"ESTUDO DAS CORRELAÇÕES EM LÍQUIDOS CLÁSSICOS"

José Pedro Rino

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, para a obtenção do título de Doutor em Ciências "Física Básica".

Orientador: Prof. Dr. Oscar Hipólito

USP / IFQSC / SBI
8-2-000639

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - 1983

BIBLIOTECA DO I... DE SÃO CARLOS - USP

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

JOSÉ PEDRO RINO

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 16 DE dezembro DE 198 3.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Oscar Hipólito - Orientador

Dr. Roberto Leal Lobo e Silva Filho

Dr. Lidério Citrângulo Ioriatti Junior

Dr. Cid Araújo

Dr. Nelson Studart Filho

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS - USP

A meus pais

Nelson e Edda

Agradeço

a Lúcia Helena, minha esposa, pelo constante apoio, estímulo e compreensão;

ao Prof.Dr. Oscar Hipólito, meu orientador, pela amizade e orientação;

aos Profs.Drs. Nelson Studart, Lidério Ioriati e Vera Beatriz Campos pelas proveitosas discussões;

a Valdir e em especial a Valdecí pela valiosa colaboração na parte computacional;

aos demais colegas do IFQSC e da UFSCAR que direta ou indiretamente participaram deste trabalho.

ÍNDICE

Lista de Ilustrações i

Lista de Tabelas ii

Resumo iii

Abstract iv

Capítulo I - INTRODUÇÃO 1

Capítulo II - FORMALISMO 14

2.1 - Função Distribuição de Equilíbrio 15

2.2 - Propriedades Termodinâmicas 19

2.3 - Função de Correlação Direta 21

2.4 - Representação Diagramática 23

2.5 - Aproximações 25

2.5.1 - Percus-Yevick (PY) 25

2.5.2 - HNC 26

2.5.3 - Aproximação Modelo Esférico (M.S.A.). 27

2.5.4 - Aproximação de Campo Auto Consistente (SCFA) 29

Capítulo III - SISTEMA BIDIMENSIONAL DE ESFERAS DE POLIESTIRENO ADSORVIDAS EM ÁGUA 34

3.1 - O Sistema 35

3.2 - A Aproximação 38

3.3 - Resultados 40

Capítulo IV - PROPRIEDADES DOS ELÉTRONS SUPERFICIAIS EM FILME DE HÉLIO LÍQUIDO: EFEITO DA ESPESSURA E SUBSTRATO 49

4.1 - Introdução 50

4.2 - Considerações Teóricas 55

4.3 - Resultados 58

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP

Capítulo V - PROPRIEDADES ESTÁTICAS E DINÂMICAS DE UM SISTEMA DE ESFERAS DURAS CARREGADAS 70

5.1 - Introdução 71

5.2 - Aproximação 73

5.3 - Resultados 77

Capítulo VI - CONCLUSÕES 96

APÊNDICE I - POTENCIAL DE INTERAÇÃO ENTRE ELÉTRONS NA SUPERFÍCIE DE FILMES DE HÉLIO ADSORVIDO EM UM SUBSTRATO 100

Referências Bibliográficas 103

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Experimento de difração em a) gelo e b) água 3

Figura 2 - Diagrama de fase de uma substância monoatômica .. 4

Figura 3 - Distribuição de energia e interação molecular ... 6

Figura 4 - Representação esquemática do sistema 37

Figura 5 - Função de correlação radial 41

Figura 6 - Função de correlação direta 43

Figura 7 - Fator de estrutura estático 44

Figura 8 - Representação esquemática do sistema 54

Figura 9 - Fator de estrutura para substrato metálico 59

Figura 10 - Fator de estrutura para substrato semi-metálico . 60

Figura 11 - Fator de estrutura para substrato dielétrico (vidro) 61

Figura 12 - Energia de Correlação como função da espessura .. 64

Figura 13 - Relação de dispersão para substrato metálico 66

Figura 14 - Relação de dispersão para substrato semi-metálico 66

Figura 15 - Relação de dispersão para substrato dielétrico (vidro) 67

Figura 16 - Função de correlação radial ($\Gamma = 1.10^{-6}$ e $\eta = 0,209$) 78

Figura 17 - Função de correlação radial ($\Gamma = 2.5$ e $\eta = 1,57 \times 10^{-5}$) 79

Figura 18 - Função de correlação radial(Γ=5.0 e η=1.10^{-4}) ... 81

Figura 19 - Função de correlação radial (Γ=10.0 e η=8.10^{-3}).. 82

Figura 20 - Função de correlação radial (Γ=10 e η=1.10^{-3}) ... 83

Figura 21 - Função de correlação radial ($\Gamma_1 = 0,5$; $\Gamma_2 = 5,0$ e $\eta = 0,125$) 84

Figura 22 - Fator de estrutura estático para $\Gamma = 3$ e vários valores de η 85

Figura 23 - Fator de estrutura estático para $\eta = 0,125$ e vários valores de Γ 86

Figura 24 - Fator de estrutura estático (Γ=15 e η=0,125) 87

Figura 25 - Fator de estrutura estático (Γ=15 e η=0,216) 88

Figura 26 - Relação de dispersão para $\eta = 8 \times 10^{-3}$ e vários valores de Γ 92

Figura 27 - Relação de dispersão para η = 0,125 e vários valores de Γ 93

Figura 28 - Relação de dispersão para Γ = 0,5 e vários valores de η 94

Figura 29 - Relação de dispersão para Γ = 10 e vários valores de η 95

LISTA DE TABELAS

Tabela I.1 - Propriedades físicas de Ar e Na 7

Tabela I.2 - Teste da hipótese clássica 10

Tabela III.1 - Energia interna e de Helmholtz 48

Tabela IV.1 - Energia de correlação 63

Tabela V.1 - Energia de correlação e pressão 90

RESUMO

Neste trabalho estudamos três diferentes sistemas de fluidos clássicos. No primeiro, esferas de poliestireno adsorvidas em água, o potencial de interação é do tipo dipolar $(1/r^3)$. As funções de correlação radial e fator de estrutura estático bem como a energia de correlação e energia livre de Helmholtz foram obtidas na aproximação das equações integral HNC. Os resultados obtidos estão em excelente concordância com os resultados "exatos" de Dinâmica Molecular. No segundo sistema, elétrons em superfície de hélio líquido adsorvido em um substrato, generalizamos o trabalho de Studart e Hipólito bem como o de Monarkha ao considerarmos qualquer tipo de substrato e qualquer espessura do filme de hélio. Utilizando a aproximação de Campo Auto Consistente obtivemos o fator de estrutura estático, energia de correlação e relação de dispersão. As correlações de curto alcance, responsáveis pela correção do campo local, corrigem de maneira sensível os resultados da aproximação das fases aleatórias (RPA). No terceiro, um sistema de esferas duras carregadas, utilizamos a aproximação de Campo Auto Consistente e obtivemos o fator de estrutura estático, função de correlação de pares, equação de estado e energia de correlação. Obtivemos, pela primeira vez, a relação de dispersão deste plasma de uma componente generalizado. Este sistema é particularmente interessante pois em primeira aproximação descreve eletrólitos e sais fundidos.

ABSTRACT

We have studied in this work three different classic fluid systems. The first one, formed by polystyrene spheres adsorbed on water, can be described by a dipolar ($1/r^3$) interaction. The radial correlation function and static structure factor as well the correlation energy and Helmholtz free energy were obtained in the framework of the Hypernetted Chain (HNC) Integral Approximation. Our results were in excellent agreement with the "exact" results from Molecular Dynamics techniques. The second system consists of electrons trapped on the liquid helium films wetting a solid substrate. In this case, we have generalized the works of Studart and Hipolito, and Monarkha, by analysing the influence of the film thickness and different kinds of substrates. By using the Self-Consistent Field Approximation (SCFA), we have evaluated the static structure factor, correlation energy and plasma dispersion relation. The local field correction, responsible by the short-range correlation, modifies drastically the results from the Random-Phase Approximation (RPA). In the third system, a charged hard sphere fluid, we have determined, by using SCFA, some properties of this many-body system such as the static structure factor, pair correlation function, the equation of state and correlation energy. For the first time, we have calculated the plasma dispersion relation of this generalized one-component plasma. This system is very interesting because, in a first approximation, it can describe eletrolytes and molten salts.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Um fato de nossa experiência diária é a existência da matéria nos três estados: sólido, líquido e gasoso. Enquanto os sólidos são rígidos e apresentam picos de Bragg em experimentos de difração devido ao arranjo ordenado dos átomos, os líquidos e gases são fluidos, e neste tipo de experiência não apresentam os picos de Bragg, mas uma curva difusa mostrando a ausência de ordem de longo alcance. Na figura 1 mostramos os resultados deste tipo de experiência para o gelo policristalino e água líquida. Na fase sólida, podemos observar os pontos brilhantes devido ao extenso arranjo ordenado desta fase, enquanto que para a fase líquida (figura 1.b) existe somente um halo difuso mostrando a não existência da ordem de longo alcance.

A existência destas três fases, sólido, líquido e gasoso, está restrita às regiões bem definidas de temperatura e pressão (T-P). Para uma substância monoatômica, por exemplo, Ar, um diagrama de fase típico é o mostrado na figura 2. Assim, por exemplo, à baixa pressão, usualmente encontramos ou um sólido denso ou um vapor diluído.

O estado líquido por sua vez existe entre uma região que está limitada entre o ponto crítico e o ponto tríplice, representando uma pequena parcela no espaço P-ρ-T.

Apesar desta pequena parcela no universo, sua compreensão é de grande importância para a ciência e tecnologia. A preocupação com o entendimento do estado líquido pode ser aquilatada pelo grande número de trabalhos científicos que apareceu na literatura na última década.[1-8]

Vários comportamentos característicos dos sólidos, líquidos e gases podem ser entendidos qualitativamente através da curva de distribuição de velocidade Maxwelliana, juntamente com a interação molecular. Como podemos ver esquematicamente na figura 3,

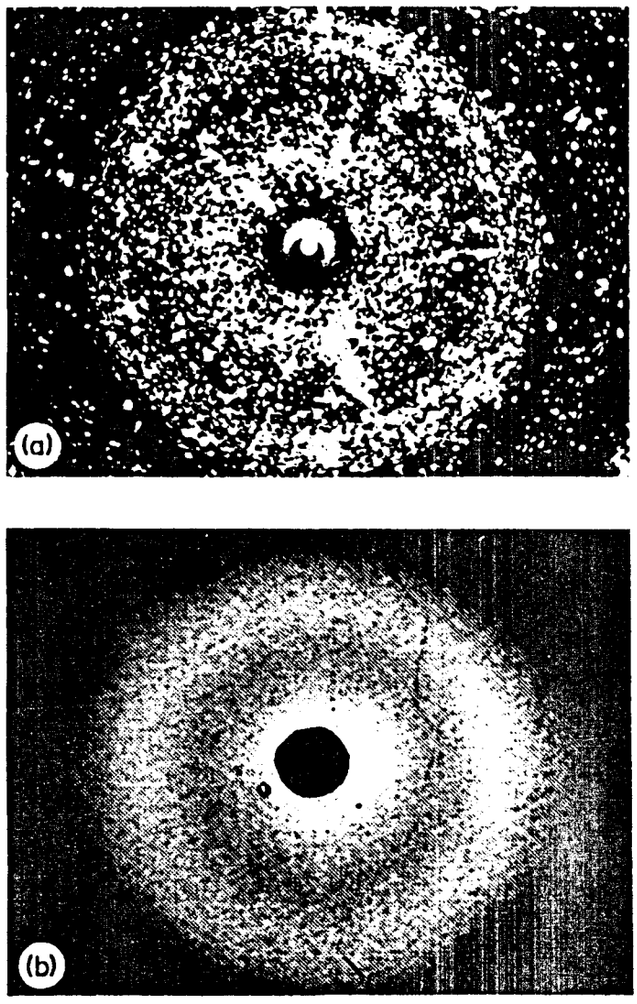


Fig. 1 - Experimento de Difração de (a) gelo policristalino e (b) água líquida.

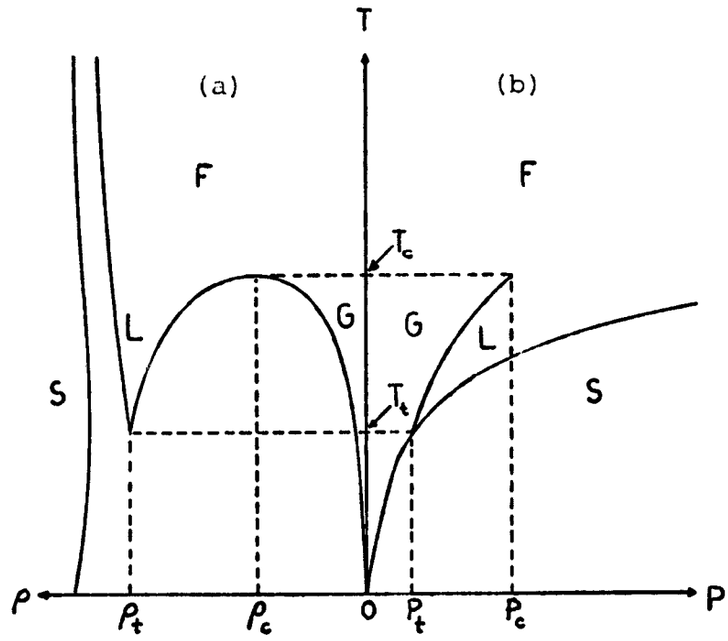


Fig. 2 - Diagrama de fase típico de uma substância monoatômica, mostrando as regiões de existência das fases sólida (S), líquida (L) e vapor (G) ou fluida (F); (a) é a projeção no plano ρ-T e (b) é a projeção no plano P-T. O subscrit t refere-se ao ponto tríplice e c ao ponto crítico.

os três estados da matéria têm uma componente na região livre, correspondendo a uma fase de vapor. Para os gases, praticamente toda distribuição está na região de estado livre. Nos sólidos,por outro lado, as partículas estão energeticamente confinadas numa região simétrica próximo do fundo do poço de potencial. Este fato é entendido como sendo devido ao movimento harmônico na rede, e ao mesmo tempo, o incremento da contribuição anarmônica com o aumento de temperatura. Os líquidos têm sua distribuição numa região mais próxima dos estados livres, com seu estado ligado sendo fortemente anarmônico.

Várias outras propriedades físicas dos líquidos, como por exemplo, compressibilidade, calor específico, coeficiente de difusão e condutividade térmica, são ora comparáveis às dos sólidos, ora às dos gases, como podemos observar pelos resultados típicos mostrados na tabela I-1, para o Argônio e Sódio.

Estando o estado líquido nesta região intermediária entre o sólido e o gás, várias tentativas foram feitas para descrevê-lo, ora como um sólido harmônico, ora como uma expansão em série de potências da densidade, onde ambos podem ser tratados exatamente. No entanto, a teoria de rede não é satisfatória uma vez que superestima o comportamento de sólido. Por outro lado, a expansão em série de potências da densidade permite uma correção sistemática no comportamento de gás ideal, mas isto significa associar as propriedades do líquido às de um gás de baixa densidade.

É necessário então um método diretamente relacionado com a natureza de muitos corpos dos líquidos, e que leve em conta estas particularidades deste estado físico da matéria.

Somente após a formulação fundamental de Boltzmann-Gibbs, das equações integrais, simulação por computador, técnicas perturbativas bem como do melhor conhecimento das técnicas ex

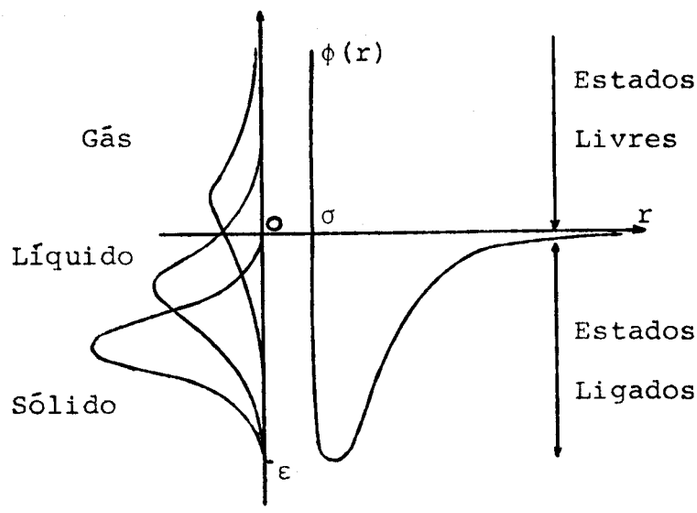


Fig. 3 - Distribuição de energia de Maxwell-Boltzmann para um sólido, líquido e gás juntamente com um típico potencial de pares atômicos. ε e σ são respectivamente a altura do poço de potencial e o diâmetro de colisão atômico.

TABELA I.1

COMPARAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES FÍSICAS NOS ESTADOS SÓLIDO E LÍQUIDO PARA DOIS MATERIAIS SIMPLES, ARGÔNIO E SÓDIO

		ARGÔNIO		SÓDIO		
		Sólido	Líquido	Sólido	Líquido	
Região estado líquido (1 atm)		-	3 K	-	782 K	
Compressibil. (cm^2/d)	isotérmica	$0,95 \times 10^{-10}$	$2,0 \times 10^{-10}$	$1,7 \times 10^{-11}$	$1,9 \times 10^{-11}$	Gás ideal $\rightarrow \frac{1}{P}$
	adiabática	$0,55 \times 10^{-10}$	$0,92 \times 10^{-10}$	$1,6 \times 10^{-11}$	$1,8 \times 10^{-11}$	Gás ideal $\rightarrow \frac{c_p}{c_v}\frac{1}{P}$
Calor específico (erg/K)	c_v	$2,89\ k_B$	$2,32\ k_B$	$3,1\ k_B$	$3,4\ k_B$	$c_v = 1,5\ k_B$, $c_p - c_v = k_B$ } Gás ideal
	c_p	$3,89\ k_B$	$5,06\ k_B$ (87K)	$3,3\ k_B$	$3,8\ k_B$	$c_p = c_v = 3K_B \rightarrow$ Oscilador harmônico
Coef. de Difusão (cm^2/s)		10^{-9}	$1,6 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-7}$	$4,3 \times 10^{-5}$	$\sim 10^{-1}$ para gás ideal
Condut. Térmica ($cal.s^{-1}.K^{-1}.cm^{-1}$)		$7,1 \times 10^{-4}$ (84 K)	$2,9 \times 10^{-4}$ (87 K)	0,322	0,203	$\sim 10^{-3}$ para gás Ar (273 K)

perimentais, foi possível dar outro enfoque aos líquidos sem ser aquele de sólido ou gás. Hoje já se tem bastante conhecimento do estado líquido quando descrito deste modo.

A palavra líquido é aqui empregada no sentido de um fluido e ao mesmo tempo para diferir dos gases já que estes não tem uma superfície de separação que é formada no processo de condensação, Líquido no sentido de ser um sistema formado por um número muito grande de partículas sem no entanto estarem estruturadas em uma ordem de longo alcance.

A descrição exata e completa do sistema é obtida pela resolução da equação de Schrödinger de muitos corpos

$$\left\{ -\sum_i \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_i} + \sum_{i<j} V(\vec{r}_{ij}) \right\} \Psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \tag{1.1}$$

onde a soma é tomada sobre todos os núcleos e elétrons com massas m_i apropriadas. Entretanto, a solução exata e direta desta equação é impossível, sendo então necessário fazer algumas aproximações que torne o problema solúvel.

A aproximação feita é que as partículas obedeçam a mecânica estatística clássica (quando necessário, com as devidas correções quânticas). A temperatura na qual grande parte dos elementos se encontra na fase líquida é bastante alta, justificando assim a adoção desta aproximação.

A hipótese clássica é obtida fazendo $\hbar$ (constante de Planck) tender a zero. Obviamente, as escalas de tempo e distâncias são grandes. Isto pode ser melhor observado através da comparação do comprimento de onda térmico de de Broglie

$$\Lambda = \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m} \right)^{1/2} \tag{1.2}$$

onde $\beta = 1/k_B T$, k_B é a constante de Boltzmann, com a distância média interpartículas a

$$a = \left(\frac{4}{3}\pi\rho\right)^{-1/3} \quad , \ \rho = \frac{N}{V} \tag{1.3}$$

Assim, a condição $\Lambda/a << 1$ justifica o tratamento clássico quanto às grandezas estáticas. Quanto à escala de tempo, este deve satisfazer a condição $t >> \beta\hbar$ ou $\frac{1}{w} >> \beta\hbar$.

Na tabela I-2 mostramos os resultados da razão entre o comprimento de onda de de Broglie e a separação média entre partículas para uma série de líquidos. Como vemos a aproximação clássica se aplica bem nestes casos.

