delta d_{\gamma\lambda,\beta\alpha} = 0 \quad . \quad (5.77)$$

De (5.74) segue que o primeiro termo em (5.76) é igual ao primeiro termo em (5.77). Subtraindo (5.77) de (5.76) obtemos

$$\Delta d_{\alpha\lambda,\beta\gamma} - \Delta d_{\gamma\lambda,\beta\alpha} = 0 \quad . \quad (5.78)$$

Em vista de (5.75) podemos permitir os dois primeiros índices em ambos os termos. Designando em seguida os índices λ, α, γ por α, γ, λ obtemos

$$\Delta d_{\alpha\gamma,\beta\lambda} - \Delta d_{\alpha\lambda,\beta\gamma} = 0 \quad . \quad (5.79)$$

Somando (5.79) com (5.75) teremos que

$$\Delta d_{\alpha\gamma,\beta\lambda} = 0 \quad , \quad (5.80)$$

donde $d'_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ e $d''_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ são necessariamente iguais. Isto significa que a solução de (5.73) é única. Pode-se verificar com o auxílio das relações de simetria (5.69a) que

$$d_{\alpha\gamma,\beta\lambda} = [\alpha\beta,\gamma\lambda] + [\beta\gamma,\alpha\lambda] - [\beta\lambda,\alpha\gamma] \quad (5.81)$$

satisfaz (5.73) e de que é simétrica no primeiro par de índices. Portanto, (5.81) é a única solução de (5.73), e além disto é consistente com a relação de simetria (5.74a).

Entretanto, a solução não é compatível, de maneira geral, com a relação de simetria (5.74b) que ainda não utilizamos. Isto

pode ser verificado mediante a substituição de (5.81) em (5.74b), que fornece as relações

$$[\beta\gamma, \alpha\lambda] - [\beta\lambda, \alpha\gamma] = [\alpha\lambda, \beta\gamma] - [\alpha\gamma, \beta\lambda] \quad (5.82)$$

Designando $\beta, \gamma, \alpha, \lambda$ por $\gamma, \beta, \lambda, \alpha$, a equação (5.82) fica

$$[\gamma\beta, \lambda\alpha] - [\gamma\alpha, \lambda\beta] = [\lambda\alpha, \gamma\beta] - [\lambda\beta, \gamma\alpha] \quad (5.83)$$

Somando (5.82) com (5.83) e levando em consideração as relações de simetria (5.69a), obtemos

$$[\beta\gamma, \alpha\lambda] = [\alpha\lambda, \beta\gamma] \quad (5.84)$$

Estas condições de compatibilidade, devem estar relacionadas com a condição de que a rede cristalina não está sujeita a tensões. Já mencionamos que os coeficientes $\phi(l\alpha, l'\alpha'')$ referem à rede cristalina sem tensões. Se isto é verdadeiro, (5.67) deve ser idêntico a (5.31), donde (5.84) deve ser automaticamente satisfeito.

Portanto, para uma rede livre de tensões (o que se verifica se (5.84) é verdadeiro), as constantes elásticas são dadas por (5.72) onde substituímos o valor de $d_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ dado por (5.81), isto é,

$$C_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = [\alpha\beta, \lambda\gamma] + [\beta\gamma, \alpha\lambda] - [\beta\lambda, \alpha\gamma] + (\alpha\gamma, \beta\lambda) \quad (5.85)$$

Ora, os colchetes e os parênteses são dados pelas equações (5.67) e (5.38), ou seja, são basicamente funções das constantes de força $\phi(0\alpha, l\beta)$ dadas pela equação (5.12). Estas constantes de força são um subproduto possível de se obter quando se avalia o espectro de frequência do cristal, de forma que a avali

ação de (5.85) se reduz a um problema de computação.

D. Energia livre e diagrama de fase Debye Wigner

No parágrafo B do presente capítulo, desenvolvemos o formalismo necessário para levantar o espectro de frequências de um cristal de Wigner blindado. Além da possibilidade de avaliar as constantes elásticas, este espectro nos permite avaliar todas as grandezas termodinâmicas, como por exemplo, o calor específico, a temperatura de fusão, etc. Dentre as grandezas que no momento mais despertam nosso interesse, está a avaliação da energia livre de Helmholtz, em função da temperatura e do parâmetro λ_s que é função da blindagem e da concentração. O conhecimento desta energia para as estruturas bcc e fcc nos permitirá prever a transição de fase entre estas duas estruturas, o que poderá ocorrer devido à variação de temperatura, da concentração ou da blindagem.

Vejamos como se calcula a energia livre por partícula. Esta energia é dada por

$$F(\lambda, r_s, T) = U_0 + F^{th} \quad (5.86)$$

onde U_0 é a auto energia do sistema, cujo cálculo já foi discutido no Capítulo IV. F^{th} é a contribuição térmica à energia livre, dada por

$$F^{th} = -kT \ln Z, \quad (5.87)$$

onde Z é a função de partição. Neste ponto utilizamos o modelo A apresentado no APÊNDICE F, onde o espectro de frequências foi

considerado como um sistema de $3N$ modos normais, cada um tendo a função de partição

$$Z_{\omega} = \sum_{n=0}^{3N} e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega/kT} \quad (5.88)$$

onde n é o nível de ocupação e ω é uma das frequências possíveis do sistema. Desenvolvendo (5.87) obtemos

$$Z_{\omega} = e^{-\hbar\omega/2kT} (1 - e^{-\hbar\omega/kT})^{-1}, \quad (5.89)$$

que nos fornece a energia livre correspondendo a uma frequência ω , isto é,

$$F_{\omega}^{th} = \frac{\hbar\omega}{2} + kT \ln(1 - e^{-\hbar\omega/kT}) \quad (5.90)$$

Designando por $g(\omega_s)$ a função que fornece a distribuição das frequências $\omega_s = \omega/\omega_p$ e cujo cálculo foi discutido no parágrafo B do presente capítulo, obtemos a contribuição térmica à energia livre, após considerar todos os modos de vibração possível pela fórmula

$$\begin{aligned} F^{th} = \int_{\omega_0}^{\omega_s^{max}} F_s d\omega_s &= \frac{3}{2} \hbar \omega_p \int_0^{\omega_s^{max}} \omega_s g(\omega_s) d\omega_s + \\ &+ 3kT\omega_p \int_0^{\omega_s^{max}} g(\omega_s) (1 - e^{-\hbar\omega_p \omega_s/kT}) d\omega_s \end{aligned} \quad (5.91)$$

onde a função distribuição $g(\omega_s)$ é normalizada conforme

$$\int_0^{\omega_s^{\text{máx}}} g(\omega_s) d\omega_s = 1 \quad (5.92)$$

e onde o fator 3 surge devido ao fato de estarmos calculando a energia por partícula.

Estamos portanto em condições de calcular a energia livre por partícula para as estruturas bcc e fcc. Os pontos em que a diferença

$$\Delta F = F_{\text{bcc}} - F_{\text{fcc}} \quad (5.93)$$

for igual a zero, teremos uma provável transição de fase.

A transição do caso estático já foi analisado no Capítulo IV onde concluimos que $\lambda_s = \lambda r_s = 1.05$ é o valor em que as energias estáticas das estruturas bcc e fcc são iguais. Podemos então, mediante este resultado e a avaliação de (5.93) construir um diagrama de fase, o qual designamos Diagrama de Fase Debye Wigner, em três dimensões. Os parâmetros seriam a blindagem λ , a densidade traduzida por r_s e a temperatura T . O resultado do Capítulo IV nos fornece a curva no plano $\lambda \times r_s$, que designamos por plano de Debye e que ilustramos na Figura 5.3

Falta portanto acrescentar à Figura 5.3, o eixo das temperaturas. Neste caso o plano $\lambda=0$ seria o plano de Wigner, pois essencialmente se refere ao cristal de Wigner tradicional.

Desejamos ainda mencionar que a transição de fase no plano de Wigner foi avaliado por L. Foldy⁵³ o qual entretanto está errado⁵⁴, sendo impossível obter a partir dos seus resultados

interpretações para esta transição de fase.

FIGURA 5.3 - Diagrama de Fase Debye-Wigner
Plano $T = 0^\circ\text{K}$

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Conforme pudemos inferir do texto, o presente trabalho é uma análise bastante geral dos sistemas de esferas de poliestireno em suspensão aquosa. Por isto, é de interesse fazer uma síntese das conclusões que obtivemos nos capítulos anteriores.

No Capítulo II descrevemos os vários trabalhos já existentes a respeito destes sistemas e demos enfoque aos fenômenos de maior interesse do ponto de vista de Física dos Sólidos. Ali observamos que as interpretações apresentadas por outros autores são várias, principalmente aquelas que concernem à transição ordem-desordem. Para amostras de alta concentração Luck et al¹ foram induzidos à interpretação do empacotamento puro das esferas, no qual elas inclusive estariam em contato. Isto foi reforçado pela estrutura hexagonal por eles observada. Para concentrações mais baixas, Hachisu e Kose^{5,6} continuaram invocando o mesmo processo, mas foram levados a admitir a existência de algum raio efetivo para as esferas a fim de alcançarem as concentrações previstas por Alder, Hoover e Young⁸ para justificar uma transição do tipo Alder-Kirkwood. Marcelja e Mitchell⁹ prepararam amostras extremamente diluídas em que adicionaram KCl para assegurar a existência de regiões entre as partículas em que a densidade de cargas elétricas era uniforme. Observando que o ordenamento nestas amostras persistia, repudiaram as interpretações de Hachisu e Kose^{5,6} sob o argumento da impossibilidade de definir um raio efetivo de

maneira não ambígua com base nas características estruturais das cargas. Por isto afirmaram de maneira vaga de que o processo de ordenamento deveria ser análogo ao que se verifica no Cristal de Wigner.

No Capítulo III, considerando amostras diluídas utilizadas nas experiências de Udo e Souza^{12,13}, investigamos cuidadosamente os potenciais atrativos e repulsivos que atuam sobre as esferas em suspensão. Concluímos que os potenciais atrativos são desprezíveis frente aos repulsivos. Este fato descartava nossa suspeita inicial de que as esferas de poliestireno quando na estrutura cristalina, ocupariam posições em que se verifica um mínimo secundário. Este mecanismo é conhecido prevalecer em colóides análogos, mas até o presente apenas foi verificado em amostras cujas concentrações aproximam as partículas a distâncias que estão entre 2 e 3 diâmetros⁴³. Baseados nas interpretações de Marcelja e Mitchell⁹, desenvolvemos um modelo que denominamos Cristal de Wigner Blindado. Calculamos a diferença da energia fracional estática entre as estruturas bcc e fcc, e obtivemos uma transição de fase para $\lambda r_s = 1,05$. Disto concluímos que no caso do Cristal de Wigner Blindado, a transição é determinada conjuntamente por dois fatores: a blindagem λ e a concentração r_s . Faltava verificar se este modelo teórico se adapta ao sistema de esferas de poliestireno. Inicialmente comparamos os valores teóricos com os valores experimentais, calculando λ segundo os resultados da teoria de Debye-Hückel. As discrepâncias foram da ordem de uma ordem de grandeza, comprovando-se a inoperância desta teoria. Procuramos então uma maneira para obter o valor de λ cor

reto.

Para isto nos apoiamos na forma do potencial repulsivo atuante entre duas esferas, obtida rigorosamente no Capítulo III, Figura 3.13. Escolhemos a concentração mais baixa em que se observou o ordenamento bcc da amostra para a qual efetuamos os cálculos, e postulamos que o ordenamento era determinado pela força repulsiva que as esferas sofrem a esta concentração. Isto nos foi sugerido pelo comportamento da curva representativa do potencial sobre a superfície da esfera, Figura 3.14, onde observamos que os mesmos aumentavam à proporção que aumenta a concentração. Daí lançamos a hipótese, baseados na diferença do potencial químico dos íons H^+ quando ligados ao HSO_3 da esfera e quando na suspensão, de que a quantidade de H^+ liberada pela esfera deveria depender da concentração. Calculamos então uma segunda curva para o potencial de repulsão entre duas esferas, mas considerando as mesmas com apenas meia carga. Sobre esta curva determinamos o ponto em que a tangente fosse igual à força repulsiva determinada sobre a curva relativa à esfera totalmente carregada. Este ponto correspondeu às concentrações mais elevadas determinadas por Udo e Souza^{12,13}. A partir daí, foi simples efetuar uma interpolação criteriosa e obter o valor correto para o λ correspondente à transição de fase observada. Obtivemos o valor $\lambda_{r_s} \approx 0,8$, o qual consideramos em excelente concordância com o resultado obtido pelo modelo do Cristal de Wigner Blindado.

Disto podemos concluir que as fases ordenadas nos sistemas formados por esferas de poliestireno em suspensão aquosa, se processam mediante um mecanismo análogo ao apresentado pelos

Cristais de Wigner, visto que a estrutura adotada é a de mais baixa energia. Por outro lado, assumindo este mecanismo como verdadeiro, é necessário definir uma força (determinada pelo valor do potencial químico do H^+ na suspensão) a partir da qual se obtém o valor da blindagem para a qual se processa o ordenamento. Isto por sua vez implica na definição de um raio efetivo dando margem à interpretação do tipo Kirkwood-Alder. Enfim, ambas conclusões são válidas, dependendo do modelo com que se encara o sistema real.

No Capítulo III ainda obtivemos outros resultados. Desenvolvemos um modelo para a determinação da dependência da constante dielétrica da intensidade do campo elétrico, obtendo os valores preditos para o caso de altas e baixas intensidades de campo. Além do mais, obtivemos uma expressão analítica ajustada ao resultado exato, que poderá ser de grande utilidade nos cálculos para sistemas preparados com esferas menores e/ou com maiores densidades de carga. Infelizmente para as esferas utilizadas em nossos cálculos esta dependência não se verifica devido às baixas intensidades do campo elétrico prevaescentes em toda a suspensão.

No Capítulo IV desenvolvemos o modelo para o Cristal de Wigner Blindado. Ali destacamos a ênfase que demos à conceituação do fundo compensador que assegura neutralidade elétrica e nos permite de maneira consistente recuperar os resultados obtidos por outros autores para o Cristal de Wigner sempre que fazemos $\lambda \rightarrow 0$. O modelo sugerido para o fundo compensador permite a eliminação das divergências que ocorrem na aplicação do Método de Ewald de maneira rigorosa e bastante elegante. O cálculo da diferença de

energia fracional para as estruturas estáticas bcc e fcc para o Cristal de Wigner Blindado nos forneceu uma mudança de fase para $\lambda r_s = 1,05$. Para $\lambda r_s = 0$ obtivemos os resultados para o Cristal de Wigner⁴⁶ e para $\lambda r_s = 0,25$, observamos o máximo de estabilidade para a estrutura bcc.

No Capítulo V estabelecemos diversos resultados que deverão ser utilizados em trabalhos futuros. Inicialmente desenvolvemos a matriz dinâmica para o Cristal de Wigner Blindado. Novamente verificamos que para $\lambda \rightarrow 0$ recuperamos a matriz dinâmica obtida por Pollock e Hansen²⁰. Mediante a expressão obtida, efetuamos cálculos preliminares e obtivemos frequências reais para vetores de onda com diversas simetrias, indicando a estabilidade do sistema.

Motivadas pelas experiências de Crandall e Williams¹⁴, que determinaram experimentalmente o modulo de Young para os sistemas em apreço, desenvolvemos para o Cristal de Wigner Blindado as expressões para as constantes elásticas pelo método das ondas longas. Acreditamos na validade deste procedimento visto a concordância obtida para a transição de fase bcc-fcc estática, pelo modelo de Cristal de Wigner Blindado e pelos dados experimentais.

Finalmente derivamos uma expressão para a energia vibracional do Cristal de Wigner Blindado em função da temperatura. Esta expressão será de utilidade na elaboração de um diagrama de fase tridimensional, em função da temperatura (T), concentração (r_s) e blindagem (λ). Os resultados para a transição bcc-fcc no plano $T = 0$ já foi determinado a partir dos resultados do Capítulo IV, sendo a parábola $\lambda r_s = 1,05$.