Uma das vantagens da aproximação clássica é que a integração sobre os momenta na função de partição pode ser feita explicitamente, resultando desta forma na separação das propriedades termodinâmicas, por um lado referente ao movimento térmico e por outro devido a interação entre as partículas. Tal separação permite-nos definir um parâmetro para caracterizar o estado líquido. Se V_N é a energia potencial de N partículas interagentes, e se K_N é a energia cinética total, então $K_N/V_N \simeq 1$ caracterizará um estado líquido, $K_N/V_N << 1$ um gás diluído e $K_N/V_N >> 1$ um sólido a baixa temperatura.

Os líquidos e fluidos densos diferem dos gases diluídos pela importância no processo colisional e interações de curto alcance, enquanto diferem dos sólidos pela ausência de uma ordem de longo alcance.

É usual classificar os líquidos de acordo com o tipo de força interatômica. Neste contexto pode-se identificar seis tipos diferentes de líquidos:

1. Moléculas esféricas interagindo com forças de van der Waals (por exemplo, Ar, CH_4)
2. Moléculas diatômicas homonucleares similares a (1-) mas com o efeito dos momentos de quadrupolo elétrico

TABELA I.2

Teste da hipótese clássica

Líquido	T_t(K)	Λ(Å)	Λ/a
H_2	14.05	3.3	0.97
Ne	24.5	0.78	0.26
CH_4	90.7	0.46	0.12
N_2	63.3	0.415	0.11
Li	453.7	0.31	0.11
A	84	0.30	0.083
Na	371	0.19	0.054
Kr	116.6	0.176	0.046
K	336.9	0.152	0.035
Xe	161.3	0.120	0.029

Λ é o comprimento de onda térmico de de Broglie para temperatura de ponto tríplice e $a = (V/N)^{1/3}$.

incluído (por exemplo, H_2, N_2)

3. Metais com forças coulômbicas de longo alcance (por exemplo, Na, Hg, Li)

4. Líquidos polares, com momento de dipolo elétrico (por exemplo, HBr)

5. Líquidos associados ou líquidos de hidrogênio ligante (por exemplo, água, glicerol)

6. Líquidos compostos de moléculas grandes ou compostos que têm importantes modos internos de movimento.

É evidente que um potencial de interação real deva conter tanto uma parte repulsiva quanto atrativa, já que os sólidos e líquidos têm a propriedade de coesão, e ao mesmo tempo, não colapsam indefinidamente a uma singularidade puntual sob a ação destas forças. Entretanto, a descrição exata de um sistema físico quase nunca é possível, e então torna-se necessário isolar a característica predominante para se tentar obter uma primeira descrição. Desta forma, para os líquidos neutros vários potenciais têm sido propostos, desde o mais simples (esfera dura) até um mais realístico (poço de potencial, ou potencial 12-6 de Lenard-Jones). Ambos extensivamente estudados.

Quanto aos líquidos iônicos, seu estudo tem sido motivado ao longo do tempo pelo interesse prático de suas propriedades termodinâmicas em eletroquímica, astrofísica e física de plasma e mais recentemente pela relevância na área dos materiais nucleares, metais líquidos, sais fundidos, condutores superiônicos, camadas superficiais de carga, dispersão aquosa de esferas de latex e outros. Nesta classe o modelo mais simples, apesar de não realístico, é o chamado de plasma de uma componente (OCP). Este tipo de fluido constitue um "modelo primitivo" para os metais alcalinos no estado líquido.

A generalização natural deste sistema consiste em misturar duas (ou mais) espécies distintas de ions. Este plasma de duas componentes é o "modelo primitivo" para sais fundidos, hidrogênio completamente ionizado e outros.

Neste trabalho estudaremos algumas das propriedades estáticas e dinâmicas dos três seguintes líquidos clássicos: esferas de poliestireno adsorvidas em superfície de água, elétrons em filme de hélio líquido e esferas duras carregadas.

O sistema de esferas de poliestireno adsorvidas em água representa um novo exemplo de sistema clássico bidimensional possível de se observar diretamente em laboratório. Os efeitos das correlações entre as esferas de poliestireno será estudado utilizando-se a aproximação HNC (Hypernetted Chain Integral), e os resultados obtidos serão comparados àqueles de Dinâmica Molecular recentemente apresentado por Kalia e Vashishta. Esta aproximação, apesar de ser uma aproximação estática, permite que se resolva o sistema para grandes valores do parâmetro de acoplamento.

O estudo dos outros dois sistemas clássicos,elétrons em filme de hélio líquido e esferas duras carregadas, será efetuado utilizando a aproximação de Campo Auto Consistente proposta por Singwi et al[23-25] para o gás de elétrons. Este método tem sido aplicado com sucesso a vários outros sistemas tanto quântico como clássico. É uma aproximação que generaliza a aproximação de fases aleatórias (RPA) através da introdução das correlações de curto alcance, responsáveis pela correção de campo local,e possui uma vantagem adicional de ser uma aproximação dinâmica.

No Capítulo II introduzimos a função de correlação de pares, que é o ponto central da teoria de líquidos. A partir do conhecimento de g(r) podemos obter o fator de estrutura do sistema, bem como as principais funções termodinâmicas. A relação en-

tre a função de distribuição radial e o potencial de interação entre partículas é obtida nas aproximações de Percus-Yevick (P-Y), Hypernetted Chain Integral (HNC), Modelo Esférico (MSA) e Aproximação de Campo Auto Consistente (SCFA).

No Capítulo III estudamos um sistema clássico recentemente observado em laboratório (Pieranski, 1980). Trata-se de esferas de poliestireno (diâmetro ~ 2500 A) adsorvidas na superfície de água. O potencial de interação entre as partículas é dipolar. Nossos cálculos foram realizados na aproximação HNC uma vez que esta aproximação tem apresentado bons resultados para potenciais de longo alcance. A função de correlação de pares é obtida auto consistentemente, e a partir de seu resultado calculamos a energia de correlação e energia livre do sistema.

No Capítulo IV estudamos as propriedades estáticas e dinâmicas de um fluido eletrônico bidimensional sobre filme de hélio líquido adsorvido em um substrato. Apresentamos um estudo sistemático das propriedades dos elétrons superficiais tanto como função da espessura do filme de hélio como do tipo de substrato empregado (metal, semimetal, dielétrico). Neste caso, utilizamos a Aproximação de Campo Auto Consistente (SCFA) onde as correlações de curto alcance são levadas em consideração através da correção de campo local.

No Capítulo V consideramos um sistema de esferas duras carregadas. A função de correlação de pares, fator de estrutura, energia de correlação e pressão são obtidos para vários valores da constante de acoplamento e fração de empacotamento das esferas utilizando a Aproximação de Campo Auto Consistente. Os resultados são comparados aos obtidos por outros métodos.

CAPÍTULO II

FORMALISMO

2.1 - Função Distribuição de Equilíbrio

Consideremos um sistema de N partículas idênticas contidas em um volume V, a uma temperatura T. O estado microscópico do sistema em um dado instante será descrito completamente se especificarmos as 3N coordenadas $\vec{r}_i$ e os 3N momenta $\vec{p}_i$, definindo um ponto no espaço de fase Γ_N. A evolução temporal de um ponto de fase é descrito pelas equações de Hamilton

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} \tag{2.1}$$

$$\dot{\vec{p}}_i = - \frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} \tag{2.2}$$

onde H é a hamiltoniana do sistema.

A complexidade do problema é grande, visto que $N \sim 10^{23}$. Assim, torna-se impossível determinar as 6N condições iniciais do problema.

Entretanto, tais dificuldades podem ser contornadas com o uso da termodinâmica estatística, onde podemos expressar as propriedades macroscópicas do sistema como médias de certas funções das 6N coordenadas. Tais médias podem ser tomadas tanto sobre o tempo (como proposto por Boltzmann) como sobre um ensemble (devido a Gibbs). Neste contexto o sistema passa a ser descrito através de uma função densidade de probabilidade $f^{(N)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \ldots, \vec{p}_N)$ que descreve a distribuição dos pontos de fase em um tempo t, no espaço de fase de um dado ensemble.

A densidade de probabilidade canônica normalizada é definida como

$$f_o^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N, t) = \frac{e^{-\beta H(\vec{r}^N, \vec{p}^N, t)}}{N!\, h^{3N} Q_N(V, T)} \tag{2.3a}$$

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

$$f_o^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N, t) = \left(\frac{\Lambda}{\hbar}\right)^{3N} e^{-\beta K(\vec{p}^N)} \frac{e^{-\beta V_N(\vec{r}^N)}}{Z_N(V, T)} \tag{2.3b}$$

onde

$$Z_N(V, T) = \int_V \cdots \int e^{-\beta V_N(\vec{r}^N)} \, d\vec{r}^N \tag{2.4}$$

é a parte configuracional da função de partição $Q_N(V, T)$. Aqui $K(\vec{p}^N)$ e $V(\vec{r}^N)$ são energia cinética total e energia potencial do sistema, respectivamente.

A integração de (2.3b) sobre os momenta permite-nos obter a "projeção configuracional", ou seja

$$P_N^{(N)}(\vec{r}^N) = \int f_o^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \, d\vec{p}^N \tag{2.5}$$

$$= \frac{1}{Z_N} e^{-\beta V_N(\vec{r}^N)} \tag{2.6}$$

que representa a densidade de probabilidade de se encontrar a partícula 1 em $d\vec{r}_1$ ao redor de $\vec{r}_1$, a partícula 2 em $d\vec{r}_2$ ao redor de $\vec{r}_2$, ..., a partícula n em $d\vec{r}_n$ ao redor de $\vec{r}_n$, etc., simultaneamente.

Por outro lado, a densidade de probabilidade de se encontrar n partículas independente da configuração das N-n restantes é obtida pela integração de (2.6), ou seja

$$P_N^{(n)}(\vec{r}^n) = \int \cdots \int \frac{e^{-\beta V_N(\vec{r}^N)}}{Z_N} \, d\vec{r}_{n+1} \cdots d\vec{r}_N \tag{2.7}$$

Esta função é conhecida como função distribuição específica. Como em geral tratamos com partículas indistinguíveis, é comum definir a distribuição genérica $\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n)$ como

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n) \tag{2.8}$$

Assim, $\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n) \, d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_n$ é a probabilidade que qualquer uma das N partículas esteja no elemento de volume $d\vec{r}_1$ ao

redor de $\vec{r}_1$, uma outra em $d\vec{r}_2$ ao redor de $\vec{r}_2$ e assim por diante. O fator $N!/(N-n)!$ vem da indistinguibilidade das partículas. A função distribuição mais simples é $\rho^{(1)}(\vec{r}_1)$. Ou seja, $\rho^{(1)}(\vec{r}_1)\, d\vec{r}_1$ é a probabilidade que qualquer partícula seja encontrada em $d\vec{r}_1$. Para um cristal esta probabilidade é uma função periódica de $\vec{r}_1$ com os máximos nos pontos da rede. Entretanto, para os fluidos todos os pontos dentro do volume V são equivalentes e portanto, $\rho^{(1)}(\vec{r}_1)$ é independente de $\vec{r}_1$. Neste caso,

$$\frac{1}{V}\int \rho^{(1)}(\vec{r}_1)\, d\vec{r}_1 = \rho^{(1)} = \frac{N}{V} = \rho \qquad (2.9)$$

É de se esperar que, quando a distância mútua entre as partículas aumente ($|\vec{r}_i-\vec{r}_j| \to \infty$), a influência de uma sobre a outra diminua. Neste limite a eq. (2.7) pode ser fatorizada como

$$P_N^{(n)}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n) \simeq P_N^{(1)}(\vec{r}_1)\, P_N^{(1)}(\vec{r}_2) \ldots P_N^{(1)}(\vec{r}_n) \qquad (2.10)$$

ou seja, as partículas são independentes (livres) umas das outras.

Este fato é bastante útil pois permite-nos definir a função de correlação de n partículas como sendo

$$g^{(n)}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n) = \frac{P_N^{(n)}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n)}{\prod_{i=1}^{n} P_N^{(1)}(\vec{r}_i)} \qquad (2.10)$$

ou, em termos da distribuição genérica

$$g^{(n)}(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_n) = \frac{\rho^{(n)}(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_n)}{\prod_{i=1}^{n} \rho^{(1)}(\vec{r}_i)} = \frac{\rho^{(n)}(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_n)}{\rho^n} \qquad (2.11)$$

Para os casos particulares em que n = 1 e n = 2 temos

$$g^{(1)}(\vec{r}_1) = 1$$

$$g^{(2)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{\rho^{(2)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)}{\rho^2} = V^2\, P_N^{(2)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \qquad (2.13)$$

Se o sistema for isotrópico

$$g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = g(r) \qquad (2.14)$$

Aqui $g(\vec{r})$ é conhecida como função de correlação dos pares ou função distribuição radial. É a probabilidade de se encontrar uma partícula em $\vec{r}$, se existir uma outra na origem. O fato delas estarem descorrelacionadas quando $\vec{r} \to \infty$, como nos gases ideais, implica que $g(\vec{r}) \to 1$.

Se ρ é a densidade de partículas, o número médio de partículas entre $\vec{r}$ e $\vec{r} + d\vec{r}$ de uma dada partícula do fluido pode ser expresso por

$$4\pi \rho r^2 g(r) dr \qquad (2.15)$$

Esta função de correlação dos pares é o ponto central tanto na teoria de equilíbrio quanto na teoria de não equilíbrio dos líquidos. A relação desta função com o potencial de pares atuando nos líquidos é a principal meta da atual teoria de equilíbrio dos líquidos.

A função $g(\vec{r})$ pode ser medida através de difração de raios X ou espalhamento de neutrons. Enquanto nos sólidos tal difração permite-nos obter os picos de Bragg, devido ao arranjo regular e ordenado dos átomos, nos fluidos a difração é difusa, mostrando a não existência de um arranjo ordenado de longo alcance. A intensidade da radiação espalhada, que é a grandeza física medida (chamada de fator de estrutura $S(\vec{q})$) é simplesmente a transformada de Fourier da função distribuição radial, ou seja (Zernike e Prins (1927))[9]

$$S(\vec{q}) - 1 = \rho \int [g(\vec{r}) - 1] \, e^{i\vec{q}.\vec{r}} \, d\vec{r} \qquad (2.16)$$

Para o caso em que a energia potencial total do sistema for aditiva aos pares

$$V_N(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n) = \sum_{i<j} \phi(\vec{r}_{ij}) \tag{2.17}$$

toda a termodinâmica bem como a estrutura serão descritas como função de $g(\vec{r})$, como veremos a seguir.

2.2 - Propriedades Termodinâmicas

Mostraremos aqui como as funções termodinâmicas, tais como equação de estado, energia de correlação por partícula e compressibilidade, são expressas como função da função de correlação dos pares.

Como $\rho 4\pi r^2 g(r) dr$ (eq. 2.15) nos dá o número médio de partículas entre $\vec{r}$ e $\vec{r} + d\vec{r}$, a energia potencial do sistema formado por uma partícula colocada na origem e outra entre $\vec{r}$ e $\vec{r}+d\vec{r}$ é simplesmente

$$\phi(\vec{r}) \ \rho \ 4\pi \ r^2 \ g(r) \ dr \tag{2.18}$$

onde $\phi(\vec{r})$ é o potencial entre as partículas (potencial dos pares).

A energia potencial total é obtida integrando-se esta equação sobre todo $\vec{r}$, e multiplicando-se por N/2 (N é o número total de partículas e o fator 2 é devido ao fato de só contarmos uma única vez a interação entre pares), ou seja

$$\frac{E_c}{N} = 2\pi \ \rho \int_0^\infty \phi(r) \ g(r) \ r^2 \ dr \tag{2.19}$$

ou, usando (2.16)

$$\frac{E_c}{N} = \frac{\rho}{4\pi} \int dq \ q \ \phi(q) \ [S(q) - 1] \tag{2.20}$$

que é a energia de correlação por partícula.

Consideremos agora a equação de estado (ou pressão) que está relacionada com a derivada, com respeito ao volume, da parte

configuracional da função de partição como

$$P = k_B T \frac{\partial}{\partial V} (\ell n\ Z_N(V,\ T))_T \tag{2.21}$$

onde $Z_N(V,\ T)$ é dado pela eq. (2.4). Se fizermos a mudança de variável

$$r = xV^{1/3} \tag{2.22}$$

a equação (2.4) passa a ser escrita como

$$Z_N(V,T) = V^N \int \ldots \int e^{-\beta V_N(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\vec{x}_3,\ldots,\vec{x}_N)} d\vec{x}_1, d\vec{x}_2, \ldots, d\vec{x}_N \tag{2.23}$$

e

$$\ell n\ Z_N(V,T) = \ell n\ V^N + \ell n \left\{ \int \ldots \int e^{-\beta V_N} d\vec{x}_1, \ldots, d\vec{x}_N \right\} \tag{2.24}$$

Do primeiro termo resultará a contribuição cinética para a pressão Nk_BT/V. Desta forma resulta para a pressão

$$P = k_B \frac{TN}{V} + k_B T \frac{\partial}{\partial V} \left(\ell n \int \ldots \int e^{-\beta V_N} d\vec{x}_1, \ldots, d\vec{x}_N \right) \tag{2.25}$$

Como estamos admitindo que a energia potencial é aditiva, eq. (2.17), então

$$\frac{\partial V_N}{\partial V} = \sum_{i<j} \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{r_{ij}}{3V} \tag{2.26}$$

e usando (2.13) e (2.4), a equação de estado fica dada por

$$\frac{P}{k_B T} = \rho - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \beta \int_0^\infty g(r) r^3 \frac{d\phi(r)}{dr} dr \tag{2.27}$$

Finalmente, usando o mesmo procedimento, podemos expressar a compressibilidade isotérmica através da função de correlação por

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big)_T = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial P} \Big)_T \tag{2.28}$$

$$\rho\, k_B T\, \chi_T = 1 + \rho \int_0^\infty [g(r)-1]\, 4\pi\, r^2\, dr \qquad (2.29)$$

Esta equação está relacionada com o fator de estrutura para q = 0. Da equação (2.16) temos que

$$S(0) = 1 + \rho \int [g(\vec{r})-1]\, d\vec{r} \qquad (2.30)$$

e portanto,

$$k_B T\, \rho\, \chi_T = S(0) \qquad (2.31)$$

2.3 - Função de Correlação Direta

Como vimos, $g(\vec{r})$ mede a correlação entre duas partículas separadas de r. É definida na literatura uma outra função, chamada de correlação total $h(\vec{r})$, como sendo $h(\vec{r}) = g(\vec{r}) - 1$, que mede a influência total de uma partícula sobre a outra, visto que $h(\vec{r}) \to 0$ quando $\vec{r} \to \infty$. Ou, em outras palavras, $h(\vec{r})$ é a flutuação em torno da probabilidade uniforme, $g(\vec{r}) = 1$, de uma partícula estar a uma distância $\vec{r}$ de uma outra localizada na origem.

Ornstein e Zernike[10] propuseram uma divisão desta função $h(\vec{r})$ em duas partes: uma direta, chamada função de correlação direta $c(\vec{r})$, e outra indireta. Assim a função de correlação total entre duas partículas surge do efeito direto entre a partícula 1 e a 2, somado ao efeito indireto de todas as N-2 restantes. Este último efeito é descrito pela convolução de $h(\vec{r})$ com $c(\vec{r})$

$$h(\vec{r}) = c(\vec{r}) + \rho \int c(\vec{r}\,')\, h(|\vec{r}-\vec{r}\,'|)\, d\vec{r}\,' \qquad (2.32)$$

Esta relação, chamada equação de Ornstein-Zernike (O-Z), é considerada a equação de definição da função de correlação direta $c(\vec{r})$. Esta descrição é análoga àquela do potencial efetivo, onde o potencial de força médio $\Psi(\vec{r}_{12})$ pode ser decomposto em um termo direto $\phi(\vec{r}_{12})$, que é o potencial de pares, e um termo suplementar

que leva em conta o efeito das N-2 partículas restantes.

No limite de baixas densidades, $\rho \to 0$, da eq. (2.32) temos que $h(\vec{r}) \to c(\vec{r})$, e portanto

$$g(\vec{r}) \to 1 + c(\vec{r}) \tag{2.33}$$

Nestas condições $\Psi(\vec{r}) \to \phi(\vec{r})$, e então

$$g(\vec{r}) = \exp(-\beta\Psi) \to \exp(-\beta\phi(\vec{r})) \to 1+c(\vec{r}) \tag{2.34}$$

e finalmente

$$c(\vec{r}) \sim \exp(-\beta\phi(\vec{r})) - 1 = f(\vec{r}) \tag{2.35}$$

onde $f(\vec{r})$ é a função de Mayer. Se além de $\rho \to 0, k_bT >> \phi(r)$

$$c(\vec{r}) \sim -\beta\phi(\vec{r}) \tag{2.36}$$

Esta função de correlação direta, $c(\vec{r})$, é acessível experimentalmente. Tomando a transformada de Fourier de (2.32), e usando a definição de $S(\vec{q})$, eq. (2.16), obtemos

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{1 - \rho\tilde{c}(\vec{q})} \tag{2.37}$$

conectando $c(\vec{r})$ com uma grandeza que é medida experimentalmente.