REFERÊNCIAS

1. W. Luck, M. Klier und H. Wesslau, *Berichte der Bunsengesellschaft* 67, 75 (1963)
2. J.W. Vanderhoff, H.J. Van den Hul, R.J.M. Tausk and J.T.G. Overbeek, *Clean Surfaces: Their preparation and Characterization for Interfacial Studies*. (G. Goldfinger Ed.), Dekker, New York, 1970.
3. P.A. Hiltner and I. Krieger, *J. Of Phys. Chem.* 73, 2386 (1969)
4. S. Hachisu, Y. Kobayashi and A. Kose, *J. of Colloid and Interface Science*, 42, 342 (1973).
5. A. Kose and S. Hachisu, *J. of Colloid and Interface Science* 46, 460 (1973).
6. S. Hachisu and Y. Kobayashi, *J. of Colloid and Interface Science* 46, 470 (1973).
7. D.J. Shaw *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth and Co. Ltd. 1970, London.
8. B.J. Alder, W.G. Hoover and D.A. Young, *J. Chem. Phys.* 49, 3688 (1968).
9. S. Marcelja, D.J. Mitchell and B.W. Ninham, *Chem. Phys. Letters* 43, 353 (1976).
10. R. Williams, R.S. Crandall and P.J. Wojtowicz, *Phys. Rev. Letters*, 37, 348 (1976).
11. R. Williams and R.S. Crandall, *Physics Letters* 48A, 225 (1974).
12. M.K. Udo, *Sobre a Cristalização de Esferas de Poliestireno em Suspensão Aquosa*, Tese para obtenção do título Mestre em Ciências apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, em Agosto de 1979.
13. M.K. Udo and M.F. de Souza, *aceito para publicação na Solid St. Comm.* (1980).

14. R.S. Crandall and R. Williams, *Science*, 198, 293 (1977).
15. R. Furth, *Nature (London)* 145, 741 (1940).
16. Referência 9, pag. 357.
17. E. Wigner, *Trans. Faraday. Soc.* 34, 678 (1938).
18. M. Gell-Mann and K.A. Brückner, *Phys. Rev.* 106, 364 (1957).
19. W.J. Carr Jr., *Phys. Rev.* 122, 1437 (1960).
20. E.L. Pollock and J.P. Hansen, *Phys. Rev.* A8, 3110 (1973).
21. H.J. van den Hull and J.W. Vanderhoff, *Journal of Colloid and Interface Science* 28, 336 (1968).
22. F. Booth, *J. of Chem. Phys.* 19, 391 (1951).
23. J.D. Bernal and R.H. Fowler, *J. of Chem. Phys.* 1, 515 (1933).
24. B.E. Conway, J.O'M. Bockris and H. Linton, *J. of Chem. Phys.* 24, 834 (1956).
25. P. Debye, *Polar Molecules* (Chemical Catalogue Company, Reinhold, New York, 1929).
26. L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1486 (1936).
27. J. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* 7, 911 (1939).
28. F. Booth, *The J. of Chem. Phys.* 19, 391 (1951).
29. P. Debye and E. Hückel, *Z. Physik*, 24, 185 (1923).
30. E. Wicke und M. Eign, *Z. Elektrochem.*, 56, 511 (1952).
31. P. Debye, *Physik Z.*, 21, 178 (1920).
32. W.H. Keesom, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 22, 129 (1921); 22, 643 (1921).
33. F. London, *Z. Physik*, 63, 245 (1930).
34. H.B.G. Casimir and D. Polder, *Phys. Rev.* 73, 360 (1948).
35. J.H. Schenkel and J.A. Kitchener, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 161 (1960).
36. H.C. Hamaker, *Physika* 4, 1058 (1937).

37. G.R. Zeichner and W.R. Scholwater, *J. of Coll. and Interface Sci.* 71, 327 (1979).
38. W. van Megen and I. Snook, *J. Chem. Phys.* 66, 813 (1977).
39. J. Frahm and S. Diekmann, *J. of Coll. and Interface Sci.* 70, 440 (1979).
40. R. Bronson in *Theory and Problems of Modern Introductory Differential Equations*, McGraw-Hill Inc. (1973).
41. P.B. Bailey, I.F. Shampine and P.E. Waltman in *Non linear Two Point Boundary Value Problem*, Academic Press, New York, 1968.
42. A. Caliri, *Interação entre Partículas Coloidais*, Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, para obtenção do Título de Mestre em Física, São Carlos, 1980.
43. E.J.W. Verwey and J. Th. G. Overbeek in *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1948.
44. João Medeiros e Silva, *Cristal de Wigner Blindado*. Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, para obtenção do Título de Doutor em Física, São Carlos, 1980.
45. I.S. Gradshteyn and I.M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and Products*. Academic Press, 1970, pg. 307, integral nº 3335.
46. K. Fuchs, *Proc. Roy. Soc. (London)* A151, 585 (1935), equação (15),
47. Referência 46, parágrafo 4.
48. Cada lote de esferas produzido apresenta características de carga diferente.
49. Infelizmente o lote utilizado por Udo e Souza (ref. 12 e 13) não é o mesmo para o qual van den Hull (ref. 21) determinou a densidade superficial.

50. M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford at the Clarendon Press, 1954.
51. J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1957.
52. R. Courant and D. Hilbert, *Methods of Mathematical Physics*, Interscience, New York, 1953, Vol. I.
53. L. Foldy, Phys. Rev. B3, 3 (1971).
54. R. Williams, comunicação particular.

APÊNDICE A

CAMPO ELÉTRICO DENTRO DE UMA CAVIDADE

Consideremos um dielétrico homogêneo e infinito com constante dielétrica estática ϵ_1 , o qual contém uma região esférica de raio a com constante dielétrica ϵ_2 . Desejamos calcular o campo elétrico dentro desta esfera gerado por um campo elétrico $\vec{E}$ longe da esfera sob consideração.

Seja o potencial elétrico ϕ tal que

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi \quad (A.1)$$

O potencial ϕ satisfaz à equação de Laplace

$$\nabla^2\phi = 0 \quad (A.2)$$

e tem as seguintes condições de contorno

$$\text{para } r \gg a, \quad \vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E}, \text{ isto é, } \phi = -Er \cos\theta \quad (A.3)$$

e

$$\text{para } r = 0, \quad \vec{E}_{\text{loc}} = \text{finito} \quad (A.4)$$

onde r é a distância a partir do centro da esfera e θ o ângulo entre r e o eixo z escolhido ao longo de $\vec{E}$. As outras condições de contorno são que a componente tangencial do vetor campo elétrico e a componente tangencial do vetor deslocamento elétrico sejam contínuos em $r = a$, isto é,

$$E_\theta = -\frac{1}{r} \frac{\partial\phi}{\partial\theta} \quad \text{contínuo em } r = a \quad (A.5)$$

e

$$D_r = \epsilon E \cos\theta \quad \text{contínuo em } r = a \quad (\text{A.6})$$

Desenvolvendo ϕ em esféricos harmônicos, teremos que devido a (A.3) apenas são mantidos os termos proporcionais a $\cos\theta$, e a solução de (A.2) será

$$\phi = - \left(\frac{A}{r^2} + Br \right) \cos\theta, \quad (\text{A.7})$$

onde A e B são constantes arbitrárias que terão diferentes valores fora (A_1, B_1) e dentro (A_2, B_2) da esfera. Portanto temos de (A.3) que $B_1 = E$ e de (A.4) que $A_2 = 0$. De (A.5) e (A.6) temos respectivamente

$$\frac{A_1}{a^3} + E = B_2 \quad (\text{A.8})$$

e

$$-2\epsilon_1 \frac{A_1}{a^3} + \epsilon_1 E = \epsilon_2 B_2 \quad (\text{A.9})$$

De (A.8) e (A.9) obtemos

$$\frac{A_1}{a^3} = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} E \quad (\text{A.10})$$

e

$$B_2 = \frac{3\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} E \quad (\text{A.11})$$

A constante B_2 é evidentemente o campo elétrico dentro da esfera, donde

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \frac{3\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \vec{E} \quad (\text{A.12})$$