Para completar a descrição mecânico-estatística da teoria de líquidos é necessário encontrar uma equação que conecte $g(\vec{r})$ ou $c(\vec{r})$ com o potencial entre partículas, $\phi(\vec{r})$. Mostraremos algumas aproximações nas quais, a partir do conhecimento de $\phi(\vec{r})$, podemos obter $g(\vec{r})$ ou $c(\vec{r})$ e, consequentemente, calcular a equação de estado e estrutura do sistema.

Apesar de não o fazermos, com $g(\vec{r})$ medido experimentalmente pode-se obter o potencial entre partículas "real" de um dado sistema. Mostraremos a seguir a representação diagramática de $c(\vec{r})$, de onde pode ser obtido as aproximações de Percus-Yevick[12-15] (PY), Hyppernetted Chain Approximation[16-19] (HNC) e modelo esférico[20] (MSA). Apresentamos também a aproximação de campo auto consistente

(SCFA)[23-24], dentre várias outras existentes na literatura.

2.4 - Representação Diagramática

Se iterarmos a eq. de O-Z, eq. (2.32), obtemos

$$h(\vec{r}_{12}) = c(\vec{r}_{12})+\rho\int c(\vec{r}_{13})c(\vec{r}_{23})d\vec{r}_3+\rho^2\iint c(13)c(34)c(42)d\vec{3}d\vec{4}+\ldots \tag{2.38}$$

Desta forma fica bastante claro que o conhecimento de $c(\vec{r})$ permite-nos ter o conhecimento de toda estrutura do sistema. Este conhecimento de $c(\vec{r})$ pode ser dado ou experimentalmente (eq. (2.37)), ou através de alguma aproximação.

Rushbrooke e Scoins[11] mostraram que a função de correlação direta pode ser expressa em termos de uma expansão na densidade como

$$c(\vec{r}) = \sum_{n\geq 1} \alpha_{n+1}(\vec{r})\ \rho^{n-1} \tag{2.39}$$

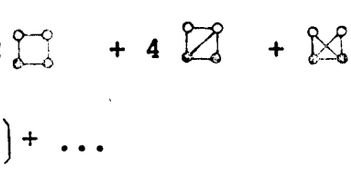
onde $\alpha_2(\vec{r}) = f(\vec{r})$ é a função de Mayer. Os demais coeficientes $\alpha_{n+1}(\vec{r})$ são dados formalmente em termos de ligações-f de Mayer

$$\alpha_{n+1}(\vec{r}) = \frac{1}{(n-1)!}\int\ldots\int \Sigma\ \pi\ f(ij)d\vec{3}\ldots d(\vec{N}-\vec{1}) \tag{2.40}$$

por exemplo

$$\alpha_3(12) = \int f(12)f(23)f(13)d\vec{3} \tag{2.41}$$

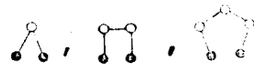
Os primeiros termos da expansão de Rushbrooke-Scoins[11] da função de correlação direta podem ser expressos diagramaticamente por

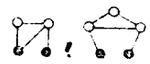
$c(12) =$ 

(2.42)

Este tipo de expansão diagramática pode ser dividido em quatro classes de diagramas, a saber:

- Diagramas nodais (ou cadeia) que podem ser:

  Simples ( , ...)

  Malha ( , ...)

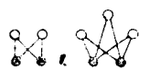
  Denotaremos esta classe por $N(\vec{r})$

- Diagramas paralelos (ou anel)

  (, ...)

  Denotaremos por $B(\vec{r})$

- Diagramas paralelos, mas sem a ligação direta entre as duas partículas em questão. Denotaremos esta classe por $B'(\vec{r})$

  ( , ...)

- Diagramas de ponte (ou grupo). São todos aqueles que não se enquadram nas demais classes. Serão denotados por $E(\vec{r})$.

  (, ...)

Note desta classificação que se f é a ligação entre as partículas em questão, $fN \to B$, $fE \to B$, $fB' \to B$.

Assim, a função de correlação total $h(\vec{r})$ é a soma de todos os gráficos possíveis, e portanto, formado pela soma de todas as classes

$$h(\vec{r}) = N(\vec{r}) + B(\vec{r}) + B'(\vec{r}) + E(\vec{r}) \tag{2.43}$$

Da expansão de $c(\vec{r})$, eq. (2.39) e (2.40), não surge nenhum nodo, e portanto

$$c(\vec{r}) = B(\vec{r}) + B'(\vec{r}) + E(\vec{r}) \tag{2.44}$$

ou mesmo o potencial indireto pode ser escrito como a soma sobre diagramas que excluem interação direta $1 \to 2$

$$\beta\phi(\vec{r}) - \beta\Psi(\vec{r}) = N(\vec{r}) + E(\vec{r}) \tag{2.45}$$

Das eq. (2.43), (2.44) e (2.45) podemos tirar uma relação algébrica exata para $c(\vec{r})$ que é

$$c(\vec{r}) = g(\vec{r}) - 1 - \ln g(\vec{r}) - \beta\phi(\vec{r}) + E(\vec{r}) \tag{2.46}$$

Note que, em princípio, esta equação juntamente com a equação de O-Z (eq.(2.38)) permite-nos obter a função de correlação total exatamente. A dificuldade de se encontrar esta solução está em se poder expressar algebricamente a classe de diagramas $E(\vec{r})$.

Como a função de Mayer é uma função de curto alcance (no caso de interação tipo esfera dura, f é o negativo da função degrau), e $(1 + f)$, uma função de longo alcance, podemos escrever a eq. (2.44) como sendo composta de uma parte de curto e uma outra de longo alcance, por

$$c(\vec{r}) = f(1 + N) + (1 + f)(B' + E) \tag{2.47}$$

Esta forma de se escrever a função de correlação direta é particularmente útil, pois duas aproximações; PY e HNC, podem ser derivadas diretamente, como mostramos abaixo.

2.5 - Aproximações

2.5.1 - Percus-Yevick (PY)

Esta equação foi originalmente obtida por Percus e Yevick[12] (1958) com técnicas de teoria de campo. Posteriormente, reobtida com teoria de funcional (Percus, 1962, 1964)[13-14] e pelo método de soma de gráficos (Stell, 1963)[15].

A aproximação consiste em desprezar a componente de longo alcance $(1 + f)(B' + E)$ na eq. (2.47), mas preservar a forma exata de curto alcance

$$c_{py}(r) = f(1 + N) \tag{2.48}$$

A expressão analítica para $c_{py}(r)$ é facilmente obtida através das eq. (2.43), (2.44) e (2.45), resultando

$$c_{py}(r) = h(r) - \beta\phi(r) - \ell n(g(r)) \tag{2.49}$$

Definindo

$$y(r) = g(r) \exp(\beta\phi(r)) \tag{2.50}$$

e linearizando o logarítmo da eq. (2.49) obtemos finalmente

$$c_{py}(r) = h(r) - y(r) + 1 \tag{2.51}$$

que juntamente com a eq. de O-Z, forma a chamada aproximação de Percus-Yevick.

Pelo fato da aproximação preservar a forma exata de curto alcance na função de correlação direta, e como o potencial de pares e a função $c(\vec{r})$ têm aproximadamente o mesmo alcance (eq. (2.35)), esta aproximação é excelente para potenciais de curto alcance. Para um sistema de esferas duras, esta aproximação tem solução analítica exata (Thiele[22], 1963; Wertheim[21], 1963, 1964).

No limite $r \to \infty$, $h(r) \to 0$ e então

$$\beta\phi(r) = \ell n(1 - c_{py}(r)) \tag{2.52}$$

2.5.2 - Hypernetted Chain (HNC)[16-19]

Neste caso, a aproximação consiste em se desprezar os diagramas de ponte $E(r)$ na eq. (2.46), ou seja

$$c_{HNC}(r) = g(r) - 1 - \ell n\, g(r) - \beta\phi(r) \qquad (2.53)$$

que juntamente com a eq. de O-Z forma a chamada aproximação hypernetted chain (HNC)[16-19]. Seu nome reflete o tipo de gráficos retidos, pois somente os diagramas de ponte são desprezados, mas somamos sobre todas as demais classes de diagramas. Neste caso, as classes de diagramas retidos na eq. (2.44) são

$$c_{HNC}(r) = B(r) + B'(r) \qquad (2.54)$$

ou em termos da forma de curto e longo alcance, eq. (2.47)

$$c_{HNC}(r) = f(1 + N + E) + (1 + f)\, B' \qquad (2.55)$$

ou seja, esta aproximação considera tanto contribuição de curto como de longo alcance de uma maneira que difere do valor exato (eq. (2.47)).

No limite de $\vec{r} \to \infty$, $h(\vec{r}) \to 0$, e então podemos expandir o logarítmo da eq. (2.53) até primeira ordem e obter

$$c(\vec{r}) = -\beta\phi(\vec{r}) + h(\vec{r}) - (h(\vec{r}) + \ldots) = -\beta\phi(\vec{r}) \qquad (2.56)$$

que é o comportamento assintótico (2.36). Para os sistemas com interação coulômbica, é o resultado de Debye-Hückel. O resultado de Debye-Hückel e a eq. (2.36) são válidos no limite de $\rho \to 0$. Entretanto, para os sistemas coulômbicos, embora não se conheça nenhuma prova rigorosa, este comportamento assintótico de $c(\vec{r})$ tem-se verificado para qualquer valor da densidade. Desta forma é de se esperar que a aproximação HNC seja superior à aproximação PY, para os sistemas iônicos, visto que ela é assintóticamente exata (eq. (2.56)), ao passo que PY não o é (eq. (2.52)).

2.5.3 - Aproximação Modelo Esférico (M.S.A.)

Consideremos a eq. (2.53) válida como sendo a aproxima

ção HNC. No limite de $\vec{r} \to \infty$ reobtemos a eq. (2.56),

$$c(\vec{r}) = -\beta\phi(\vec{r}) \tag{2.57}$$

Lebowitz e Percus[20] sugeriram que se usasse esta equação não somente para r grande, mas para todo r. Esta é a chamada aproximação Modelo Esférico (MSA). A vantagem desta aproximação é que ela pode ser resolvida analiticamente para vários tipos de potenciais. Tem sido assim, exaustivamente aplicada para potenciais com um caroço duro de diâmetro d. Neste caso, a aproximação MSA passa a ser especificada por

$$g(\vec{r}) = 0 \qquad r < d \tag{2.58a}$$

$$c(\vec{r}) = -\beta\phi(\vec{r}) \qquad r > d \tag{2.58b}$$

juntamente com a eq. de O-Z (2.32).

A eq. (2.58a) é exata, ao passo que a (2.58b) é uma generalização do comportamento assintótico de $c(\vec{r})$, e portanto uma aproximação.

Note que se $\phi(\vec{r}) = 0$, para $r > d$, a eq. (2.58b) reproduz a aproximação PY, mostrando que PY é um caso particular desta aproximação e que tem solução exata. A solução analítica de MSA para vários tipos de potenciais entre pares de partículas está intimamente relacionada com a solução de Wertheim-Thiele da equação de PY para o sistema de esferas duras.

Os dois sistemas mais importantes para os quais existe uma solução analítica nesta aproximação MSA são:

- modelo primitivo restrito de eletrólitos e sais fundidos;
- esferas duras com dipolo embutido.

2.5.4 - Aproximação de Campo Auto Consistente (SCFA)

Esta aproximação (Singwi et.al.)[23-25] tem uma vantagem adicional sobre as demais, pois permite-nos obter também uma boa informação acerca da dinâmica do problema.

É uma teoria de campo médio e como veremos, uma generalização do modelo esférico.

A equação de movimento para a função de distribuição caracterizando o movimento de uma partícula do fluido na posição $\vec{r}$, momentum $\vec{p}$ no instante t, na presença de um potencial externo fraco $V_{ext}(\vec{r},t)$, tal que a aproximação de resposta linear seja válida, é dada pela hierarquia de BBGKY[31] (Born, Bogoliubov, Gren, Kirkwood, Yvon)

$$\frac{\partial f^{(1)}(\vec{r},\vec{p},t)}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \nabla_r f^{(1)}(\vec{r},\vec{p},t) - \nabla_r V_{ext}(\vec{r},t) \cdot \nabla_p f^{(1)}(\vec{r},\vec{p},t) =$$

$$= \int \nabla_r \phi(|\vec{r}-\vec{r}'|) \nabla_p f^{(2)}(\vec{r},\vec{r}',\vec{p},\vec{p}',t) d\vec{r}' d\vec{p}' \qquad (2.59)$$

com a condição de normalização

$$\int f^{(1)}(\vec{r},\vec{p},t)\, d\vec{r}\, d\vec{p} = N \qquad (2.60)$$

A aproximação proposta por Singwi et al para desacoplar esta equação hierárquica é

$$f^{(2)}(\vec{r},\vec{r}',\vec{p},\vec{p}',t) = f^{(1)}(\vec{r},\vec{p},t) f^{(1)}(\vec{r}',\vec{p}',t) g(|\vec{r}-\vec{r}'|) \qquad (2.61)$$

Note que, tomando-se $g(\vec{r}) = 1$, estaremos negligenciando o acoplamento entre as partículas, o que corresponde à equação de Vlasov, que nada mais é do que a aproximação RPA clássica (aprox. de Debye-Hückel). Vale a pena lembrar que $f^{(1)}(\vec{r},\vec{p},t)$ é a densidade de probabilidade de se encontrar uma partícula em $d\vec{r}d\vec{p}$ no instante t, e $f^{(2)}(\vec{r},\vec{r}',\vec{p},\vec{p}',t)$ é a densidade de probabilidade de se encontrar uma partícula no elemento de fase $d\vec{r}d\vec{p}$ no instante t, e

simultaneamente, encontrar uma outra no elemento de fase $d\vec{r}'d\vec{p}'$.

Considerando uma pequena flutuação em torno da distribuição de equilíbrio ($f^{(1)} = f_o(\vec{p}) + \Delta f$) devido a um potencial externo (suposto fraco), e linearizando a eq. (2.59) obtemos a seguinte equação de movimento para o desvio induzido Δf

$$\frac{\partial}{\partial t}\Delta f + \frac{\vec{p}}{m}\cdot\nabla\,\Delta f - \nabla V_{ext}\cdot\nabla_p f_o =$$

$$= \int d\vec{r}'d\vec{p}'\nabla_r\Psi(|\vec{r}-\vec{r}'|)\Delta f(\vec{r}',\vec{p}',t)\cdot\nabla_p f_o(p) \qquad (2.62)$$

onde

$$\nabla_r\Psi = g(\vec{r})\;\nabla_r\phi \qquad (2.63)$$

O campo efetivo atuando sobre uma partícula é

$$E_{ef}(\vec{r},t) = -\nabla_r V_{ext} - \int\nabla_r\phi\Delta f d\vec{r}'d\vec{p}' - \int\nabla_r\phi\left[g(|\vec{r}-\vec{r}'|)-1\right]\Delta f d\vec{r}'d\vec{p}' \qquad (2.64)$$

onde os dois primeiros termos correspondem ao campo macroscópico usual, e o terceiro termo corresponde a correção de campo local para esta aproximação.

Podemos considerar somente uma componente de Fourier do potencial externo, visto que a eq. (2.62) é linearizada.

A densidade de partícula induzida $\rho_{ind}(\vec{q},\omega)$ é obtida de

$$\rho_{ind}(\vec{q},\omega) = \int\Delta f(\vec{q},\omega,\vec{p})\;d\vec{p} = \chi(\vec{q},\omega)\;V_{ext}(\vec{q},\omega) \qquad (2.65)$$

onde $\chi(\vec{q},\omega)$ é a função resposta densidade-densidade dada por

$$\chi(\vec{q},\omega) = \frac{\chi_o(\vec{q},\omega)}{1 - \Psi(\vec{q})\;\chi_o(\vec{q},\omega)} \qquad (2.66)$$

e onde $\Psi(\vec{q})$ é a transformadade Fourier de $\Psi(\vec{r})$, potencial efetivo dado pela eq. (2.63), e

$$\chi_o(\vec{q},\omega) = \rho\int\vec{q}\cdot\frac{\nabla_p f_o(\vec{p})}{\frac{\vec{p}\cdot\vec{q}}{m} - \omega}\,d\vec{p} \qquad (2.67)$$

e

$$f_o(\vec{p}) = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) \tag{2.68}$$

onde $f_o(\vec{p})$ é a distribuição de Maxwell e $\chi_o(\vec{q},\omega)$ é a função resposta densidade-densidade do sistema livre.

Através do teorema da flutuação-dissipação[75,76] e da relação de Kramers-Krönig podemos conectar o fator de estrutura à função resposta como

$$S(\vec{q},\omega) = \frac{1}{\pi\beta\rho\omega}\,\chi''(\vec{q},\omega) \tag{2.69}$$

e

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{1 + \beta\rho\Psi(\vec{q})} \tag{2.70}$$

Aqui, $\chi''(\vec{q},\omega)$ é a parte imaginária de $\chi(\vec{q},\omega)$.

Comparando as eq. (2.70) e (2.37) podemos concluir que

$$c(\vec{r}) = -\beta\Psi(\vec{r})$$

ou (2.71)

$$c(\vec{q}) = -\beta\Psi(\vec{q})$$

e portanto

$$\nabla_r c(\vec{r}) = -g(\vec{r})\nabla_r\left[\beta\phi(\vec{r})\right] \tag{2.72}$$

mostrando, como já foi dito, que esta aproximação é uma generalização do modelo esférico.

Neste caso, podemos obter a relação de dispersão através dos polos da função resposta[76], ou seja

$$1 - \Psi(\vec{q})\chi_o'(\vec{q},\omega) = 0 \tag{2.73}$$

onde admitimos que o amortecimento é pequeno, $\chi_o''(\vec{q},\omega) << 1$.

Aqui $\chi_o'(\vec{q},\omega)$ e $\chi_o''(\vec{q},\omega)$ são, respectivamente, a parte real e imaginária de $\chi_o(\vec{q},\omega)$, dados por

$$\chi_o'(\vec{q},\omega) = -\beta\rho\left[1-y\mathcal{S}'(y)\right] \tag{2.74}$$

$$\chi_o''(\vec{q},\omega) = -\beta\rho y\mathcal{S}''(y) \tag{2.75}$$

com

$$y = \frac{\omega}{q}\sqrt{\beta m} \tag{2.76}$$

e

$$\mathcal{S}(y) = \mathcal{S}'(y)+i\mathcal{S}''(y) = e^{-y^2/2}\int_o^y dx\, e^{x^2/2} + i\sqrt{\frac{\pi}{2}}\, e^{-y^2/2} \tag{2.77}$$

No limite de grandes comprimentos de onda, a função $\mathcal{S}'(y)$ pode ser expandida, resultando para $\chi_o'(\vec{q},\omega)$

$$\chi_o'(\vec{q},\omega) = \beta\rho\left\{\frac{1}{y^2} + \frac{1}{y^4} + \ldots\right\} \tag{2.78}$$

Com isto, neste limite, a relação de dispersão passa a ser dada por

$$\omega(\vec{q}) = \frac{\vec{q}}{\beta m}\left\{\frac{\beta\rho\Psi(\vec{q})}{2}\left(1 + \left(1+\frac{12}{\beta\rho\Psi(\vec{q})}\right)^2\right)\right\}^{1/2} \tag{2.79}$$

e o fator de estrutura dinâmico (eq. (2.69)) por

$$S(\vec{q},\omega) = \sqrt{\frac{\beta m}{2\pi}}\,\frac{1}{q}\,\frac{y^8\, e^{-y^2/2}}{\left[y^4-\rho\beta\Psi(\vec{q})\,(y^2+3)\right]^2+\frac{\pi}{2}(\beta\rho\Psi(\vec{q})y^5)^2 e^{-y^2}} \tag{2.80}$$

Podemos observar destas equações que o conhecimento de $g(\vec{r})$ e/ou $S(\vec{q})$ permite-nos calcular $\Psi(\vec{r})$ e/ou $\Psi(\vec{q})$ completando a descrição do problema, tanto estática quanto dinamicamente.