APÊNDICE B
CÁLCULO DOS MOMENTOS

O momento $A[M^{2n}]$ é dado pela equação (3.28) do Capítulo III,

$$A[M^{2n}] = \frac{\mu^{2n} \sum_{pq} \binom{n}{p} \binom{p}{q} 5^{n-p} \iint d\gamma d\gamma' (8 \cos\gamma)^{p-q} (12 \cos\gamma')^q e^{-U_5/kT}}{\iint d\gamma d\gamma' e^{-U_5/kT}} \quad (B.1)$$

onde γ é o ângulo formado pelo dipolo central e um dos dipolos nas vértices e γ' é o ângulo formado por dois dipolos localizados nos vértices. Uma vez que consideramos as energias equivalentes para todas as orientações possíveis dos dipolos, a exponencial pode ser fatorada. Os valores que $\cos\gamma$ e $\cos\gamma'$ podem assumir são 0, 0, 1 relativos aos ângulos $\pi/2$, $\pi/2$ e 0. O termo genérico de (B.1) envolve a seguinte expressão

$$I_1 = \frac{\iint d\gamma d\gamma' (8 \cos\gamma)^{p-q} (12 \cos\gamma')^q e^{-U_5/kT}}{\iint d\gamma d\gamma' e^{-U_5/kT}}$$

$$I_1 = \frac{\int 3(12 \cos\gamma_{12})^q d(\cos\gamma_{12}) [\delta(\cos\gamma_{12}-1) + \delta(\cos\gamma_{12}) + \delta(\cos\gamma_{12})] \cdot \int (8 \cos\gamma_{01})^p d(\cos\gamma_{01}) [\delta(\cos\gamma_{01}-1) + \delta(\cos\gamma_{01}) + \delta(\cos\gamma_{01})]}{\int 3d(\cos\gamma_{12}) [\delta(\cos\gamma_{12}-1) + \delta(\cos\gamma_{12}) + \delta(\cos\gamma_{12})] \cdot \int d(\cos\gamma_{01}) [\delta(\cos\gamma_{01}-1) + \delta(\cos\gamma_{01}) + \delta(\cos\gamma_{01})]}$$

(B.2)

onde os índices, isto é, γ_{01} e γ_{12} são explicados na Figura (3.5).

Os valores que I pode assumir são

$$I = \begin{cases} \frac{12^q}{3} \frac{8^{p-q}}{3} & \text{para } q \neq 0 \text{ e } p-q \neq 0 \\ \frac{8^{p-q}}{3} & \text{para } q = 0 \text{ e } p-q \neq 0 \\ \frac{12^q}{3} & \text{para } q \neq 0 \text{ e } p-q = 0 \\ 1 & \text{para } q = 0 \text{ e } p-q = 0 \end{cases}$$

o que nos permite escrever (B.1) como

$$A[M^{2n}] = \mu^{2n} \sum_{pq} \binom{n}{p} \binom{p}{q} 5^{n-p} \frac{8^{p-q}}{\xi(p-q)} \frac{12^q}{\xi(q)} \quad (B.3)$$

onde

$$\xi(x) = \begin{cases} 3 & \text{para } x \neq 0 \\ 0 & \text{para } x = 0 \end{cases}.$$

O outro momento é $\vec{\mu} \cdot A[\vec{M}^{2n}]$ dado pela expressão (3.32)

do Capítulo III,

$$\begin{aligned} \vec{\mu} \cdot A[\vec{M}^{2n}] = & \mu^{2n+2} \left\{ \sum_{pq} \binom{n}{p} \binom{p}{q} 5^{n-p} \frac{\iint d\gamma d\gamma' (8 \cos \gamma)^{p-q} (12 \cos \gamma')^q e^{-U_5/kT}}{\iint d\gamma d\gamma' e^{-U_5/kT}} \right. \\ & + \sum_{pq} \binom{n}{p} \binom{p}{q} 5^{n-p} \frac{\iint d\gamma d\gamma' 2^{p-q} (4 \cos \gamma)^{p-q+1} (12 \cos \gamma')^q e^{-U_5/kT}}{\iint d\gamma d\gamma' e^{-U_5/kT}} \end{aligned}$$

(B.4)

O primeiro termo é dado por (B.2) e o segundo termo é obtido de maneira similar, fornecendo

$$\begin{aligned} \vec{\mu}A[\vec{M}^{2n}] = \mu^{2n+2} & \left\{ \sum_{pq} \binom{n}{p} \binom{p}{q} 5^{n-p} \left[\frac{8^{p-q}}{\xi(p-q)} \frac{12^q}{\xi(q)} + \right. \right. \\ & \left. \left. + 2^{p-q} \frac{4^{p-q+1}}{\xi(p-q+1)} \frac{12^q}{\xi(q)} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (B.3)$$

APÊNDICE C

MOMENTO DE DIPOLO μ DENTRO DE UM DIELÉTRICO EMFUNÇÃO DO SEU VALOR μ_v NO VÁCUO

De maneira análoga ao APÊNDICE A, consideremos um dielétrico homogêneo e infinito com constante dielétrica estática ϵ_1 , o qual contém uma região esférica de raio a com constante dielétrica ϵ_2 . Agora vamos calcular o campo elétrico dentro e fora desta esfera, induzido por um dipolo pontual μ colocado ao longo da direção z e no centro da esfera.

Novamente temos que o campo elétrico é dado por

$$\vec{E} = - \vec{\nabla} \phi \quad , \quad (C.1)$$

e o potencial deve satisfazer à equação de Laplace

$$\vec{\nabla}^2 \phi = 0 \quad . \quad (C.2)$$

As condições de contorno agora são

$$\text{para } r \rightarrow 0 \quad \phi = \frac{\mu}{\epsilon_2} \frac{\cos \theta}{r^2} \quad , \quad (C.3)$$

e

$$\text{para } r \gg a \quad E = 0 \quad . \quad (C.4)$$

As outras condições de contorno são a continuidade das componentes do campo elétrico e vetor deslocamento elétrico na superfície da esfera, isto é,

$$E_\theta = - \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} \quad \text{contínuo em } r = a \quad , \quad (C.5)$$

e

$$D_r = \epsilon E \cos \theta \quad \text{contínuo em } r = a \quad . \quad (C.6)$$

A solução geral de ϕ em vista de (C.3) deve manter os coeficientes dos cossenos, isto é,

$$\phi = - \left(\frac{A}{r^2} + Br \right) \cos \theta \quad (C.7)$$

De (C.4) teremos que $B_1 = 0$ e de (C.3) que $A_2 = - \mu / \epsilon_2$. Aplicando (C.5) e (C.6) teremos

$$\frac{A_1}{a^3} = - \frac{\mu}{\epsilon_2 a^3} + B_2 \quad (C.8)$$

e

$$-2\epsilon_1 \frac{A_1}{a^3} = \frac{2\mu}{a^3} + \epsilon_2 B_2 \quad . \quad (C.9)$$

Resolvendo (C.8) e (C.9) temos

$$\frac{A_1}{a^3} = - \frac{3}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{\mu}{a^3} \quad (C.10)$$

$$B_2 = \frac{2}{\epsilon_2} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{\mu}{a^3} \quad . \quad (C.11)$$

A constante B_2 representa o desvio do campo elétrico dentro da esfera devido à polarização do dielétrico fora da esfera, e é denominado campo de reação,

$$\vec{R} = \frac{2}{\epsilon_2} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{\vec{\mu}}{a^3} \quad . \quad (C.12)$$

Fora da esfera, o potencial é dado por

$$\phi = - \frac{A_1 \cos \theta}{r^2} = \frac{3}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{\mu \cos \theta}{r^2} \quad . \quad (C.13)$$

Por outro lado, sabemos que o potencial de um dipolo μ num meio infinito com constante dielétrica ϵ_1 é dado por

$$\phi = \frac{\mu_e}{\epsilon_1} \frac{\cos \theta}{r^2} \quad . \quad (C.14)$$

Sabemos que o dipolo μ no centro de uma esfera com constante dielétrica ϵ_2 é dado por (C.13). Colocando μ num meio ϵ_1 , teremos que o potencial fora da esfera pode ser representada por (C.14) se

$$\mu_e = \frac{3\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \mu \quad . \quad (C.15)$$

Se $\epsilon_1 = 1$, isto é, o vácuo e $\epsilon_2 = n^2$ o meio considerado, teremos

$$\mu_v = \frac{3}{2 + n^2} \mu \quad . \quad (C.16)$$

APÊNDICE D

EQUAÇÃO DE ONSAGER

Conforme mencionamos no item 2 do parágrafo B do Capítulo III, Onsager considera a ação do campo de reação e o campo local devido a um campo aplicado E sobre a molécula de momento de dipolo $\vec{\mu}$.