Muitas outras equações integrais foram propostas para tentar descrever os fluidos, cada uma podendo ter melhor resultado que outra, dependendo do tipo de potencial interpartículas, condição de densidade e temperatura. Alguns exemplos de outras equações integrais que podemos citar são PY2 (onde incluimos ter-

mos de segunda ordem na expansão de Taylor do logarítmo), Exp[26] (onde $g(r) = g_o(r) \exp c^*(r)$ com $c^*(r)$ dado pela transformada de Fourier de $S_o^2(q)\phi(q)/(1- S_o(q)\phi(q))$), N3[27] (que consiste em reter somente termos com três vértices na representação diagramática), BGY[31] (que consiste em desacoplar a hierarquia BBGKY usando a aproximação de superposição de Kirkwood), entre outras. Isto vem nos mostrar que estamos longe de encontrar uma teoria completa que descreva os fluidos.

CAPÍTULO III

SISTEMA BIDIMENSIONAL DE ESFERAS DE POLIESTIRENO ADSORVIDAS EM ÁGUA

3.1 - O Sistema

Os sistemas clássicos bidimensionais com força de longo alcance vêm atraindo um interesse constante de um grande número de teóricos e experimentais. Elétrons ligados perpendicularmente à superfície de hélio líquido pela força imagem e interagindo paralelamente à superfície através de um potencial coulombiano $1/r$ se constituem no mais espetacular exemplo de um sistema clássico bidimensional realizado em laboratório. Este sistema que vem sendo estimulado pela realização experimental tem sido intensivamente investigado durante os últimos anos. Excelentes trabalhos de revisão têm abordado diferentes aspectos físicos deste sistema. Dentre eles podemos citar os de: Cole[32] (1974), Shikin e Monarkha[39] (1975), Grimes[34] (1978), E'del'man[33] (1978), Willians[42] (1982), Studart e Hipólito[43] (1983). Dentre as quantidades que têm sido estudadas estão o fator de estrutura estático e dinâmico, a função de correlação de pares, funções termodinâmicas, relação de dispersão de plasma para quaisquer vetor de onda e a densidade de partícula induzida em torno de uma impureza carregada (veja por exemlo, Studart e Hipólito 1979[40], 1980[41] e 1983[43], e Willians[42], 1982).

Recentemente, Pieranski[38] (1980) observou em laboratório um novo sistema clássico bidimensional que consiste de esferas de poliestireno (de diâmetro aproximadamente igual a 2500 Å) adsorvidas em superfície de água. Observou que a distância entre partículas d (~ 1 μm) é maior do que o diâmetro das esferas D (~ 2500 Å) e, portanto, a interação deve ter um alcance muito maior do que D. Observou também que a interação é repulsiva de longo alcance da forma $1/r^3$ e estende-se sobre um intervalo maior do que 10 μm.

O comportamento essencial das esferas de poliestireno na interface ar/água é que elas parecem estar presas em um poço de potencial na superfície, cuja profundidade é da ordem de 10^6 vezes da energia térmica.

O poliestireno contém um radical ácido sulfônico, $-HSO_3$, que em contato com a água se dissocia segundo a reação

$$-HSO_3 \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} H^+ + SO_3^-$$

ficando o radical SO_3^- ligado à esfera enquanto os íons H^+ ficam dispersos na água, sujeitos à atração eletrostática dos íons negativos presos na esfera e sob a agitação térmica.

Pelo fato das esferas de poliestireno estarem somente parcialmente submersas na água, a distribuição de cargas devido à dissociação de $-HSO_3$ é assimétrica com relação a uma reflexão no plano da superfície, resultando no aparecimento de dipolos como mostra a figura 4.

Os dipolos elétricos associados a esta distribuição de cargas são paralelos entre si e perpendiculares à interface, e se a separação entre as esferas for maior do que seus diâmetros, a interação entre eles, no plano da superfície, será repulsiva e da forma

$$\phi(\vec{r}) = \varepsilon\left(\frac{\sigma}{r}\right)^3 \qquad (3.1)$$

onde r é a distância entre dois dipolos, ε a intensidade da interação e σ seu alcance.

A magnitude de cada dipolo é da ordem de $Q\lambda_D$ onde Q (carga do íon sulfônico dissociada) é a fração disponível da carga total do grupo ácido sulfônico que pode ser estimada como sendo aproximadamente 1000 e (e é a carga eletrônica), e λ_D o comprimento de Debye ($\lambda_D = (4\pi Q^2 n\beta)^{-1/2}$). Para um comprimento de Debye, λ_D, maior do que o parâmetro de rede de um cristal coloidal tridimensional ($d \approx N^{-1/3} \approx 0{,}3 \times 10^{-4}$ cm), e uma separação entre dipolos da ordem de 10^{-4} cm, podemos estimar a energia de interação dipolo-dipolo por $E^{d-d} = \frac{2}{k}\frac{(Q\lambda_D)^2}{r^3} \approx \frac{5}{8} \times 10^{-11}$ erg, onde k é a constante dielétrica da água.

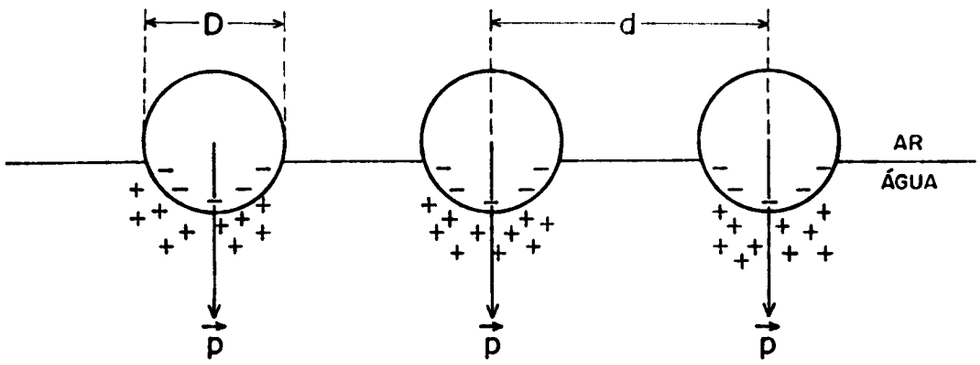


Fig. 4 - Representação esquemática das esferas de poliestireno na superfície da água.

Para caracterizar um estado de equilíbrio deste sistema clássico, podemos definir um parâmetro Γ de maneira análoga ao que se faz para um fluido eletrônico, como sendo a razão da energia potencial dipolo-dipolo média pela energia térmica, dado por

$$\Gamma = \beta \, \varepsilon \left(\frac{\sigma}{a}\right)^3 \tag{3.2}$$

onde a é a distância média interpartículas tal que $\pi a^2 \rho = 1$, ρ a densidade número de partículas, e $\beta = 1/k_B T$ onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Desta forma, o potencial de interação quando escrevemos a distância entre partículas em unidades de a ($r = ax$) fica dado por

$$\beta\phi(x) = \frac{\Gamma}{x^3} \tag{3.3}$$

Resultados mais recentes têm mostrado que as esferas de poliestireno não interagem por um potencial exclusivamente dipolar, mas tem algum tipo de blindagem, resultando em um potencial mais complexo.

O propósito deste capítulo é relatar as soluções numéricas das equações integrais na aproximação conhecida como HNC (Hypernetted Chain) para a função de correlação de pares, fator de estrutura estático, energia interna e energia livre deste sistema clássico bidimensional de esferas de poliestireno. Os resultados serão comparados àqueles obtidos por dinâmica molecular recentemente apresentados por Kalia e Vashishta[36] (1981).

3.2 - A aproximação

Como vimos no capítulo II, a aproximação HNC consiste em desprezar os diagramas de ponte na função de correlação direta, ou seja

$$c(\vec{r}) = g(\vec{r}) - 1 - \ln g(\vec{r}) - \beta\phi(\vec{r}) \tag{3.4}$$

que juntamente com a equação de O-Z (eq. (2.32))

$$h(\vec{r}) = c(\vec{r}) + \rho \int d\vec{s}\; c(\vec{r})\; h(|\vec{r}-\vec{s}|) \tag{3.5}$$

formam um sistema de equações que serão resolvidas iterativamente.

Como a eq. (3.5) é uma convolução, o processo iterativo fica simplificado se tomarmos sua transformada de Fourier

$$\tilde{h}(\vec{q}) = \frac{\tilde{c}(\vec{q})}{1 - \rho\tilde{c}(\vec{q})} \tag{3.6}$$

onde $\tilde{h}(\vec{q})$ e $\tilde{c}(\vec{q})$ são as transformadas de Fourier bidimensional de $h(\vec{r})$ e $c(\vec{r})$ dadas respectivamente por

$$\tilde{h}(q) = 2\pi \int dr\; r\; h(r)\; J_o(qr) \tag{3.7}$$

$$\tilde{c}(q) = 2\pi \int dr\; r\; c(r)\; J_o(qr) \tag{3.8}$$

com $J_o(x)$ sendo a função de Bessel de ordem zero de primeira espécie.

O cálculo numérico das transformações integrais nas equações (3.4) - (3.8) estará restrito, obviamente, a um intervalo finito de r ou q. É necessário, portanto, que as funções a serem tranformadas sejam extremamente pequenas no "infinito" numérico de tal modo que o erro introduzido devido à limitação numérica seja irrelevante. Este é o caso da função de correlação direta que é uma função de curto alcance. Entretanto, não se pode garantir o mesmo comportamento para a função $\tilde{h}(\vec{q})$. Contudo, isto pode ser contornado se definirmos uma nova função $H(\vec{r})$ por

$$H(\vec{r}) = h(\vec{r}) - c(\vec{r}) \tag{3.9}$$

e as eq. (3.4) e (3.6) podem ser reescritas como

$$c(\vec{r}) = \exp(H(\vec{r}) - \beta\phi(\vec{r})) - 1 - H(\vec{r}) \tag{3.10}$$

e

$$\tilde{H}(\vec{q}) = \frac{\rho\tilde{c}(\vec{q})^2}{1 - \rho\tilde{c}(\vec{q})} \tag{3.11}$$

Desta forma, enquanto $\tilde{h}(\vec{q}) \to 0$ segundo $\tilde{c}(\vec{q})$ quando $q \to \infty$, $\tilde{H}(\vec{q}) \to 0$ como $\tilde{c}(\vec{q})^2$, justificando portanto este procedimento.

3.3 - Resultados

O cálculo numérico auto consistente das equações acopladas (3.10), (3.11) é feito partindo-se de um $H(\vec{r})$ inicial, por exemplo $H(\vec{r}) = 1$, resultando em um $c(\vec{r})$ (eq. (3.10)), que pode ser invertido. Através de (3.11) obtemos $\tilde{H}(\vec{q})$ que, por sua vez, é invertido, finalizando em um novo $H(\vec{r})$. O processo iterativo continua até que

$$\max_r |H_{i+1}(\vec{r}) - H_i(\vec{r})| \leq 10^{-4} \tag{3.12}$$

onde $H_i(\vec{r})$ denota a saída da i-ésima iteração.

Sérias dificuldades numéricas aparecem quanto à velocidade de convergência quando aumentamos o parâmetro Γ. No entanto, podemos acelerar a convergência utilizando como nova entrada para a i-ésima iteração

$$H_i(r) = H_{i-1}(r) + (H_{i-2}(r) - H_{i-r}(r))/L \tag{3.13}$$

onde L é um número real escolhido por nós. Em geral para grandes valores do parâmetro Γ, necessitamos grandes valores de L a fim de acelerar a convergência. Podemos evitar também um grande número de iterações dando como entrada no processo auto consistente para um certo valor de Γ a solução numérica convergida de um parâmetro Γ menor. Para grandes valores de Γ, H é grosseiramente linear com Γ, e portanto, um número considerável de iterações podem ser evitadas, usando uma extrapolação da solução anterior como entrada do novo cálculo. Procedendo desta maneira obtivemos g(r) para vários valores de Γ como é mostrado na figura 5.

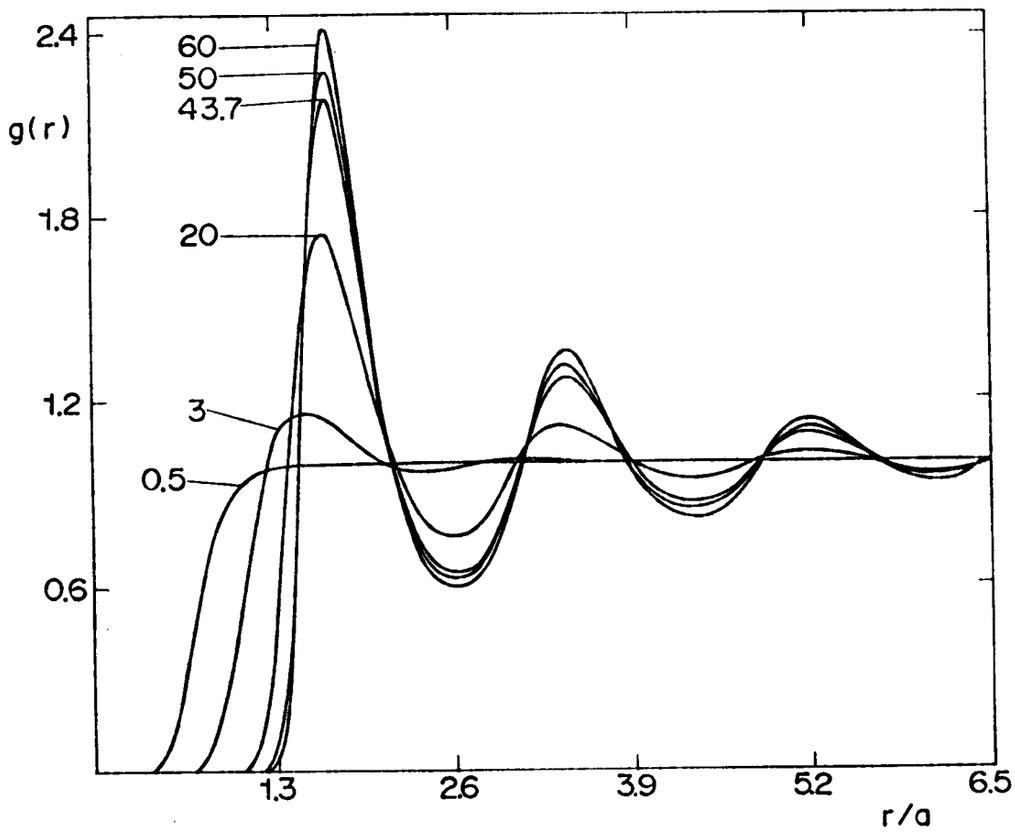


Fig. 5 - Função de correlação de pares g(r) como função de r em unidades de $(\pi\rho)^{1/2}$ para vários valores da constante de acoplamento.

Como podemos observar, $g(\vec{r})$ apresenta oscilações pronunciadas para grandes valores de Γ com a posição do pico principal praticamente independente de Γ. Qualitativamente este resultado é muito semelhante ao sistema clássico de elétrons bidimensional (Lado[37], 1978 e Levesque[35], 1981).

Entretanto, o comportamento oscilatório de $g(\vec{r})$ começa a ocorrer ($0.5 \leqslant \Gamma \leqslant 0.6$) numa região muito menor do que para o sistema de elétrons.

A função de correlação direta $c(\vec{r})$ dividida pelo parâmetro de acoplamento Γ é mostrada na figura 6. Como podemos observar, o limite assintótico $-\beta\phi(\vec{r})$ (eq. (2.46)) é reproduzido para distâncias $r/a \geqslant 2$ e é praticamente independente de Γ para grandes valores deste. Isto também ocorre para o sistema coulombico bidimensional (Lado[37], Hansen e Levesque[35]). Notamos daí também que a diferença marcante de $c(\vec{r})$ para os vários valores de Γ ocorre somente para $r/a \leqslant 2$; a partir daí reproduz o limite assintótico eq. (2.46) muito mais rápido do que $g(\vec{r})$. Este é o espírito da equação de Orstein-Zernike, no qual muita da informação da função de correlação dos pares está concentrado neste comportamento de curto alcance de $c(\vec{r})$.

A transformada de Fourier da função de correlação total permite-nos obter o fator de estrutura (eq. (2.16))

$$S(\vec{q}) - 1 = \rho \int h(\vec{r})\, e^{i\vec{q}.\vec{r}}\, d\vec{r} \tag{3.14}$$

que juntamente com a eq. de O-Z, eq. (3.5), possibilita-nos expressar $S(\vec{q})$ em função da função de correlação direta (eq.(2.37)) obtida iterativamente

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{1 - \rho\tilde{c}(\vec{q})} \tag{3.15}$$

A figura 7 mostra esta função para os mesmos valores

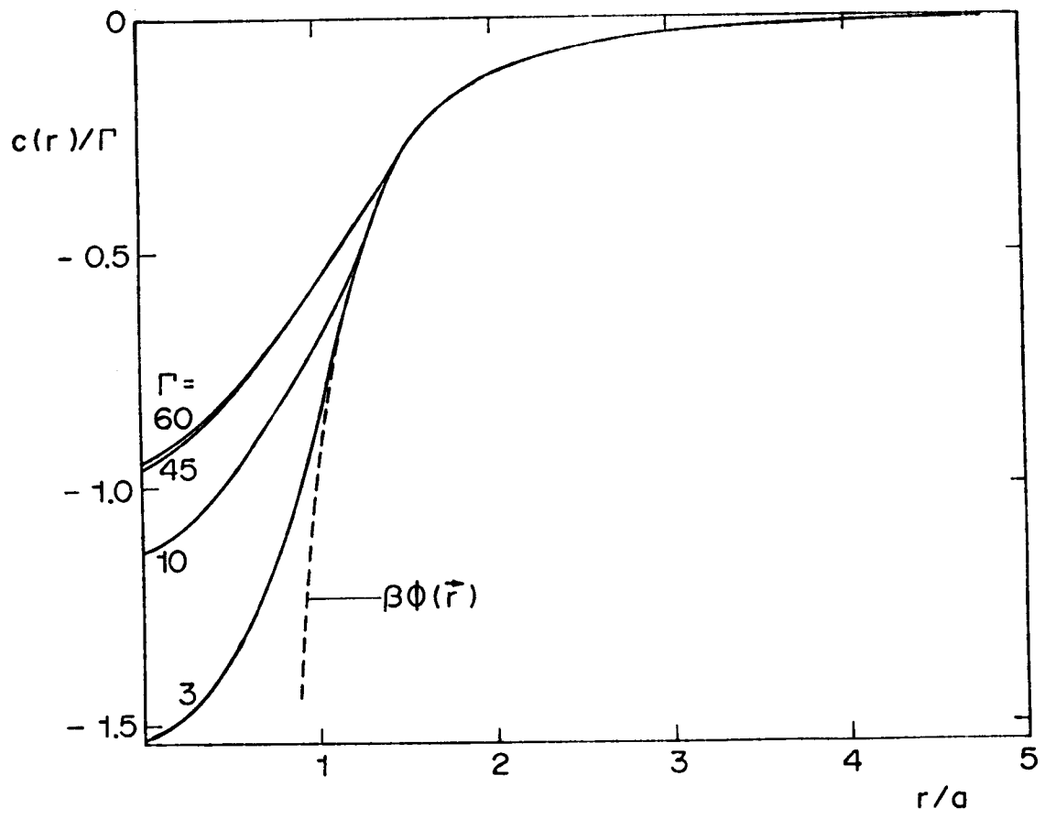


Fig. 6 - Função de correlação direta $c(r)/\Gamma$ como função de r em unidades de $(\pi\rho)^{-1/2}$ para vários valores de Γ. A curva pontilhada corresponde ao limite assintótico $-\beta\phi(r)$.

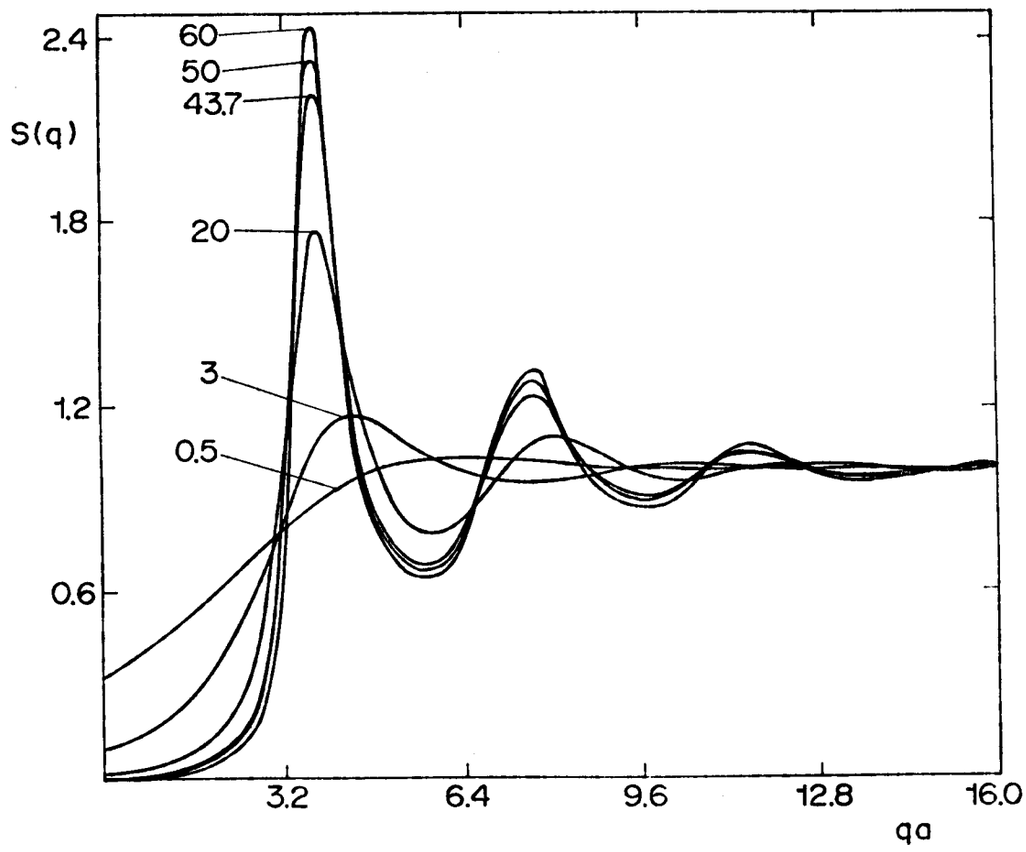


Fig. 7 - Fator de estrutura estático S(q) para vários valores da constante de acoplamento Γ.

da constante de acoplamento Γ. A semelhança com o gás coulômbico bidimensional é novamente evidente. Entretanto, a altura dos picos, tanto de $g(\vec{r})$ como de $S(\vec{q})$, para este sistema de esferas de poliestireno, é maior do que para o sistema coulômbico.

A obtenção da função de correlação radial (e/ou fator de estrutura) permite-nos calcular as propriedades termodinâmicas do sistema. Como é mostrado no capítulo II, a energia de correlação E_c é dada por (eq. (2.19) (2.20))

$$E_c = \frac{\rho}{2} N \int \phi(\vec{r})\ g(\vec{r})\ d\vec{r} \tag{3.16}$$

ou em termos do fator de estrutura estático,

$$E_c = \frac{\rho}{4\pi} N \int dq\ q\ \phi(q)\ \left[S(q) - 1\right] \tag{3.17}$$

onde N é o número total de partículas. Obtida a energia de correlação como função do parâmetro de acoplamento Γ, a energia interna e a energia livre de Helmholtz ficam dadas por

$$E = Nk_BT + E_c \tag{3.18}$$

e

$$F = E - TS \tag{3.19}$$

onde $S = \oint \frac{đQ}{T}$ é a entropia do sistema. Se expressarmos o calor como função de temperatura e Área ($Q = Q(T,A)$), a entropia à área constante é

$$S(T,A) = \int_0^T \left.\frac{\partial E}{\partial T'}\right)_A \frac{dT'}{T'} \tag{3.20}$$

de modo que se a energia interna for conhecida para várias temperaturas, para uma dada área A fixa, podemos calcular a entropia e a energia livre de (3.19)

$$F = F_o + \frac{NT}{2} \int_0^{2\Gamma^2} \frac{d\Gamma}{\Gamma} \left(\frac{E_c}{Nk_BT}\right) \tag{3.21}$$

onde F_o é a energia livre do sistema 2D sem interação. Na tabela III-1 mostramos estes resultados obtidos nesta aproximação HNC, juntamente com os resultados para a energia interna obtidos de dinâmica molecular (Kalia e Vashishta)[36].

Como podemos ver, nossos resultados reproduzem aqueles obtidos por simulação de computador, diferindo de 1% ou menos. Como para o caso do gás coulômbico clássico 2D, a dependência da energia interna com o parâmetro de acoplamento Γ torna-se linear para valores de $\Gamma > 10$, e portanto, pode ser ajustada pela expressão

$$\frac{E}{Nk_BT} - 1 = \frac{E_c}{Nk_BT} = 0{,}767\ \Gamma + 1{,}058$$

Nesta expressão podemos identificar o termo linear com o parâmetro Γ como sendo o termo responsável pela energia potencial de interação, e o termo independente de Γ como sendo a contribuição cinemática. Desta forma, para grandes valores de Γ a contribuição cinemática é desprezível, mostrando uma estruturação do sistema. Neste limite, podemos comparar este resultado com a energia estática de interação do cristal formado por este sistema de esferas de poliestireno calculado por Gional, que é

$$E_{cristal} = 0{,}798\ \Gamma$$

Esta concordância é uma indicação de que o fator de estrutura apresenta seus picos posicionados corretamente, e portanto reproduzindo exatamente a estrutura do sistema.

Podemos concluir que para este fluido clássico bidimensional de esferas de poliestireno, a aproximação HNC proporciona resultados para a função de correlação, fator de estrutura e energia interna que estão em excelente concordância com aqueles obtidos por dinâmica molecular.

Enquanto que nos fluidos de partículas elementares algu

ma informação do sistema pode ser obtida somente indiretamente, neste sistema de esferas de poliestireno podemos escolher seu tamanho de tal modo que as esferas sejam bastante pequenas para estarem sujeitas ao movimento Browniano (definindo portanto uma temperatura do sistema), mas ao mesmo tempo grandes o suficiente para poderem ser diretamente observadas por microscópio. O fato de se poder observar diretamente o sistema é muito útil para se compreender melhor o comportamento de um fluido bidimensional.

TABELA III-1

Valores da energia interna total E/Nk_BT e energia livre $(F-F_o)/Nk_BT$ do fluido clássico bidimensional de esferas de poliestireno para vários valores do parâmetro de acoplamento Γ. O resultado de dinâmica molecular de Kalia e Vashishta (1981) é apresentado para comparação.

Γ	$(F-F_o)/Nk_BT$	E/Nk_BT	E/Nk_BT (Kalia-Vashishta)
0,5	0,915	1,662	-
3,0	3,579	3,882	-
5	5,439	5,528	-
10	9,816	9,520	-
20	18,148	17,324	-
30	26,272	25,039	-
40	34,311	32,719	-
43,7	37,335	35,616	35,65
45	38,342	36,580	36,55
50	42,349	40,417	40,70
60	50,334	48,070	48,99

CAPÍTULO IV

PROPRIEDADES DOS ELÉTRONS SUPERFICIAIS EM FILME DE HÉLIO LÍQUIDO: EFEITO DA ESPESSURA E SUBSTRATO

4.1 - Introdução

Até recentemente, elétrons em superfície de hélio líquido era o único sistema bidimensional proporcionando um deslumbrante campo de estudo, tanto teórico quanto experimental. Este estudo começou em 1964 quando Sommer[71] mediu uma barreira de penetração de elétrons no hélio líquido (V ~ 1 eV). Entretanto, o que estimulou uma série de novos experimentos que vieram confirmar sua teoria, foi a formulação de um modelo de estados superficiais propostos por Cole[44], Cohen e Shikin[32-34].

Este estado eletrônico superficial surge da competição de duas forças resultante da interação de um elétron com os átomos de hélio líquido. Próximo do líquido, a partícula carregada (elétron) fica sujeita a uma força repulsiva de curto alcance, devido ao princípio de exclusão de Pauli, e de uma força atrativa de longo alcance resultante da polarização eletrostática (força imagem). Como consequência destas duas forças, a energia de interação tem um mínimo logo acima da superfície do hélio. Se o hélio líquido ocupa o semiplano $Z \leq 0$, com a superfície em $Z = 0$, então podemos dizer que o elétron próximo à superfície livre do hélio líquido encontra-se em um poço de potencial unidimensional dado por

$$V(Z) = \begin{cases} V_o & Z \leq 0 \\ -\dfrac{(\varepsilon-1)}{4(\varepsilon+1)}\dfrac{e^2}{Z} = -\dfrac{Qe^2}{Z} & Z > 0 \end{cases} \tag{4.1}$$

onde V_o é o potencial da força repulsiva, $-\frac{Qe^2}{Z}$ o potencial eletrostático imagem, Z a distância acima da superfície líquida, e ε a constante dielétrica do hélio líquido.

Como o potencial V_o é muito grande comparado com a energia de ligação do elétron, numa primeira aproximação a barreira pode ser tomada como infinita, e a solução da equação unidimensio

nal de Schrödinger será idêntica à solução radial do átomo de hidrogênio. Contudo, como a polarizabilidade do hélio líquido é pequena, a carga induzida Q é pequena ($Q^2 \sim 10^{-4}$) resultando na energia de ligação da ordem de 0,7 meV. A confirmação experimental para o espectro de auto energia tipo hidrogênio dos estados superficiais eletrônicos verificou-se através de medidas espectroscópicas realizadas por Grimes e Brown[12]. Eles mediram a transição do estado fundamental (n = 1) para os dois primeiros estados excitados (n = 2 e n = 3) pela observação da absorção de microonda. As frequências de transição foram f_{12} = 125,9 ± 2 GHz e f_{13} = = 148,6 ± 3 GHz enquanto que o modelo prediz 119,3 e 141,3 GHz, respectivamente. Esta verificação experimental motivou vários pesquisadores a incluirem a barreira de potencial de uma forma mais realista. Algumas referências de revisão sobre estes trabalhos podem ser vistos em Cole[32] (1974), Shikin e Monarkha[39] (1975), Studart e Hipólito (1983)[43]. Neste modelo o movimento dos elétrons no plano da superfície é suposto estar desacoplado do movimento na direção Z.

A descrição do movimento na direção paralela ao hélio não é tão simples e completa como na direção normal ao plano. No plano, o movimento eletrônico é governado por dois mecanismos de espalhamento: a altas temperaturas ($T \gtrsim 0,8$ K) os elétrons são espalhados predominantemente por átomos de hélio no vapor do hélio líquido, e a baixa temperatura ($T \lesssim 0,7$ K) os elétrons são espalhados por ondas superficiais no hélio (ondas de capilaridade-gravidade) termicamente excitadas, que na forma quantizada são chamadas de riplons.

Os trabalhos de Cole[44], Saitoh[46] e Crandall[45] para a interação elétron-átomo têm obtido muito boa concordância com os resultados experimentais de mobilidade dos elétrons na superfície. Entretanto, para a interação elétron-riplon, os cálculos teóricos de

Monarkha-Shikin[47], Cole[44] e Gaspari[48] e as medidas experimentais da mobilidade eletrônica não concordam entre si.

Além destes dois tipos de espalhamento, tem-se que considerar a interação elétron-elétron, que tem sido desprezada até agora, mas que torna-se cada vez mais importante à medida que a densidade aumenta. Desta forma, os estados superficiais eletrônicos sobre hélio líquido são também um sistema ideal para se estudar um fluido a duas dimensões. Neste sentido, muitos autores têm contribuído tanto teórica quanto experimentalmente. Fetter[50], usando teoria de muitos corpos calculou as propriedades eletro e termodinâmicas no regime de acoplamento fraco. Platzman e Tzoar[49], usando a aproximação RPA, calcularam a relação de dispersão de plasmon clássica. Totsuji[51] e Chalupa[52] estudaram este sistema baseado numa expansão do parâmetro de plasma na região de baixa densidade para levar em conta as correlações de curto alcance. Seus resultados mostram que as correlações de curto alcance são muito importantes, indicando a necessidade de melhorar a aproximação RPA para que se possa aplicar a sistemas de densidade mais elevada.

As propriedades termodinâmicas de um sistema clássico 2D de elétrons, sobre um fundo neutralizador uniforme foi estudado por técnicas de Monte Carlo[53] (Totsuji) e HNC (Lado)[37]. Existe muito boa concordância entre estes métodos, mas nenhuma delas descreve as propriedades dinâmicas como oscilação de plasma.

Studart e Hipólito[40-41] utilizaram a aproximação de Campo Auto Consistente, onde as correlações de curto alcance responsáveis pela correção de campo local são calculadas auto consistentemente, para um sistema 2D clássico deste fluido eletrônico. É uma teoria que generaliza o RPA e que difere dos outros métodos pois é uma teoria dinâmica. Nesta aproximação foram calculados a função de correlação dos pares, fator de estrutura, relação de dispersão e algumas propriedades termodinâmicas como energia interna, energia

livre e calor específico. Seus resultados estão em excelente concordância com àqueles obtidos por Totsuji com técnica de Monte Carlo.

Um outro sistema físico interessante é o sistema de elétrons na superfície de um filme de hélio adsorvido em um substrato. Neste caso, com uma variação na magnitude da constante dielétrica do substrato, é possível mudar significativamente o espectro dos estados eletrônicos pela variação da espessura d do filme de hélio, bem como a magnitude e natureza da interação elétron-elétron.

Neste contexto, Monarkha[54] (1977), usando RPA, analisou a relação de dispersão para um substrato metálico. Volodin[55] et al (1976) mostraram experimentalmente a existência dos estados superficiais no filme de hélio tanto para um substrato metálico quanto para o vidro.

Mais recentemente, Kajita e Sasaki[56] (1982), fizeram o primeiro experimento com sucesso colocando elétrons na superfície de um filme de hélio adsorvido sobre neon sólido. Calcularam[57] a condutividade dos elétrons como função da espessura do filme e discutiram experimentalmente a estabilidade do sistema. Nestes experimentos, a temperatura do sistema é aproximadamente 1,74 K, de modo que o espalhamento dos elétrons é principalmente devido a átomos no vapor de hélio líquido. O espalhamento elétron-riplon não é importante neste caso, e podemos considerar então a superfície do hélio como sendo plana.

Podemos generalizar o trabalho de Monarkha[54] para qualquer tipo de substrato e utilizando uma aproximação que seja melhor do que RPA.

Neste capítulo, calculamos as propriedades estáticas e dinâmicas deste sistema de elétrons em um filme de hélio líquido

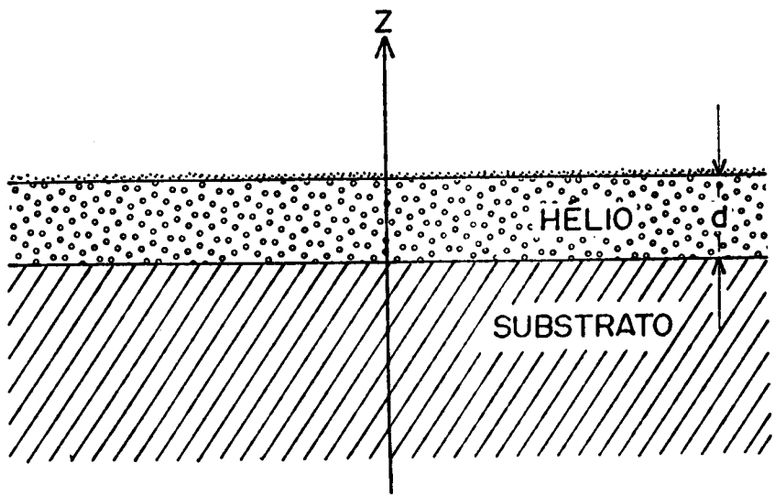


Fig. 8 - Representação esquemática de um fluido eletrônico sobre filme de hélio líquido adsorvido em um substrato.

adsorvido em um substrato utilizando a aproximação do Campo Auto Consistente (SCFA) para vários valores da espessura do filme e diferentes substratos.

Mostramos que existe uma espessura crítica do filme acima do qual os resultados são os mesmos obtidos no caso de hélio volumétrico (Studart e Hipólito)[40-41]. Para um substrato metálico nosso resultado é superior àquele obtido por Monarkha[54] na aproximação RPA, visto que estamos considerando correlações de curto alcance. Em nossos cálculos o movimento dos elétrons na direção perpendicular ao filme não é considerado.

4.2 - Considerações Teóricas

Neste caso também, o sistema pode ser caracterizado pelo parâmetro de plasma

$$\Gamma = \beta e^2/a \tag{4.2}$$

onde

$$\pi a^2 \rho = 1 \tag{4.3}$$

O potencial $\phi(\vec{r})$ entre os elétrons sobre a superfície do hélio é encontrado resolvendo-se a equação de Poisson com as condições de contorno adequada[73], e depende fortemente da espessura d do filme, da constante dielétrica ε do filme de hélio, e da constante dielétrica ε_s do substrato,

$$\phi(r) = \frac{e^2}{(\frac{1+\varepsilon}{2})r} - \frac{2\varepsilon e^2}{(1+\varepsilon)^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\delta^n (\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon})^{n-1}}{\sqrt{r^2+(2nd)^2}} \tag{4.4}$$

cuja transformada de Fourier é

$$\phi(q) = \frac{4\pi e^2 F(qd)}{q} \tag{4.5}$$

onde

$$F(qd) = \frac{1 - \delta\exp(-2qd)}{(1+\varepsilon) - (1-\varepsilon)\delta\exp(-2qd)} \tag{4.6}$$

com

$$\delta = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon}{\varepsilon_s + \varepsilon} \tag{4.7}$$

No limite em que $d \to \infty$, reobtemos o potencial usual entre elétrons confinados na superfície do hélio volumétrico.

$$\phi(q) = \frac{2\pi e^{*2}}{q} \tag{4.8}$$

onde o efeito do hélio volumétrico (substrato) está na renormalização da carga $e^* = e(2/(1+\varepsilon))^{1/2}$, como discutido nas referências 40-41.

Outro limite a ser discutido é o do substrato metálico, o que corresponde a $\delta = 1$, $(\varepsilon_s = \infty)$.

No limite de filme fino $(qd << 1)$, a função $F(qd)$ dada por (4.6) fica dada por

$$F(qd) = \frac{1}{1+\varepsilon_s} + \frac{\varepsilon_s^2 - \varepsilon^2}{\varepsilon(1+\varepsilon_s)^2} qd \tag{4.9}$$

e se além disto o substrato for metálico, teremos um potencial constante, que é

$$\phi(q) = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon} d \tag{4.10}$$

Tal transformada de Fourier corresponde a energia de potencial de interação de dipolos idênticos situados no plano perpendicular ao filme de hélio, ou seja

$$\phi(r) = \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{(r^2+4d^2)^{1/2}} \cong \frac{\gamma}{r^3} \tag{4.11}$$

onde $\gamma = \frac{1}{2}(e2d)^2$. Neste caso, um dipolo elementar consiste de um elétron e sua carga imagem no metal, estando as duas cargas separadas de 2d.

Para substratos de constantes dielétricas grandes, por exemplo, um semimetal, resulta para $F(qd)$

$$F(qd) = \frac{\varepsilon + \varepsilon_s qd}{\varepsilon\ \varepsilon_s} \tag{4.12}$$

Como já ficou claro de trabalhos anteriores[40-41-65], a aproximação de campo auto consistente tem mostrado resultados excelentes tanto para as propriedades estáticas quanto dinâmicas.

Nesta aproximação de modelo esférico generalizada, já desenvolvida no capítulo II, a função resposta densidade-densidade é dada por (eq. 2.66)

$$\chi(\vec{q},\omega) = \frac{\chi_o(\vec{q},\omega)}{1 - \Psi(\vec{q})\ \chi_o(\vec{q},\omega)} \tag{4.13}$$

onde o potencial efetivo $\Psi(q)$ está relacionado com o fator de estrutura através da equação

$$\Psi(\vec{q}) = \phi(\vec{q}) + \frac{1}{\rho}\int \frac{\vec{q}.\vec{k}}{k^2}\ \phi(k)\ \left(S(\vec{q}-\vec{k})-1\right)\frac{d\vec{k}}{(2\pi)^2} \tag{4.14}$$

que é a transformada de Fourier de $\Psi(r)$ (eq. (2.63))

$$\nabla_r \Psi(\vec{r}) = g(\vec{r})\ \nabla_r\ \phi(\vec{r}) \tag{4.15}$$

Por outro lado, através do teorema da flutuação e dissipação e da relação de Kramers-Krönig, o potencial efetivo e o fator de estrutura estão conectados por (eq. (2.70))

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{1 + \beta\rho\Psi(\vec{q})} \tag{4.16}$$

completando o esquema auto consistente. As equações (4.16) e (4.14) são então resolvidas iterativamente. A partir de um $S(\vec{q})$ inicial, por exemplo $S(\vec{q}) = 1$, podemos obter um potencial efetivo, via eq. (4.14), e portanto gerar um novo $S(\vec{q})$ através de (4.16) fechando o processo auto consistente. O processo continua até que

$$\max_q\ |S_{i+1}(\vec{q}) - S_i(\vec{q})| \leq 5.10^{-4} \tag{4.17}$$

onde $S_i(\vec{q})$ denota a saída da i-ésima iteração.