Portanto, o campo que atua na molécula é dada por

$$\vec{E}_{loc} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + n^2} \vec{E} + \frac{2(\epsilon - n^2)}{n^2 a^3 (2\epsilon + n^2)} \vec{\mu} \quad (D-1)$$

onde utilizamos (A.12) e (C.12) com $\epsilon_1 = \epsilon$ e $\epsilon_2 = n^2$. Segundo Onsager, a cavidade engloba apenas uma molécula, onde a é o raio médio da molécula. A constante dielétrica ϵ é uma função do campo elétrico. Sendo $\epsilon \gg n^2$ para a água sob campos elétricos de baixa intensidade, pode-se aproximar (D.1) para

$$\vec{E}_{loc} = \frac{3}{2} \vec{E} + \frac{\mu}{n^2 a^3} \quad (D.2)$$

Sendo θ o ângulo entre o momento de dipolo elétrico $\vec{\mu}$ e o campo aplicado $\vec{E}$ teremos que o valor médio do $\cos\theta$ é dado por

$$\langle \cos\theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos\theta \exp(\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{loc}/kT) \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{loc}/kT) \sin\theta d\theta} = L \frac{3Eu}{2kT} \quad (D.3)$$

onde $L(x)$ é a função de Langevin isto é,

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \quad (D.4)$$

Então, podemos escrever para a equação (3.9) do Capítulo III,

$$\epsilon = n^2 + \frac{4\pi}{VE} N \mu L \left(\frac{3E\mu}{2kT} \right) \quad (D.5)$$

a qual, podemos expressar em função do valor do momento de dipolo da molécula no vácuo, isto é, mediante (C.16)

$$\epsilon(E) = n^2 + \frac{4\pi N}{VE} \frac{n^2 + 2}{3} \mu_v L \left[\frac{(n^2 + 2)}{2kT} \mu_v E \right] \quad (D.6)$$

APÊNDICE E

INTEGRAÇÃO DA EQUAÇÃO DE POISSON BOLTZMAN LINEARIZADA

A equação de Poisson-Boltzman linearizada é dada por
(3.17)

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \phi \right) = \lambda^2 \phi \quad (E.1)$$

Introduzindo a variável

$$\phi(r) = \frac{\mu}{r} \quad (E.2)$$

teremos

$$\frac{d\phi(r)}{dr} = \frac{d}{dr} \frac{\mu}{r} = -\frac{\mu}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{d\mu}{dr} \quad (E.3)$$

donde

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi(r)}{dr} \right) &= \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(-\mu + r \frac{d\mu}{dr} \right) \\ &= \frac{1}{r^2} \left(-\frac{d\mu}{dr} + r \frac{d^2\mu}{dr^2} + \frac{d\mu}{dr} \right) \\ &= \frac{1}{r} \frac{d^2\mu}{dr^2} \quad (E.4) \end{aligned}$$

Portanto, a equação diferencial (E.1) fica

$$\frac{1}{r} \frac{d^2\mu}{dr^2} = \lambda^2 \frac{\mu}{r} \quad (E.5)$$

$$\frac{d^2\mu}{dr^2} = \lambda^2 \mu \quad (E.6)$$

Esta equação admite a solução geral

$$\mu = Ae^{-\lambda r} + Be^{+\lambda r} \quad (E.7)$$

onde A e B são constantes a serem determinadas. De (E.2) obtemos

$$\phi(r) = A \frac{e^{-\lambda r}}{r} + B \frac{e^{+\lambda r}}{r} \quad (E.8)$$

Para $r \rightarrow \infty$ devemos ter $\phi \rightarrow 0$, o que apenas é satisfeito se $B = 0$. A constante A é avaliada considerando o íon central como pontual e tendo uma carga $-Q$. Portanto, quando $r \rightarrow 0$ o potencial é igual ao potencial de uma carga puntiforme, isto é,

$$\phi(r \rightarrow 0) = \frac{-Q}{\epsilon r} \quad (E.9)$$

Ao mesmo tempo, temos de (E.8) com $B = 0$, para $r \rightarrow 0$

$$\phi(r \rightarrow 0) = \frac{A}{r} \quad (E.10)$$

donde obtemos o valor de A,

$$A = -\frac{Q}{\epsilon} \quad (E.11)$$

O potencial a uma distância r , da esfera central é então lado por

$$\phi(r) = -\frac{Q}{\epsilon} \frac{e^{-\lambda r}}{r} \quad (E.12)$$

APÊNDICE F

DINÂMICA DA REDE DE UM SISTEMA MONODISPERSO

Neste Apêndice damos os subsídios necessários para o cálculo das frequências de um sistema cristalino monoatômico e o modelo estatístico empregado para o cálculo de grandezas termodinâmicas.

1. Hamiltoniano e Equações de Movimento

Consideremos uma rede cristalina infinita, com infinitas células unitárias, cada uma sendo um paralelepípedo determinado por três vetores não coplanares $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$. Cada célula contém apenas uma partícula. Escolhendo uma delas para origem, todas as demais tem posição de equilíbrio especificada por $\vec{R}(\ell)$ onde ℓ especifica a célula unitária considerada. Portanto

$$\vec{R}(\ell) = \ell_1 \vec{a}_1 + \ell_2 \vec{a}_2 + \ell_3 \vec{a}_3 \quad (\text{F.1})$$

onde $\ell \equiv (\ell_1, \ell_2, \ell_3)$ são números inteiros positivos e negativos.

Se o sistema estiver oscilando, cada partícula é deslocada da sua posição de equilíbrio por um vetor $\vec{u}(\ell)$, e a energia cinética da rede pode ser expressa por

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\ell \alpha} M \dot{u}^2(\ell \alpha) \quad (\text{F.2})$$

onde M é a massa igual para todas as partículas e $u(\ell \alpha)$ é a componente cartesiana $\alpha = x, y, z$ do deslocamento da partícula ℓ a partir da posição de equilíbrio $R(\ell)$.

Assumimos que a energia potencial total U do sistema

é uma função das posições instâneas de todas as partículas. Podemos então expandir U numa série de Taylor em potências dos deslocamentos $\vec{u}(\ell)$, obtendo

$$U = U_0 + \sum_{\ell\alpha} \left[\frac{\partial U}{\partial u(\ell\alpha)} \right]_0 u(\ell\alpha) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell\alpha \\ \ell'\alpha'}} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial u(\ell\alpha) \partial u(\ell'\alpha')} \right] u(\ell\alpha) u(\ell'\alpha') + \dots \quad (F.3)$$

onde as derivadas são avaliadas nas posições de equilíbrio. U_0 é o potencial estático (de equilíbrio) do cristal.

$\left[\frac{\partial U}{\partial u(\ell\alpha)} \right]_0$ é a componente α da força negativa atuando na partícula situada em $\vec{R}(\ell)$. Uma vez que a força é avaliada na posição de equilíbrio este termo deve ser zero.

$\left[\frac{\partial^2 U}{\partial u(\ell\alpha) \partial u(\ell'\alpha')} \right]_0$ pode ser interpretado como a força atuando na partícula situada em $\vec{R}(\ell)$ na direção α devido a um deslocamento unitário na direção α' da partícula situada em $\vec{R}(\ell')$.

Este termo, a derivada segunda do potencial é denominado termo harmônico, e uma vez que na expansão não consideramos termos de ordem superior, a teoria que desenvolvemos no restante deste apêndice é comumente denominada "aproximação harmônica".

Desde que o sistema é conservativo, podemos escrever para o Hamiltoniano

$$H = T + U \quad (F.4)$$

e de (F.2) e (F.3) obtemos explicitamente

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\ell\alpha} M \dot{u}^2(\ell\alpha) + \frac{1}{2} \sum_{\ell\alpha} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial u(\ell\alpha) \partial u(\ell'\alpha')} \right]_0 u(\ell\alpha) u(\ell'\alpha') \quad (F.5)$$

Em termos restritos (F.5) não é um Hamiltoniano, a não ser que expressemos (F.5) através do momento conjugado de $u(\ell\alpha)$, isto é

$$P(\ell\alpha) = M \dot{u}(\ell\alpha) \quad (F.6)$$

De (F.5) podemos obter as equações de movimento do sistema

$$M \ddot{u}(\ell\alpha) = - \frac{\partial U}{\partial u(\ell\alpha)} = - \sum_{\ell'\alpha'} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial u(\ell\alpha) \partial u(\ell'\alpha')} \right]_0 u(\ell'\alpha') \quad (F.7)$$

Para abreviar a notação introduzimos

$$\phi(\ell\alpha, \ell'\alpha') \equiv \left[\frac{\partial^2 U}{\partial u(\ell\alpha) \partial u(\ell'\alpha')} \right]_0, \quad (F.8)$$

reduzindo (F.7) para

$$M \ddot{u}(\ell\alpha) + \sum_{\ell'\alpha'} \phi(\ell\alpha, \ell'\alpha') u(\ell'\alpha') = 0 \quad (F.9)$$

que corresponde a um sistema de $3N$ equações, onde N é o número de partículas do sistema considerado.

Da definição de $\phi(\ell\alpha, \ell'\alpha')$ observamos que devido à simetria das forças que

$$\phi(\ell\alpha, \ell'\alpha') = \phi(\ell'\alpha', \ell\alpha) \quad (F.10)$$

A simetria de translação da rede cristalina requer que, se a rede como um todo é translatada por $\vec{t}(\ell'')$, ela deve

coincidir com ela própria. Portanto, $\ell'' \equiv \ell_1'', \ell_2'', \ell_3''$ pode ser acrescentado a ambos os índices ℓ e ℓ' em $\phi(\ell\alpha, \ell'\alpha')$ sem alterar o seu valor, o que implica em que $\phi(\ell\alpha, \ell'\alpha')$ seja dependente apenas da distância $\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')$ entre as partículas e não de $R(\ell)$ e $R(\ell')$ separadamente. Podemos então escrever

$$\phi(\ell\alpha, \ell'\alpha') = \phi(\ell - \ell', \alpha; 0, \alpha') \quad . \quad (F.11)$$

A simetria translacional ainda confere outra propriedade de interesse. Por exemplo, consideremos em (F.3) os deslocamentos $u(\ell\alpha)$ iguais a um valor constante $\vec{t}(t_\alpha, t_\beta, t_\gamma)$ independente de ℓ . Isto corresponde a uma translação do cristal como um todo a uma distância $\vec{t}$, e a energia potencial não pode ser alterada devido a este deslocamento. A equação (F.3) para um deslocamento desta natureza é

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell\alpha \\ \ell'\alpha'}} \phi(\ell\alpha, \ell'\alpha') t_\alpha t_{\alpha'} + \dots \quad (F.12)$$

onde omitimos o termo da derivada primeira que sabemos ser igual a zero. Sendo t_α e $t_{\alpha'}$ arbitrários, devemos ter

$$\sum_{\ell\ell'} \phi(\ell\alpha, \ell'\alpha') = 0 \quad (F.13)$$

para que U dado por (F.12) se conserve.

Outra propriedade de importância pode ser obtida aplicando-se uma deformação homogênea sobre a rede cristalina, por exemplo, em torno do ponto $R(\ell)$. Os deslocamentos das diversas partículas pode ser obtido da seguinte maneira. Em primeiro lugar submetemos as coordenadas de todas as partículas na rede a

uma transformação linear homogênea, isto é, uma partícula que inicialmente ocupava a posição $\vec{R}$ é deslocada para uma posição $\vec{R}'$.

$$\vec{R}'(\alpha) = R(\alpha) + \sum_{\alpha'} u_{\alpha\alpha'} R_{\alpha'} \quad (\alpha, \alpha' = 1, 2, 3), \quad (F.14)$$

onde $u_{\alpha\alpha'}$ são constantes denominadas parâmetros de deformação. O segundo termo de (F.14) representa o deslocamento de $\vec{R}$ para $\vec{R}'$. Se a rede cristalina é composta por partículas, uma em cada célula, podemos deslocar cada uma das mesmas pelo mesmo vetor $\vec{u}$. A partícula ℓ sofre portanto um deslocamento total dado por

$$u(\ell\alpha) = u(\alpha) + \sum_{\alpha'} u_{\alpha\alpha'} R(\ell\alpha') \quad (F.15)$$

onde $\vec{R}(\alpha)$ é a posição inicial da partícula ℓ . Para duas partículas, uma em $\vec{R}(\ell)$ e outra em $\vec{R}(\ell')$ teremos

$$u(\ell\alpha) - u(\ell'\alpha) = \sum_{\alpha'} u_{\alpha\alpha'} (R(\ell\alpha') - R(\ell'\alpha')) \quad (F.16)$$

e tomando a partícula $R(\ell)$ como aquela que não sofre deformação, temos

$$u(\ell'\alpha) = \sum_{\alpha'} u_{\alpha\alpha'} [R(\ell'\alpha') - R(\ell\alpha')] \quad (F.17)$$

Após a aplicação de uma deformação homogênea a estrutura permanece cristalina, cada partícula ocupando uma posição de equilíbrio. Sob certas condições, designando por $\bar{U}$ o potencial do cristal homogeneamente deformado, deveremos ter que as forças sobre as partículas na posição de equilíbrio devem ser nulas, isto é,

$$\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial u(\ell\alpha)} \right)_0 = 0 \quad (F.18)$$

para qualquer deslocamento $u(\ell\alpha)$, isto é, não relacionado com o deslocamento homogêneo (F.17). Podemos agora, expandir a derivada em (F.18) nos deslocamentos homogêneos (F.17), obtendo

$$\frac{\partial \bar{U}}{\partial u(\ell\alpha)} = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial u(\ell\alpha)} \right)_0 + \sum_{\ell'\alpha'} \left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial u(\ell\alpha) \partial u(\ell'\alpha')} \right)_0 u(\ell'\alpha') + \dots \quad (\text{F.18})$$

onde $u(\ell'\alpha')$ se refere às deformações homogêneas e os zeros nos parênteses indicam os valores para os quais $u(\ell'\alpha')$ são zero. $\bar{U}$ é função das deformações homogêneas. Tomando (F.18) na posição de equilíbrio, temos com (F.18)

$$\sum_{\ell'\alpha'} \left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial u(\ell\alpha) \partial u(\ell'\alpha')} \right)_0 u(\ell'\alpha') + \dots = 0 \quad (\text{F.19})$$

ou, com (F.17)

$$\sum_{\ell'\alpha'} \left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial u(\ell\alpha) \partial u(\ell'\alpha')} \right)_0 u_{\alpha'\alpha''} [R(\ell'\alpha'') - R(\ell\alpha'')] + \dots = 0 \quad (\text{F.20})$$

Uma vez que (F.20) é válido para parâmetros arbitrários $u_{\alpha\beta}$, teremos que todos os coeficientes dos potenciais de $u_{\alpha'\alpha''}$ devem ser nulas. Tomando $R(\ell) = 0$, teremos

$$\sum_{\ell'} \left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial u(\ell\alpha) \partial u(\ell'\alpha')} \right)_0 R(\ell'\alpha'') = 0 \quad (\text{F.21})$$

ou

$$\sum_{\ell} \phi(\ell\alpha, \ell\alpha') R(\ell\alpha'') = 0 \quad (\text{F.22})$$

2. Coordenadas Normais e Notação Matricial

A fim de sintetizar a notação, vamos definir as seguintes matrizes:

$\underline{u} \equiv \{u(l\alpha)\}$ matriz coluna com $3N$ componentes, isto é, uma para cada coordenada $l\alpha$

$\underline{M} \equiv \{\delta_{\alpha\alpha'}, \delta_{ll'}, M\}$ matriz diagonal ($3N \times 3N$) correspondendo às massas das partículas

$\underline{\phi} \equiv \{\phi(l\alpha, l'\alpha')\}$ matriz correspondendo às derivadas segundas da energia potencial. É uma matriz quadrada ($3N \times 3N$).