Aqui também podemos acelerar a convergência utilizando como nova entrada para a i-ésima iteração

$$S_i(q) = S_{i-1}(q) + \left(S_{i-2}(q) - S_{i-1}(q)\right)/L \qquad (4.18)$$

onde L é um número real escolhido por nós e que em geral para grandes Γ requer grandes valores de L.

Várias iterações podem ser evitadas também quando no processo auto consistente inicial damos como entrada o resultado já convergido para um dado parâmetro anterior.

4.3 - Resultados

Os resultados deste cálculo para o fator de estrutura como função do número de onda para $\Gamma = 3$ e vários valores da espessura do filme e tipos de substratos são mostrados nas figuras 9, 10 e 11.

Aqui a espessura do filme, d, é dada em unidades de $a = (\pi\rho)^{-1/2}$. Assim, para um valor de $d = 10^{-2}$, por exemplo, a uma temperatura de 2 K, corresponde a uma camada real do filme de 280 Å.

Na figura 9 mostramos o resultado para um substrato metálico, na figura 10 para um semimetal (no caso $\varepsilon_s = 20$) e na figura 11 para o substrato de vidro ($\varepsilon_s = 5.6$). Para comparação mostramos também o resultado obtido da aproximação RPA.

Como é bem conhecido, nesta aproximação RPA, as correlações de curto alcance são negligenciadas no potencial efetivo $\Psi(\vec{q})$. Isto causa diferenças sensíveis entre esta aproximação e aquela baseada na SCFA. Na verdade, RPA é um caso particular da aproximação SCFA que corresponde a desprezar a correção de campo local, isto é, colocar na eq. (4.14), $\Psi(\vec{q}) = \phi(\vec{q})$.

Calculamos também $S(\vec{q})$ para o caso em que o substrato é

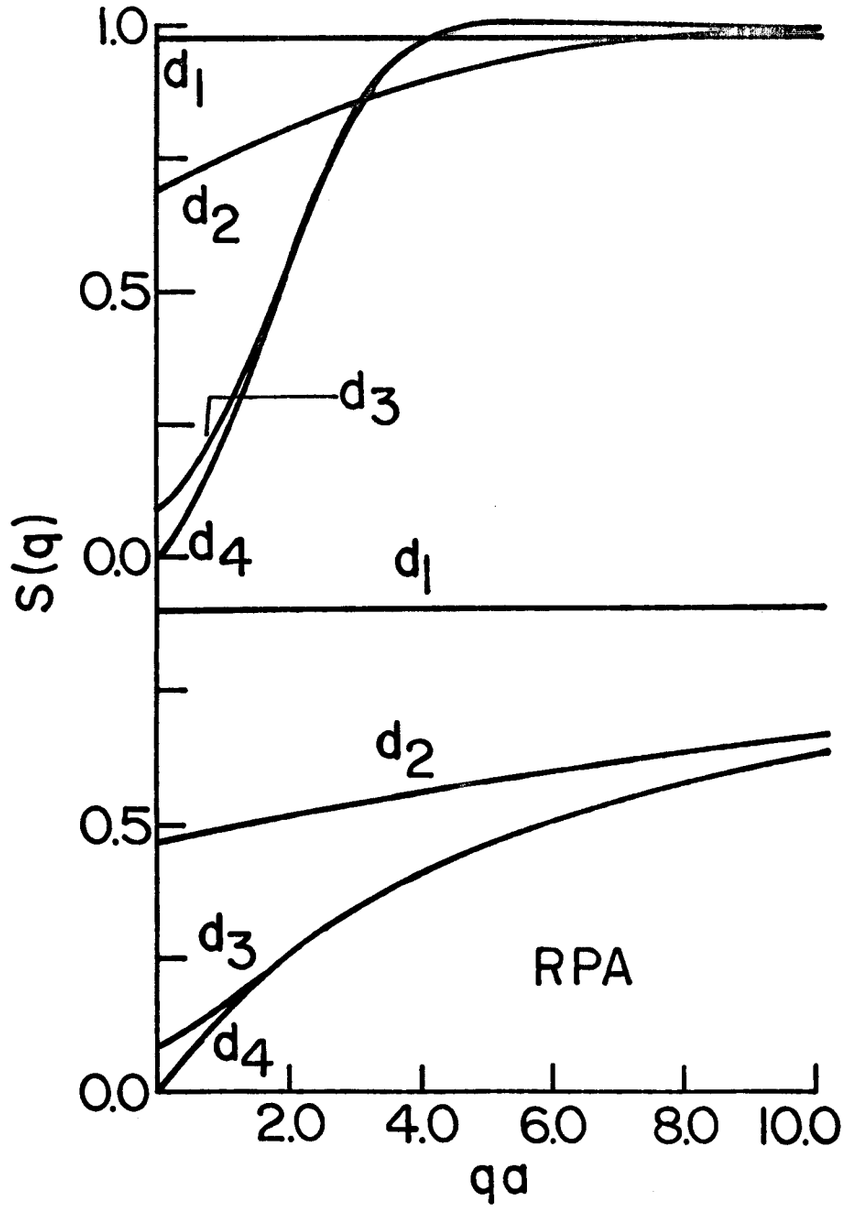


Fig. 9 - Fator de estrutura estático S(q) nas aproximações SCFA e RPA para vários valores da espessura do filme (d_1 = = 0.01, d_2 = 0.1, d_3 = 1.0 e d_4 = 100), parâmetro de plasma Γ = 3 e para um substrato metálico.

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS - USP

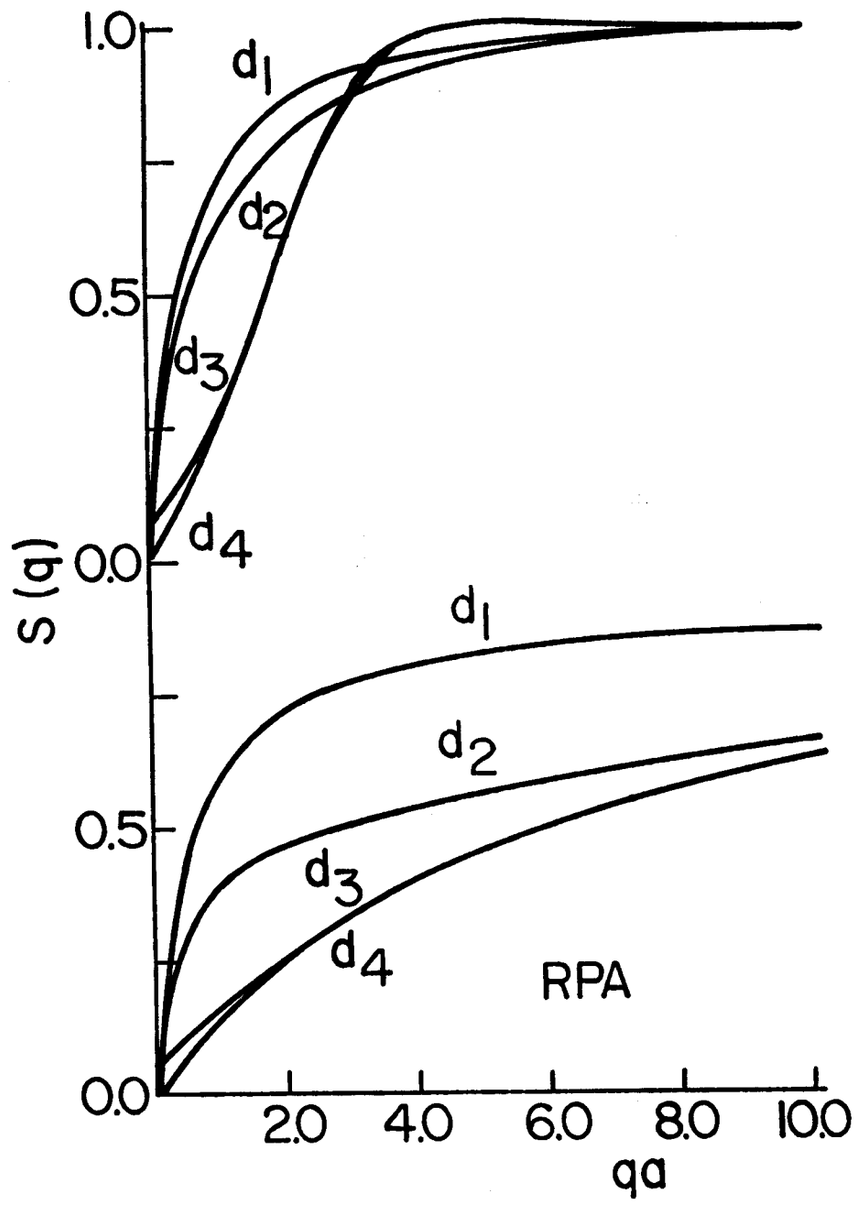


Fig.10 - Fator de Estrutura S(q) para um substrato semi-metálico (ε_s = 20). Os parâmetros são os mesmos mostrados na figura 9.

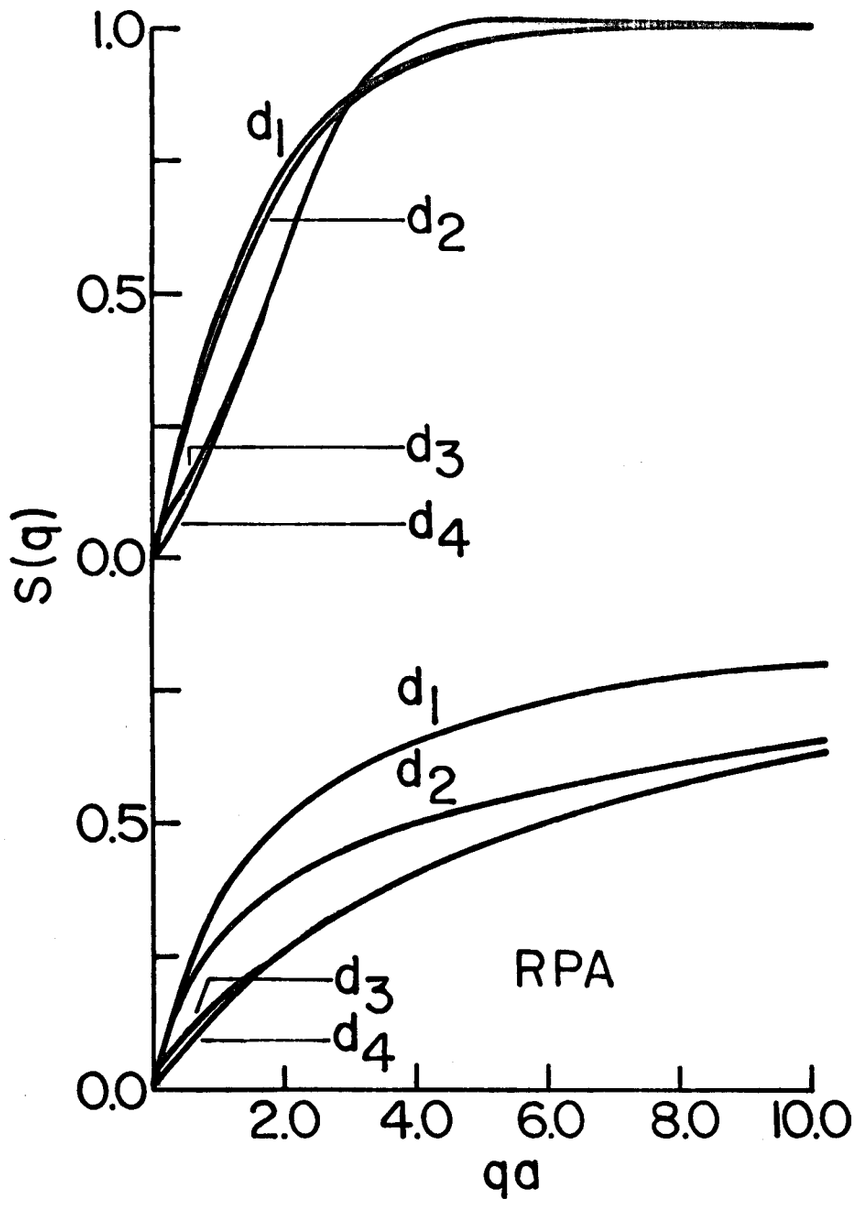


Fig.11 - Fator de estrutura estático S(q) para um substrato dielétrico (vidro). Os parâmetros são os mesmos mostrados na figura 9.

neon-sólido. Neste caso o resultado é o mesmo para àquele do hélio volumétrico. Isto pode ser facilmente compreendido, desde que a constante dielétrica do neon e do hélio são bastante próximas, de tal modo que δ vai a zero na eq. (4.7), e portanto, reobtemos o potencial coulômbico simples dado pela equação (4.8), independente da espessura do filme.

Para $d \gtrsim 100$, o fator de estrutura passa a ser independente do substrato e os resultados voltam a ser similares àqueles do hélio volumétrico.

Na região $1 < d < 100$, a diferença em $S(\vec{q})$ ocorre para pequenos q's somente. No caso do substrato metálico, um comportamento especial aparece. $S(\vec{q})$ é extremamente sensível a espessura do filme, mostrando um comportamento que vai desde $S(\vec{q})$ constante, até o comportamento usual do gás de elétrons 2D.

Obtido $S(\vec{q})$, podemos calcular a energia de correlação através da eq. (2.20)

$$E_c = \frac{\rho N}{4\pi} \int dq\ q\ \phi(q) \left(S(q) - 1 \right) \tag{4.19}$$

Na tabela (IV.1) apresentamos tais resultados para vários valores de espessura, constante de acoplamento e substrato.

Como já dissemos, para $d \gtrsim 100$, $\beta E_c/N$ é o mesmo que para o hélio volumétrico. Podemos então dizer que este é um valor crítico acima do qual as propriedades dos elétrons 2D no filme serão as mesmas que para àquelas do caso volumétrico, não existindo mais a dependência do substrato. Este comportamento limite pode também ser visualizado na figura 12.

4.4 - Relação de Dispersão

Neste cálculo, nos restringimos ao limite de grandes comprimentos de onda. Neste limite com a suposição adicional de

TABELA IV.1

VALOR DA ENERGIA DE CORRELAÇÃO $-E_c/Nk_BT$ PARA VÁRIAS ESPESSURAS, PARÂMETRO DE PLASMA E SUBSTRATO

	METAL		SEMIMETAL		VIDRO	
d \ Γ	3	0.1	3	0.1	3	0.1
0,01	0,054	0,0003	0,206	0,0015	0,720	0,006
0,1	0,485	0,007	0,666	0,008	1,200	0,012
1,0	1,991	0,021	1,999	0,021	2,168	0,023
100,0	2,658	0,032	2,605	0,031	2,606	0,031

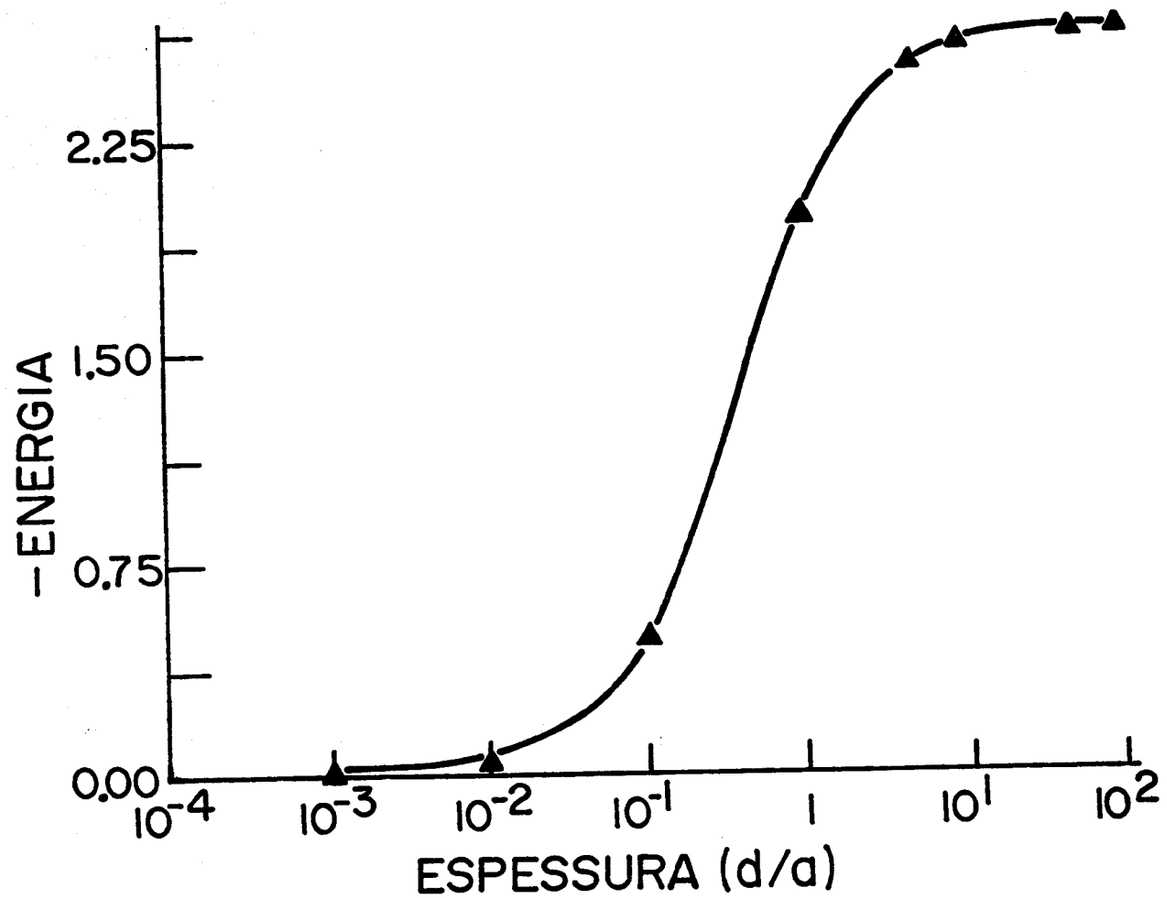


Fig. 12- Energia de correlação E_c como função da espessura do filme para um substrato metálico (Γ = 3). A linha contínua é um guia para os olhos.

que o amortecimento é pequeno, dos polos da função resposta densidade-densidade, eq. (4.13), podemos obter a relação de dispersão de plasmon (eq.(2.79))

$$\omega(q)^2 = \rho\frac{q^2}{m}\,\Psi(q)\;(1 + 3/\rho\beta\Psi(q)) \tag{4.20}$$

Nas figuras 13,14 e 15 mostramos a relação de dispersão para $\Gamma = 3$ e várias espessuras de filme para os substratos já mencionados (metal, semimetal e vidro). Comparamos aqui também com aquele obtido via RPA.

Para o substrato metálico, no limite de filme fino ($dq << 1$), existe um modo acústico ($\omega = cq$) com velocidade acústica dos elétrons dada por

$$c = c_o\;(1 + \frac{3}{2\beta m c_o^2}) \tag{4.21}$$

onde

$$c_o = (\alpha/2)^{1/2} v_T \tag{4.22}$$

e

$$\alpha = \frac{1 - S(0)}{S(0)} \tag{4.23}$$

é o desvio fracionário do fator de estrutura, e $v_T = (2/m\beta)^{1/2}$ é a velocidade térmica dos elétrons. Na aproximação RPA, $\alpha_{RPA} = 2k_D d/\varepsilon$ com $k_D = 2\pi\rho e^2\beta$ sendo o número de onda 2D de Debye.