Mediante esta notação, as equações de movimento (F.9) podem ser escritas na forma

$$\underline{M} \ddot{\underline{u}} + \underline{\phi} \underline{u} = 0 \quad (\text{F.23})$$

onde

$$\ddot{\underline{u}} \equiv \left\{ \frac{d^2 u(l\alpha)}{dt^2} \right\}.$$

Para obtermos as frequências a que o cristal está vibrando, consideramos que a solução de (F.23) deve ser oscilatória, tomando para solução

$$\underline{u} = C \underline{\chi} e^{-i\omega t} \quad (\text{F.24})$$

onde C é um fator de escala arbitrário. $\underline{\chi} \equiv \{\chi(l\alpha)\}$ é a amplitude complexa da oscilação e é um vetor com estrutura análoga ao vetor $\underline{u}$. Substituindo (F.24) em (F.23) obtemos

$$(\underline{\phi} - \omega^2 \underline{M}) \underline{\chi} = 0 \quad (\text{F.25})$$

Para que o sistema de equações representado por (F.25)

tenha uma solução não trivial para $\underline{\chi}$, é necessário que se verifique a seguinte equação determinantal

$$\det|\underline{\phi} - \omega^2 \underline{M}| = 0 \quad , \quad (F.26)$$

cuja solução nos fornece os $3N$ valores de ω^2 procurados. Cada solução de ω^2 determina por sua vez um vetor $\underline{\chi}$. Designando por ω_f^2 uma das soluções de (F.26) e por $\underline{\chi}(f)$ o vetor $\underline{\chi}$ por ela determinado, podemos escrever (F.25) como

$$(\underline{\phi} - \omega_f^2 \underline{M}) \underline{\chi}(f) = 0 \quad . \quad (F.27)$$

Da mecânica clássica sabemos que os $\underline{\chi}(f)$ formam um conjunto completo de auto-valores independentes e que podem ser tomadas ortogonais em relação a $\underline{M}$, isto é,

$$\tilde{\underline{\chi}}(f) \underline{M} \underline{\chi}(f) = \delta_{ff} \quad . \quad (F.28)$$

A completeza é dada por

$$\sum_f \underline{M} \underline{\chi}(f) \tilde{\underline{\chi}}(f) = \underline{I} \quad , \quad (F.29)$$

onde $\underline{I}$ é a matriz unidade com dimensão $3N \times 3N$. Podemos então definir uma matriz cujas colunas são formadas pelos auto-valores $\underline{\chi}(f)$. Esta nova matriz tem as conhecidas propriedades

$$\tilde{\underline{\chi}} \underline{M} \underline{\chi} = \underline{I} \quad (F.30a)$$

e

$$\tilde{\underline{\chi}} \underline{\phi} \underline{\chi} = \underline{\omega}^2 \quad (F.30b)$$

que podem ser verificadas facilmente a partir da definição de $\underline{\chi}$ e das propriedades (F.28) e (F.29). A matriz $\underline{\omega}^2$ é definida por

$$\underline{\underline{\omega}}^2 = \{ \delta_{ff}, \omega_f^2 \} \quad . \quad (F.31)$$

Do problema do auto-valor sabemos que as coordenadas normais estão relacionadas com os deslocamentos $\underline{u}$ através da equação

$$\underline{u} = \underline{\underline{\chi}} \underline{d} \quad (F.32)$$

onde $\underline{d} \equiv \{d_f\}$ é o vetor coluna formado pelas coordenadas normais d_f .

De (F.30) obtemos a transformação inversa

$$\underline{d} = \underline{\underline{\tilde{\chi}}} \underline{\underline{M}} \underline{u} \quad . \quad (F.33)$$

Devemos observar que na nossa notação (F.32) é equivalente a

$$\underline{u} = \sum_f \chi(f) d_f \quad . \quad (F.34)$$

Vejamos agora se os d_f realmente são as coordenadas normais do sistema. Podemos escrever (F.5) em forma matricial

$$H = \frac{1}{2} \left[\underline{\underline{\tilde{u}}} \underline{\underline{M}} \underline{\underline{\dot{u}}} + \underline{\underline{\tilde{u}}} \underline{\underline{\phi}} \underline{u} \right] \quad . \quad (F.35)$$

Substituindo em (F.35) os valores de $\underline{u}$ dados por (F.32) obtemos

$$H = \frac{1}{2} \left[\underline{\underline{\tilde{\chi}}} \underline{\underline{\dot{d}}} \underline{\underline{M}} \underline{\underline{\chi}} \underline{\underline{\dot{d}}} + \underline{\underline{\tilde{\chi}}} \underline{\underline{\dot{d}}} \underline{\underline{\phi}} \underline{\underline{\chi}} \underline{\underline{\dot{d}}} \right] \quad (F.36)$$

ou,

$$H = \frac{1}{2} \left(\underline{\underline{\dot{d}}} \underline{\underline{\tilde{\chi}}} \underline{\underline{M}} \underline{\underline{\chi}} \underline{\underline{\dot{d}}} + \underline{\underline{\dot{d}}} \underline{\underline{\tilde{\chi}}} \underline{\underline{\phi}} \underline{\underline{\chi}} \underline{\underline{\dot{d}}} \right) \quad (F.37)$$

a qual em (F.30) fornece

$$H = \frac{1}{2} \left(\underline{\underline{\dot{d}}} \underline{\underline{\dot{d}}} - \underline{\underline{\omega}}^2 \underline{\underline{\dot{d}}} \underline{\underline{\dot{d}}} \right) \quad (F.38)$$

que expressando pelo momento conjugado $p_f = \dot{d}_f$ fornece

$$H = \frac{1}{2} \sum_f \left(p_f^2 + \omega_f^2 d_f^2 \right) \quad . \quad (F.39)$$

Como f pode ter $3N$ valores (número de graus de liberdade do sistema) concluímos que o Hamiltoniano (F.39) tem a forma de um Hamiltoniano para um sistema de $3N$ osciladores harmônicos independentes em coordenadas normais. Portanto, como era de esperar, d_f são coordenadas normais e $\underline{\chi}$ é a matriz que liga as coordenadas normais às coordenadas cartesianas.

Vamos agora resolver o Hamiltoniano (F.39) clássica e quanticamente. Começemos com a solução clássica. O momento conjugado de d_f é

$$p_f = \frac{\partial T}{\partial \dot{d}_f} = \dot{d}_f \quad (F.40)$$

donde

$$H = \frac{1}{2} \sum_f \left(\dot{d}_f^2 + \omega_f^2 d_f^2 \right) \quad . \quad (F.41)$$

A derivada de H em relação a d_f fornece

$$\frac{\partial H}{\partial d_f} = \omega_f^2 d_f \quad . \quad (F.42)$$

Por outro lado, da equação de Hamilton obtemos

$$\frac{\partial H}{\partial p_f} = -\dot{p}_f = -\ddot{d}_f \quad (F.43)$$

que igualando com (F.42) fornece

$$\ddot{d}_f - \omega_f^2 d_f = 0 \quad (F.44)$$

que é a equação de movimento da coordenada normal d_f . Uma solução geral de (F.44) é

$$d_f(t) = C_f e^{-i\omega_f t} + C_f^* e^{i\omega_f t} \quad (\text{F.45})$$

onde C_f é determinado a partir das condições iniciais. A equação (F.45) também pode ser escrita na forma

$$d_f(t) = 2\text{Re } C_f e^{-i\omega_f t} \quad (\text{F.46})$$

e, explicitando a parte real e a parte imaginária $C_f = C_{fR} + i C_{fI}$ teremos

$$d_f(t) = 2(C_{fR} \cos \omega_f t + C_{fI} \sin \omega_f t) \quad (\text{F.47})$$

Os deslocamentos das partículas sendo dados por (F.34), fornecem com o auxílio de (F.47)

$$u(l\alpha) = 2 \sum_{f=1}^{3N} \chi(l\alpha|f) \left[C_{fR} \cos \omega_f t + C_{fI} \sin \omega_f t \right] \quad (\text{F.48})$$

que é a solução clássica para o Hamiltoniano (F.39).

Vejamos a solução quântica. Neste caso devemos introduzir adicionalmente ao Hamiltoniano as relações de comutação:

$$\left[u(l\alpha), \dot{u}(l'\alpha') \right] = i\hbar \delta_{ll'} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (\text{F.49})$$

e, mediante (F.32) obtemos as relações de comutação entre as coordenadas generalizadas e os momentos conjugados

$$\left[d_f, \dot{d}_f \right] = i\hbar \delta_{ff} \quad (\text{F.50a})$$

e

$$\left[d_f, d_f \right] = \left[\dot{d}_f, \dot{d}_f \right] = 0 \quad . \quad (F.50b)$$

Introduzindo os operadores

$$a_f = \left(\frac{1}{2 \hbar \omega_f} \right)^{1/2} (\dot{d}_f - i \omega_f d_f) \quad (F.51a)$$

$$a_f^+ = \left(\frac{1}{2 \hbar \omega_f} \right)^{1/2} (\dot{d}_f + i \omega_f d_f) \quad , \quad (F.51b)$$

onde observamos as propriedades hermiteanas dos operadores d_f e $\dot{d}_f$ (pois $u(\alpha)$ e $p(\alpha)$ são hermiteanos) obtemos de (F.51) a expressão inversa para d_f e $\dot{d}_f$, isto é,

$$d_f = i \left(\frac{\hbar}{2 \omega_f} \right)^{1/2} (a_f - a_f^+) \quad (F.52a)$$

e

$$\dot{d}_f = \left(\frac{\hbar \omega_f}{2} \right)^{1/2} (a_f + a_f^+) \quad . \quad (F.52b)$$

Multiplicando os operadores $a_f^+ a_f$ podemos obter o Hamiltoniano em função dos mesmos:

$$\begin{aligned} a_f^+ a_f &= \frac{1}{2 \hbar \omega_f} \left\{ \dot{d}_f^2 + \omega_f^2 d_f^2 - i \omega_f (\dot{d}_f d_f - d_f \dot{d}_f) \right\} \\ &= \frac{1}{2 \hbar \omega_f} \left\{ \dot{d}_f^2 + \omega_f^2 d_f^2 - \hbar \omega_f \right\} \quad , \quad (F.53) \end{aligned}$$

onde utilizamos as relações de comutação (F.50). De (F.53) obtemos após multiplicar a equação por $\hbar \omega_f$

$$\hbar \omega_f a_f^+ a_f = \frac{1}{2} (\dot{d}_f^2 + \omega_f^2 d_f^2) - \frac{1}{2} \hbar \omega_f \quad . \quad (F.54)$$

Definindo a partir de (F.41)

$$H_f = \frac{1}{2} (\dot{d}_f^2 + \omega_f^2 d_f^2) \quad , \quad (F.55)$$

obtemos com (F.54)

$$H_f = \hbar \omega_f (a_f^+ a_f + \frac{1}{2}) \quad , \quad (F.56)$$

que nos fornece o Hamiltoniano total

$$H = \sum_f \hbar \omega_f (a_f^+ a_f + \frac{1}{2}) \quad . \quad (F.57)$$

Designando os auto estados de H_f por $|n_f\rangle$, teremos

$$H_f |n_f\rangle = E_{n_f} |n_f\rangle = \hbar \omega_f (n_f + \frac{1}{2}) |n_f\rangle \quad (F.58)$$

pois, os auto estados satisfazem às relações

$$a_f^+ |n_f\rangle = \sqrt{n_f + 1} |n_f + 1\rangle \quad (F.59a)$$

$$a_f |n_f\rangle = \sqrt{n_f} |n_f - 1\rangle \quad (F.59b)$$

onde n_f é o número de ocupação de termos com frequência ω_f . O estado fundamental é obtido de

$$a_f |0\rangle = 0 \quad (F.60)$$

donde

$$(\dot{d}_f - i\omega_f d_f) |0\rangle = 0 \quad (F.61)$$

que em representação de coordenadas é

$$\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial d_f} - i\omega_f d_f \right) \psi_{0f}(d_f) = 0 \quad (F.62)$$

cuja solução fornece os polinômios de Hermite. A função de onda total é dada por

$$\prod_{f=1}^{3N} |n_f\rangle = |\{n_f\}\rangle \quad (\text{F.63})$$

onde (F.63) satisfaz

$$H|\{n_f\}\rangle = \sum_f E_{\{n_f\}} |\{n_f\}\rangle = \left\{ \sum_f \hbar \omega_f \left(n_f + \frac{1}{2}\right) \right\} |\{n_f\}\rangle . \quad (\text{F.64})$$

A expressão (F.64) nos permite descrever a rede cristalina mediante dois modelos:

MODELO A

FIGURA f.1

MODELO A

onde a Figura (F.1) representa um sistema de $3N$ modos normais (osciladores) e onde n_f fornece o grau de oscilações do modo f .

MODELO B

FIGURA (F.2)

MODELO B

onde a Figura (F.2) representa um sistema equivalente a um gás de fonons que não interagem, ocupando $3N$ níveis de energia $h\omega_1, h\omega_2, \dots, h\omega_{3N}$. Nesta descrição os fonons podem ser considerados bosons. Neste caso, por exemplo, o número médio de bosons com energia $h\omega_f$ é dado por

$$\langle n_f \rangle = \frac{\sum_{n_f} n_f e^{-\beta E_{n_f}}}{\sum_{n_f} e^{-\beta E_{n_f}}} \quad , \quad (F.65)$$

que fornece

$$\langle n_f \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_f} - 1} \quad (F.66)$$

3. Matriz Dinâmica

Até o momento ainda não analisamos como se resolve o problema da dinâmica da rede de um cristal na prática. Partindo das equações (F.25) e (F.26),

$$(\underline{\phi} - \omega^2 \underline{M}) \underline{\chi} = 0 \quad (F.67)$$

e

$$\det[\underline{\phi} - \omega^2 \underline{M}] = 0 \quad (F.68)$$

verificamos que a solução das mesmas é uma tarefa de impossível execução devido aos seguintes aspectos:

- i) o auto valor χ_f , as matrizes $\underline{M}$ e $\underline{\phi}$ tem dimensão $3N$
- ii) além da enorme dimensão das matrizes envolvidas, é necessário estabelecer um modelo para as forças de interação entre as partículas, isto é, obter os elementos da matriz $\underline{\phi}$, que no caso consiste de $(3N \times 3N)$ termos.

O artifício que se utiliza é explorar as propriedades de simetria de translação do cristal e trabalhar na rede recíproca do mesmo. Para isto escrevemos para (F.67) uma solução sob a forma,

$$\chi(\ell \alpha | \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{NM}} e(\alpha | \vec{k}) e^{-i \vec{k} \cdot \vec{R}(\ell)} \quad (F.69)$$

que substituindo em (F.67) fornece

$$\sum_{\alpha'} D_{\alpha\alpha'}(\vec{k}) e(\alpha'|\vec{k}) - \omega^2(\vec{k}) e(\alpha|\vec{k}) = 0 \quad (\text{F.70})$$

onde

$$D_{\alpha\alpha'}(\vec{k}) = \sum_{\ell'} \frac{\phi(\ell\alpha, \ell'\alpha')}{M} e^{i\vec{k} \cdot [\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')]} \quad (\text{F.71})$$

onde indexamos as frequências por $\vec{k}$, isto é, pelo número de onda. Observamos que devido à periodicidade do cristal $\phi(\ell\alpha, \ell'\alpha')$ apenas depende da diferença $\ell - \ell'$, o que permitiu reduzir o problema de $3N$ equações (F.67) para N conjuntos de 3 equações (F.70). N é determinado pelas usuais condições de contorno cíclicas de Born-van Karman. Para obter as frequências, basta resolver a equação determinantal

$$\det | \underline{D}(\vec{k}) - \omega^2 \underline{I} | = 0 \quad (\text{F.72})$$

onde $\underline{D}(\vec{k})$ é uma matriz 3×3 . A solução de (F.72) fornece três valores para ω^2 , os quais vamos indicar por $\omega^2(\vec{k}j)$, onde $j = 1, 2, 3$. Conhecidas as frequências, podemos obter os deslocamentos para cada uma delas, as quais indicamos por

$$\chi(\ell\alpha|\vec{k}j) = \frac{1}{\sqrt{NM}} e(\alpha|\vec{k}j) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}(\ell)} \quad (\text{F.73})$$

Os vetores $\vec{k}$ são escolhidos dentro da zona de Brillouin. Resta portanto estabelecer um modelo para $\phi(\ell\alpha, \ell'\alpha')$, o que pode ser efetuado considerando apenas a interação de um átomo com os vizinhos significativos para o problema, pois $\phi(\ell\alpha, \ell'\alpha')$ apenas depende da diferença $\ell - \ell'$, como está exemplificado no Capítulo V.