O resultado superestimado dado pela aproximação RPA para a relação de dispersão fica corrigido pela correlação de curto alcance (figuras 13,14 e 15).Com o aumento da espessura do filme as interações de longo alcance entre os elétrons começam a aparecer até que o limite de hélio volumétrico seja alcançado, com um modo tipicamente de plasmon 2D.

$$\omega_q^2 = \frac{2\pi\rho e^2}{m}\,q(1 + (3/k_D - \gamma)\,q) \tag{4.24}$$

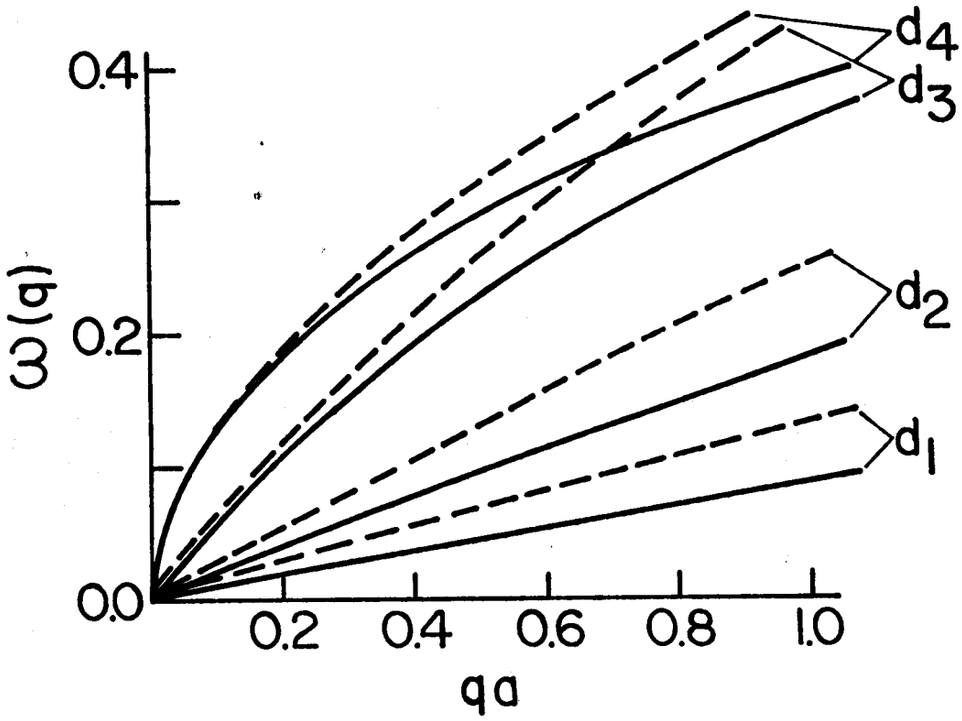


Fig.13 - Relação de dispersão em unidades de $\omega_o = (2\pi\rho\frac{e^2}{m}k_D)^{1/2}$ para um substrato metálico no limite de grandes comprimentos de onda. A linha pontilhada é o resultado de RPA. Os parâmetros são os mesmos da figura 9.

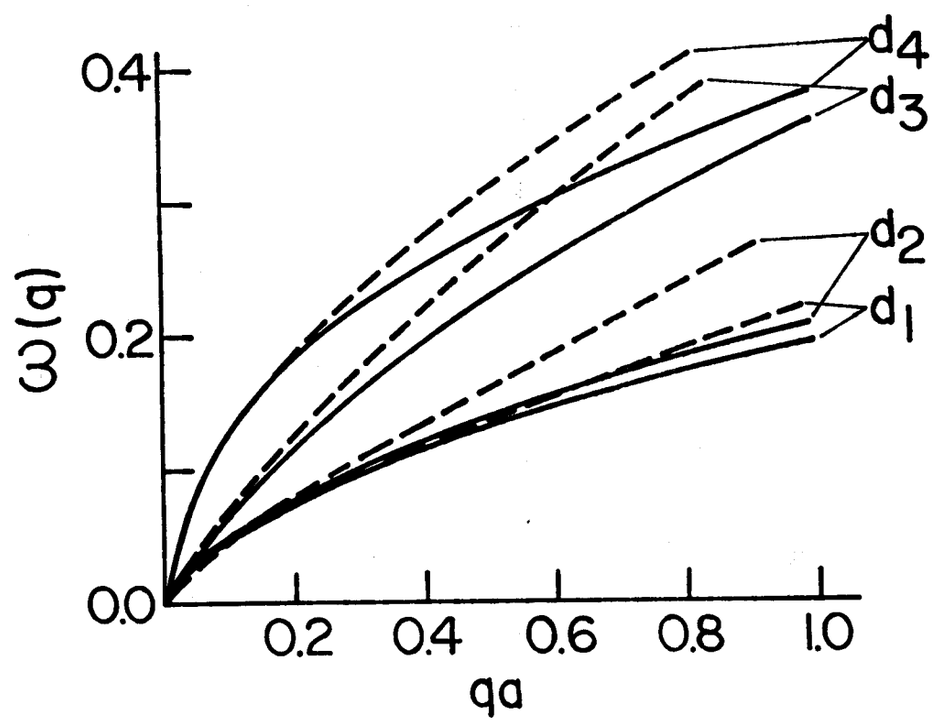


Fig. 14 - O mesmo da figura 13 para um substrato semi-metálico.

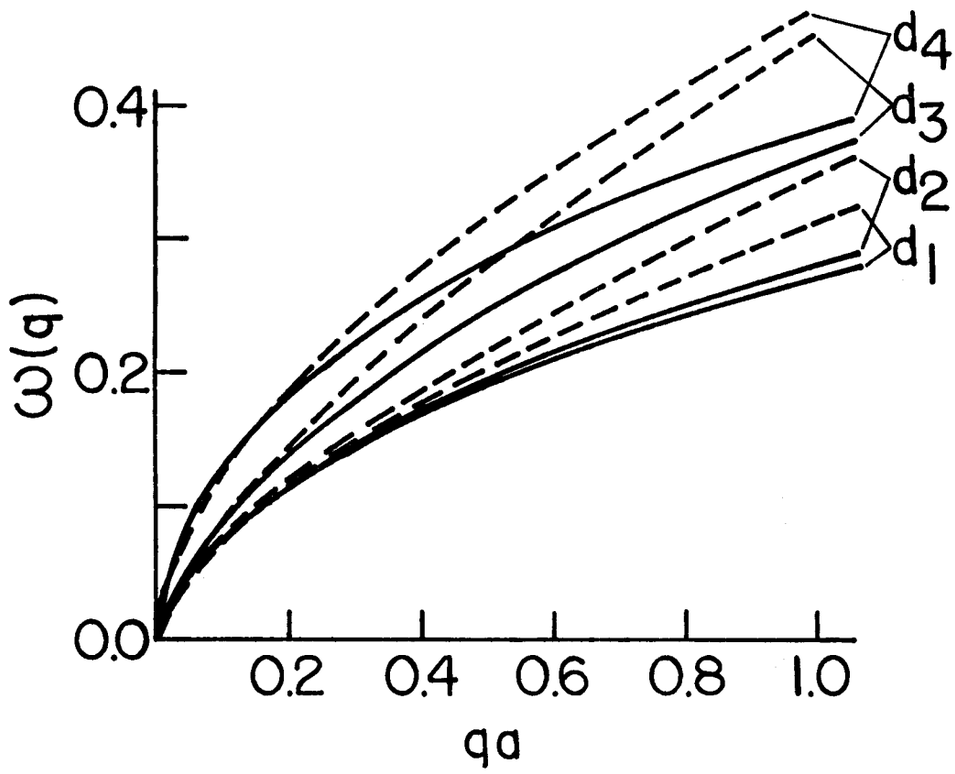


Fig. 15 - O mesmo da figura 13 para um substrato dielétrico (vidro).

onde $\gamma = \frac{1}{4\pi\rho}\int (S(q) - 1)dq$ é a correção sobre RPA devido às correlações de curto alcance.

Neste limite de grandes comprimentos de onda, podemos mostrar que o amortecimento destas excitações é exponencialmente pequeno, justificando a suposição inicial.

Temos então como conclusão que as propriedades de um plasma eletrônico bidimensional são tremendamente afetadas pela espessura do filme, bem como do substrato usado. Esta possibilidade de se variar a natureza da interação entre os elétrons com relativa facilidade, vem a ser muito útil no estudo de efeitos coletivos e transição de fase em sistemas 2D.

Vários experimentos de sucesso têm sido realizados mostrando a existência dos estados eletrônicos, transição de fase, cristal de elétrons, dos elétrons colocados em hélio líquido volumétrico.

Volodin et. al.[55] observaram os estados eletrônicos superficiais em filmes de hélio líquido para substratos de vidro e metálico. Em particular, para o substrato metálico mediram a mobilidade (~ 10^{-1} cm^2/V seg) e densidade superficial (~ 10^{10} elet./cm^2) através do fator de qualidade do circuito de medida. Kajita e Sasaki[56,57] mediram a condutividade dos elétrons como função da espessura do filme de hélio sendo o substrato o neon sólido. Mostram que os elétrons são estáveis e movem-se com alta mobilidade no filme de hélio. Quando o filme é fino, a mobilidade dos elétrons é governada pelo espalhamento de átomos de vapor e rugosidade da superfície. Para espessuras apropriadas um decréscimo da mobilidade foi observada, resultado este interpretado como sendo devido à forte força imagem causando uma localização dos elétrons. Recentemente, Andrei[58] mediu a mobilidade e massa efetiva dos elétrons em filme de hélio líquido adsorvido em safira. Seus resultados vie-

ram confirmar a predição de uma localização dos elétrons no chamado estado polarônico. Existe atualmente pesquisas em andamento deste sistema[79], onde se tem verificado na mobilidade eletrônica a dependência do substrato e espessura do filme, como apontado por nós.

CAPÍTULO V

PROPRIEDADES ESTÁTICAS E DINÂMICAS DE UM SISTEMA DE ESFERAS DURAS CARREGADAS

5.1 - Introdução

As investigações de sistemas iônicos em mecânica estatística não são recentes. Seu estudo tem sido motivado ao longo do tempo pelo interesse prático nas suas propriedades termodinâmicas e eletroquímicas, e mais recentemente na área dos materiais nucleares.

Na década de vinte, Debye e Hückel abriram com êxito o estudo desta classe de sistemas com seu clássico trabalho sobre soluções eletrolíticas em equilíbrio, na qual o fator de estrutura do soluto é determinado auto consistentemente com um potencial eletrostático médio em torno de um ion tomado como referência.

Nos sistemas iônicos, o potencial de interação de partículas é predominantemente devido a forças coulômbicas. É interessante, portanto, obter um modelo simples que descreva muitas das propriedades características de sistemas iônicos reais. Neste sentido, podemos definir um sistema que se preste como referência para os sistemas iônicos da mesma forma que o sistema de esferas duras o é para os fluidos neutros.

O mais simples modelo de um sistema coulômbico é o chamado plasma de uma componente ("one component plasma - OCP") que consiste de N partículas carregadas puntuais, interagindo exclusivamente através do potencial de Coulomb, e que esteja imerso em um fundo uniforme rígido carregado, com carga de sinal contrário ao das partículas, de modo que o sistema seja neutro como um todo.

Apesar deste modelo ser bastante simplificado e patológico (não distingue entre flutuação de densidade de carga e flutuação de densidade de massa), ele serve como um protótipo dos sistemas reais e pode ser considerado como um caso limite da realidade em condições extremas.

Assim, por exemplo, na astrofísica o interior das estre

las (especialmente as anãs brancas) podem ser usualmente descritas em uma primeira aproximação como um plasma de uma componente de núcleos em um mar de elétrons quase uniforme. Um sistema quântico equivalente ao plasma clássico de uma componente é, por exemplo, o gás de elétrons (ou jellium) dos elétrons de condução nos metais, onde em primeira aproximação pode-se ignorar a estrutura cristalina da rede de ions. Estes formam o fundo positivo e uniforme. Metais líquidos que são fundamentalmente líquidos iônicos, em mais baixa ordem é um plasma de uma componente (OCP) em um fundo de elétrons degenerados polarizável. Plasma de uma componente tem sido utilizado também para descrever problemas de fusão, elétrons em superfície de hélio líquido e camadas de inversão num sistema MOS, e outros.

Desde o trabalho pioneiro de Debye e Hückel válido para sistemas fracamente interagentes, este tipo de sistema tem sido exaustivamente estudado para as mais variadas temperaturas e densidades através de diferentes aproximações.[58,65-70]

No entanto, quando se quer estudar as propriedades dos sais fundidos, eletrólitos e condutores superiônicos, é necessário incluir no potencial entre partículas um termo adicional repulsivo de curto alcance entre ions de cargas opostas, para evitar que o sistema se colapse. Neste caso o modelo básico mais simples será uma generalização do modelo OCP, onde os ions não são mais pontos de carga, mas têm um tamanho finito, ou seja, são esferas duras de diâmetro d carregadas com uma carga e, mantidas em um fundo rígido, uniforme de cargas opostas para garantir a neutralidade de carga do sistema. O fundo é não polarizável e por simplicidade, em geral, é permitido que penetre no caroço duro. Este sistema constitue no chamado "modelo primitivo" para os eletrólitos. Tal sistema tem solução numérica exata na aproximação de modelo esférico (Palmer e Weeks,[59] 1973), mas tem uma deficiên-

cia muito grande. A função de correlação de pares torna-se muito negativa em distâncias $r \geq d$ para esferas de diâmetro pequeno e baixa densidade. Lado[60] (1976) estudou este mesmo sistema de esferas duras carregadas na aproximação de integrais mistas (RHNC). Nesta aproximação RHNC, o potencial de longo alcance de Coulomb é tomado como uma perturbação responsável por uma correção na função de correlação radial de um sistema de referência, que se supõe tenha solução exata. Os resultados de g(r) obtidos desta forma estão próximos àqueles obtidos através do modelo esférico MSA[59] e Monte Carlo[61], para grandes valores da constante de acoplamento e fração de empacotamento, sem no entanto ser totalmente satisfatório.

Neste capítulo resolvemos este sistema utilizando a Aproximação de Campo Auto Consistente[23-25] que tem mostrado excelentes resultados para vários tipos de sistemas físicos. Nesta aproximação, a inclusão das correlações de curto alcance, responsáveis pelas correções de campo local nos cálculos da função de correlação radial, devem melhorar sensivelmente os resultados do modelo esférico na região de fraca e intermediária constante de acoplamento, além de nos fornecer um resultado novo até agora que é a dinâmica do problema.

5.2 - Aproximação

Consideremos um sistema de N esferas duras carregadas sendo a neutralidade do sistema garantida por um fundo rígido não polarizável com carga de sinal oposto às das esferas. A interação entre as esferas é descrita por

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & r \leq d \\ \dfrac{e^2}{r} & r > d \end{cases} \tag{5.1}$$

onde <u>d</u> é o diâmetro e <u>e</u> a carga em cada esfera.

Enquanto para o plasma de uma componente "puntual" o sistema fica caracterizado pelo parâmetro de acoplamento usual, parâmetro de plasma $\Gamma = \beta e^2/a$ (a é o raio médio dado por $\frac{4}{3}\pi a^3 \rho = 1$, ρ a densidade), aqui neste plasma de uma componente generalizado o diâmetro d introduz um parâmetro adicional η, chamado fração de empacotamento das esferas, que é dado por

$$\eta = \pi\rho\frac{d^3}{6} \tag{5.2}$$

Note que os fluidos neutros (e = 0), (esfera dura) são caracterizados somente por η, enquanto que os pontos de carga (d = 0) são caracterizados somente por Γ. Para estes dois limites as propriedades do sistema são bem conhecidas para vários valores de η e Γ.[64,66-70]

Nosso cálculo será restrito a região de fraca e intermediária constante de acoplamento ($0 \lesssim \Gamma \lesssim 15$) e pequena fração de empacotamento ($\eta \lesssim 0{,}125$).

Na aproximação de Campo Auto Consistente o potencial efetivo, $\Psi(\vec{q})$, está relacionado com a função de correlação direta, $\tilde{c}(\vec{q})$, através da relação (eq. (2.71))

$$\tilde{c}(\vec{q}) = -\beta\Psi(\vec{q}) \tag{5.3}$$

onde $\Psi(\vec{q})$ é a transformada de Fourier de $\Psi(\vec{r})$ (eq. (2.63)) obtido através da relação

$$\nabla_r\Psi(\vec{r}) = g(\vec{r})\ \nabla_r\ \phi(\vec{r}) \tag{5.4}$$

Desta forma, juntamente com o potencial entre partículas, eq. (5.1), podemos escrever a função de correlação direta

$$\tilde{c}(q) = -4\pi\frac{\beta e^2}{q^2}\cos qd - 4\pi\frac{\beta e^2}{q}\int_d^\infty r\ \mathrm{sen}(qr)\ dr\int_r^\infty h\frac{(x)}{x^2}dx \tag{5.5}$$

Definindo a função $y(r)$ por

$$y(r) = g(r) - 1 - c(r) \tag{5.6}$$

a equação de O-Z (eq. (2.32))

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(r')\, h(|\vec{r}-\vec{r}'|)\, d\vec{r}' \tag{5.7}$$

passa a ser reescrita como

$$y(r) = \int c(r')\, h(|\vec{r}-\vec{r}'|)\, d\vec{r}' \tag{5.8}$$

cuja transformada de Fourier é

$$\tilde{y}(q) = \frac{\rho\, \tilde{c}(q)^2}{1 - \rho\, \tilde{c}(q)} \tag{5.9}$$

A justificativa para a definição desta função $y(r)$ é a mesma daquela dada no Capítulo III, qual seja, enquanto $\tilde{h}(\vec{q}) \to 0$ segundo $\tilde{c}(\vec{q})$, $\tilde{y}(\vec{q}) \to 0$ segundo $\tilde{c}(\vec{q})^2$ e portanto numericamente $\tilde{y}(\vec{q})$ converge mais rapidamente.

As equações (5.5), (5.6) e (5.9) devem ser resolvidas auto consistentemente de maneira usual até obtermos $g(\vec{r})$ ou $S(\vec{q})$. No entanto, sérias dificuldades numéricas aparecem pelo fato do potencial coulômbico ser de muito longo alcance e no limite $\vec{r} \to \infty$, $c(\vec{r}) \to -\beta\phi(\vec{r})$.

Entretanto, podemos utilizar o método proposto por Springer et al[62], para subtrair este rabo coulômbico de longo alcance. Definindo as funções de curto alcance

$$c_S(r) = c(r) + u(r) \tag{5.10}$$

e

$$y_S(r) = y(r) - u(r) \tag{5.11}$$

onde

$$u(r) = \frac{\beta e^2}{r}\left\{1 - \exp(-\alpha r)\left(1 - \frac{\alpha r}{2}\right)\right\} \tag{5.12}$$

é uma função que tem a mesma forma assintótica de $c(r)$ e $y(r)$ além de ser finita na origem. Sua transformada de Fourier é facilmente obtida como sendo

$$\tilde{u}(q) = \frac{4\pi\alpha^4}{\alpha^2(\alpha^2 + q^2)^2} \tag{5.13}$$

onde α é um número arbitrário escolhido por nós para garantir que as funções $c_s(r)$ e $y_s(r)$ sejam extremamente pequenas no "infinito" numérico.

Desta forma podemos expressar a função de correlação total e as equações (5.5), (5.6) e (5.9) em termos das funções de curto alcance c_s e y_s, como

$$h(r) = g(r) - 1 = c_s(r) + y_s(r) \tag{5.14}$$

$$\tilde{y}_s(q) = \frac{\rho(\tilde{c}_s(q) - \tilde{u}(q))^2}{1 - \rho\tilde{c}_s(q) + \rho\tilde{u}(q)} - \tilde{u}(q) \tag{5.15}$$

e

$$\tilde{c}_s(q) = \frac{4\pi}{q}\int_0^d r\,dr\,\mathrm{sen}qr\,c_s(r) + 4\pi\frac{\beta e^2}{q}\int_d^\infty dr\,h(r)\,*$$

$$\left\{\frac{d^2}{r^2}\,j_1(qd) - j_1(qr)\right\} - 4\pi\frac{e^2}{q}\beta F(q) \tag{5.16}$$

onde

$$F(q) = \frac{e^{-\alpha d}}{(\alpha^2+q^2)^2}\left\{(\alpha\mathrm{sen}qd+q\cos qd)\left(\alpha^2+(\alpha^2+q^2)\left(\alpha\frac{d}{2} + 1\right)\right) - \right.$$

$$\left. - \frac{\alpha}{2}(\alpha^2+q^2)\,\mathrm{sen}qd\right\} \tag{5.17}$$

e $j_1(x)$ é a função de Bessel esférica dada por

$$j_1(x) = \frac{\text{sen}x}{x^2} - \frac{\cos x}{x} \tag{5.18}$$

Note que para d = 0 e α = 0 recuperamos os resultados para OCP anteriormente obtidos nesta aproximação (SCFA) por Berggren[65]. A aproximação MSA é também obtida se tomarmos α = 0 e desprezarmos as correlações de curto alcance.

Numericamente o esquema iterativo auto consistente é realizado através das equações (5.14), (5.15) e (5.16). A partir de um $\tilde{c}_S(q)$ inicial, $\tilde{y}_S(q)$ pode ser obtido através da equação (5.15) e consequentemente obter h(r) (eq. (5.14)) após a inversão, e $\tilde{y}_S(q)$. A equação (5.16) permite-nos calcular um novo $\tilde{c}_S(q)$ fechando o processo auto consistente. As transformadas de Fourier foram numericamente efetuadas pelo método proposto por Lado[63] (1971) onde podemos garantir que a natureza ortogonal da expansão de Fourier seja mantida. Para todos os cálculos a diferença máxima entre duas iterações consecutivas de $\tilde{c}_S(q)$ nunca foi superior a $5. \times 10^{-4}$.

5.3 - Resultados

Como produto final do processo iterativo obtivemos $\tilde{c}_S(\vec{q})$ e $g(\vec{r})$.

Na figura 16 mostramos o comportamento da função de correlação de pares para parâmetro de acoplamento extremamente pequeno ($\Gamma = 1 . 10^{-6}$) e fração de empacotamento grande (η = 0,209). Este é um resultado tipicamente de esfera dura, e reproduz qualitativamente bem o resultado de Henderson-Grundke[64] para o sistema de esferas duras nesta densidade.

No limite oposto, $\eta = 1.57 \times 10^{-5}$ e $\Gamma = 2.5$, (onde temos praticamente um plasma de uma componente puntual), nosso re-

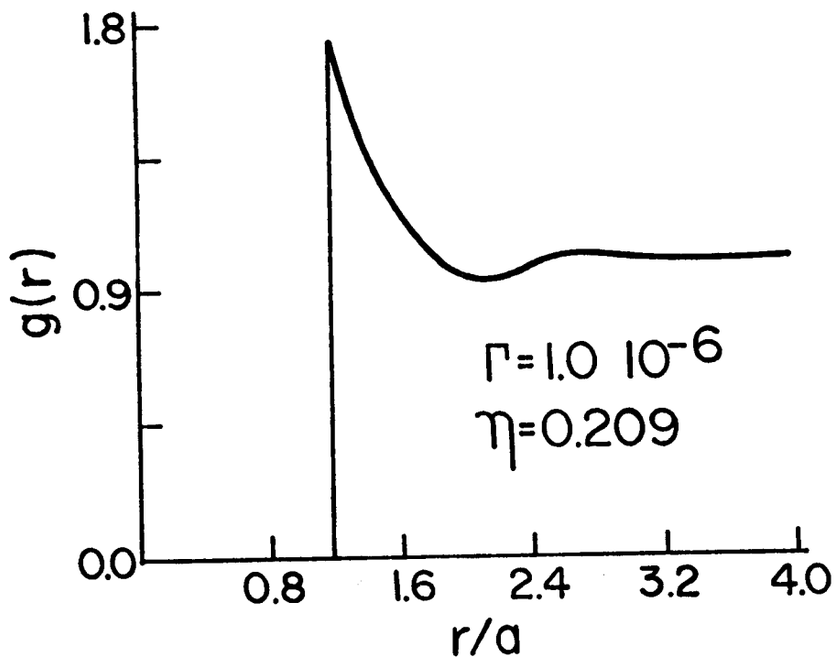


Fig.16 - Função de correlação radial como função de x = r/a para $\Gamma = 1.0 \times 10^{-6}$ e $\eta = 0.209$.

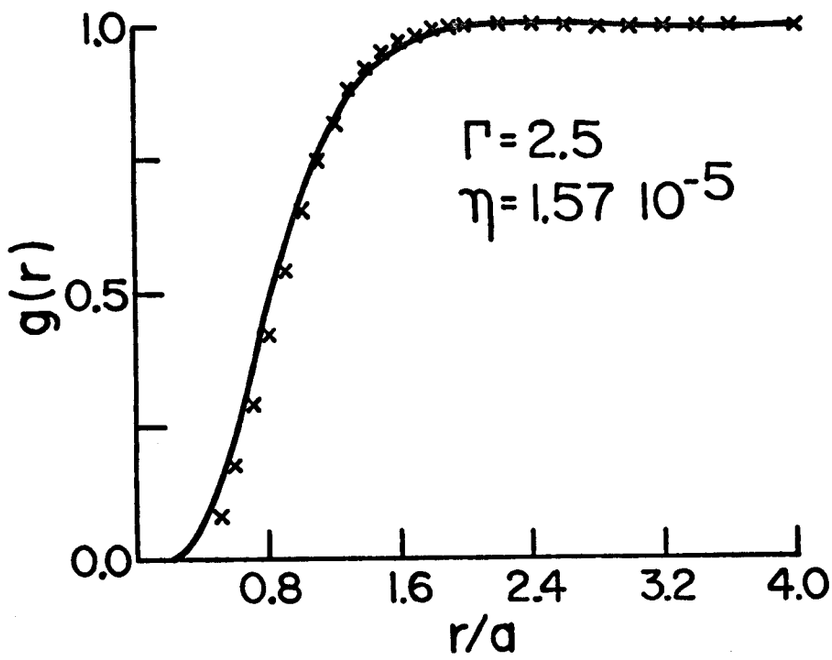


Fig.17 - Função de correlação dos pares g(r) como função de x=r/a para Γ = 2.5 e η = 1.57E-5. Os pontos (x) representam os valores dados pela aproximação RHNC (Lado).

sultado pode ser comparado àquele obtido por Lado[60] (1976), através das equações integrais mista (RHNC), para este sistema, mostrando uma excelente concordância com a posição do primeiro pico, mas uma ligeira diferença no limite $r \to d$ (figura 17). No trabalho de Lado não estão relatados pontos mais próximos do caroço, e portanto não é possível maiores comparações.

Nas figuras 18,19 e 20 mostramos o comportamento de $g(\vec{r})$ para outros valores de η e Γ ($\Gamma = 5$ e $\eta = 1. \times 10^{-4}$, $\Gamma = 10$ e $\eta = 8. \times 10^{-3}$, $\Gamma = 10$ e $\eta = 1. \times 10^{-3}$, respectivamente). Neste caso, apesar do primeiro pico ocorrer praticamente na mesma posição, a inclinação da curva de Lado é mais acentuada do que a nossa, e ligeiramente defasada. Esta maior inclinação e defasagem da curva de Lado permanece para valores maiores de η e Γ ($\eta = 0,343$ e $\Gamma = 70$) quando comparada com o resultado exato de Monte Carlo.[61]

Na figura 21 ($\eta = 0,125$, $\Gamma = 0,5$ e $\Gamma = 5,0$) mostramos um comportamento competitivo entre o caroço dado pela esfera dura e o plasma de uma componente. Nossos resultados estão em perfeita concordância com os resultados obtidos tanto por Lado na aproximação RHNC como os de MSA.

Os resultados que obtivemos para o fator de estrutura para vários valores de η e diferentes Γ são mostrados nas figuras 22,23,24 e 25. Para comparação estão mostradas também nas figuras 24 e 25, os correspondentes valores obtidos pela aproximação esférica (MSA).

Como podemos ver na figura 23, fica patente o efeito de competição caroço-carga mencionado. Note que para vetores de onda pequenos, o fator de estrutura mostra uma "saliência" (para $\Gamma=0,5$) resultante destes efeitos competitivos. Enquanto que para os sistemas exclusivamente de esferas duras o fator de estrutura aproxima-se de seu limite $S(0)$ dado pela compressibilidade isotérmica (tipicamente $S(0) \sim 0,4$ para $\eta \sim 0,1$), os sistemas exclusivamente

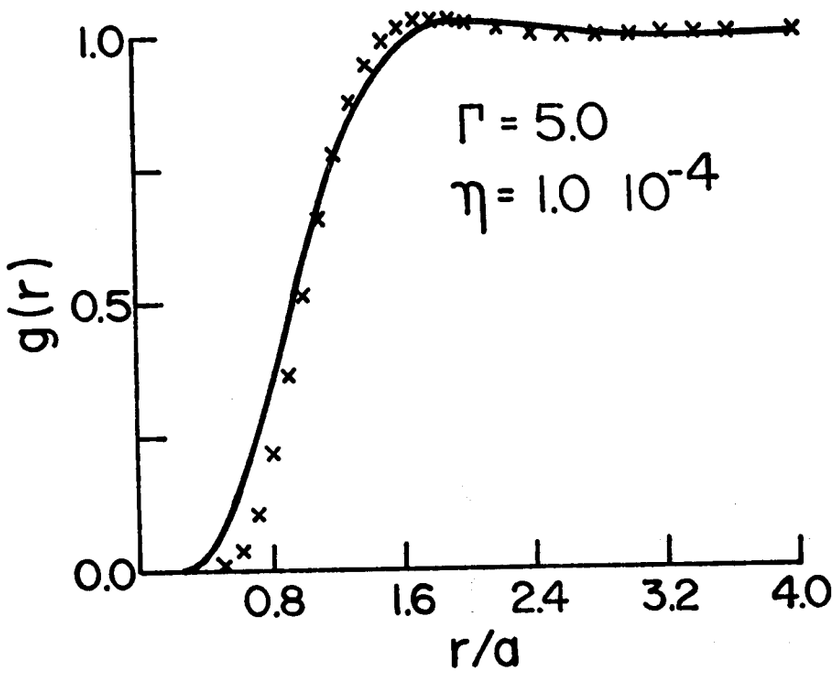


Fig.18 - Função de correlação radial g(r) como função de x = r/a para Γ = 5.0 e η = 1.0E-4. Os pontos (x) representam o resultado dado pela aproximação RHNC (Lado).

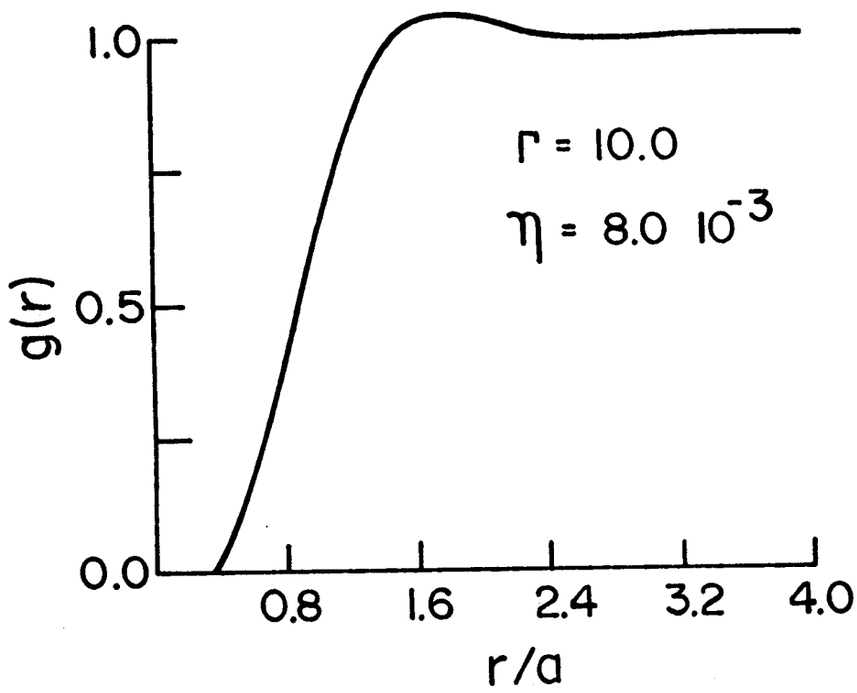


Fig.19 - Função de correlação radial como função de x = r/a para Γ = 10.0 e η = 8.0E-3.

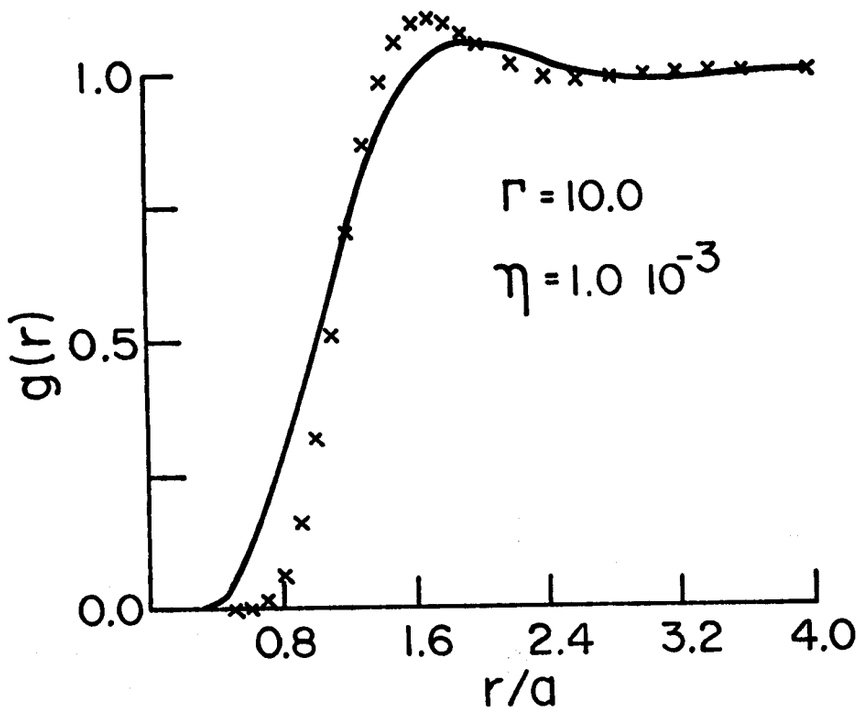


Fig.20 - Função de correlação radial como função de x = r/a para Γ = 10.0 e η = 1.0E-3. Os pontos (x) representam o resultado dado pela aproximação FHNC (Lado).

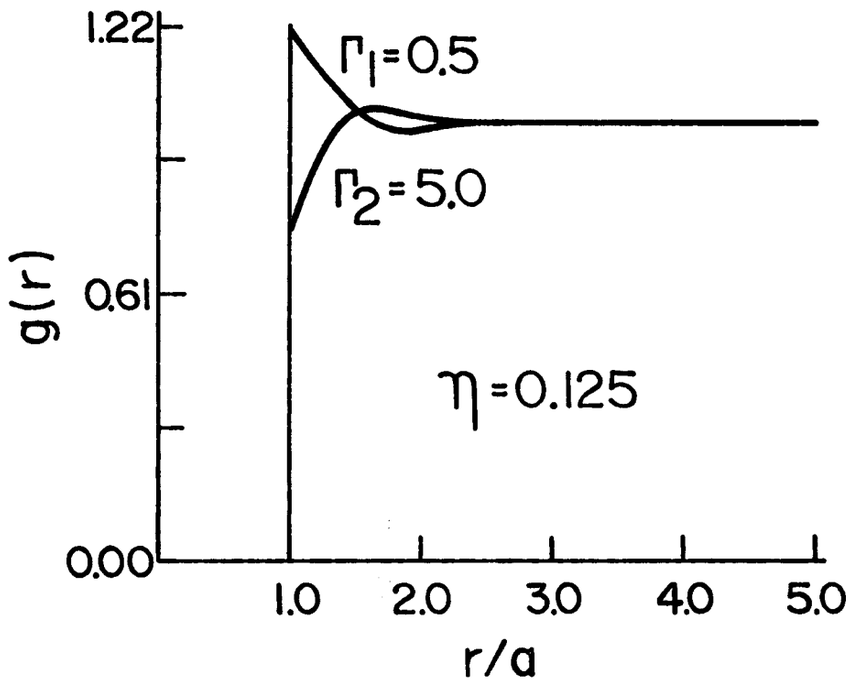


Fig.21 - Função de correlação radial como função de x = r/a para η = 0.125 e Γ = 0.5 e 5.0.

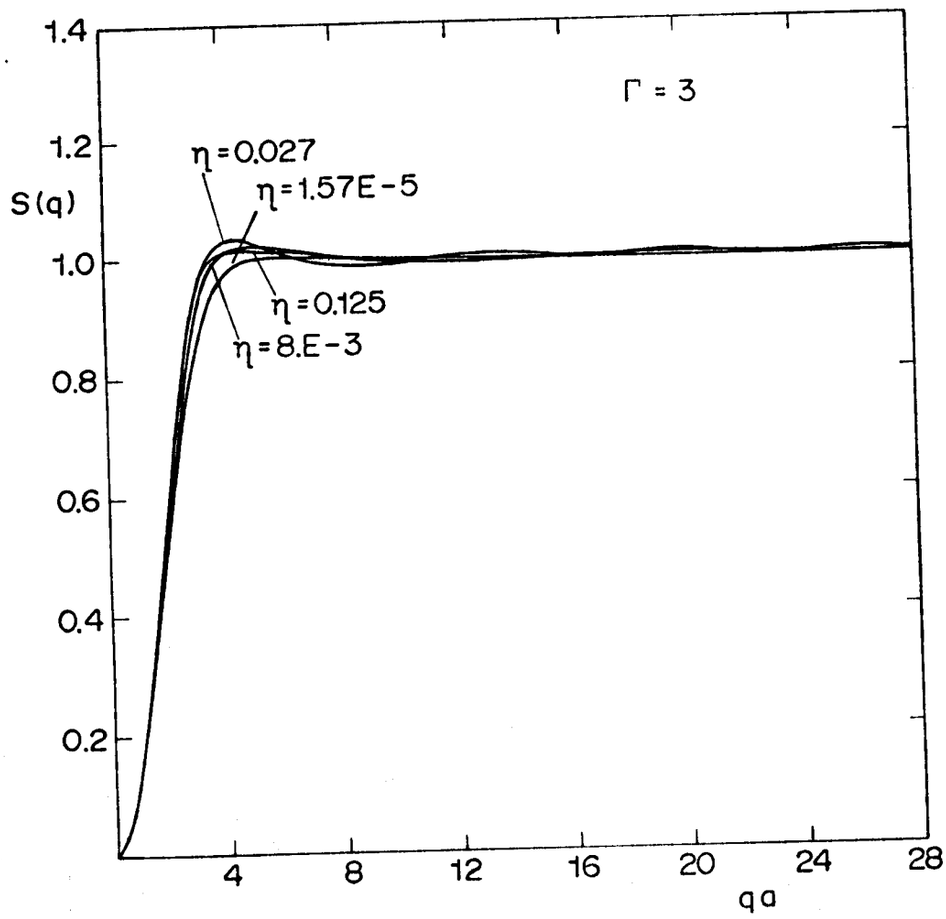


Fig.22 - Fator de estrutura estático S(q) para parâmetro de plasma $\Gamma = 3$ e vários valores da fração de empacotamento η.

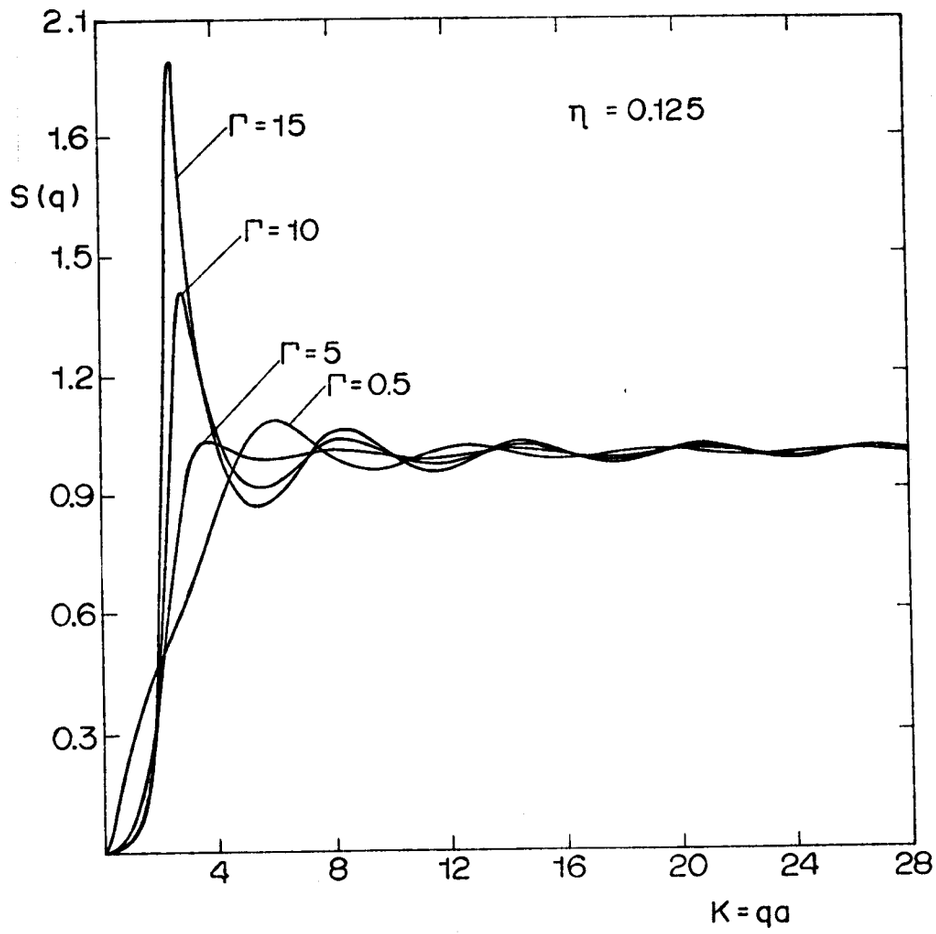


Fig.23 - Fator de estrutura estático S(q) para fração de empacotamento η = 0.125 e vários valores da constante de acoplamento Γ.

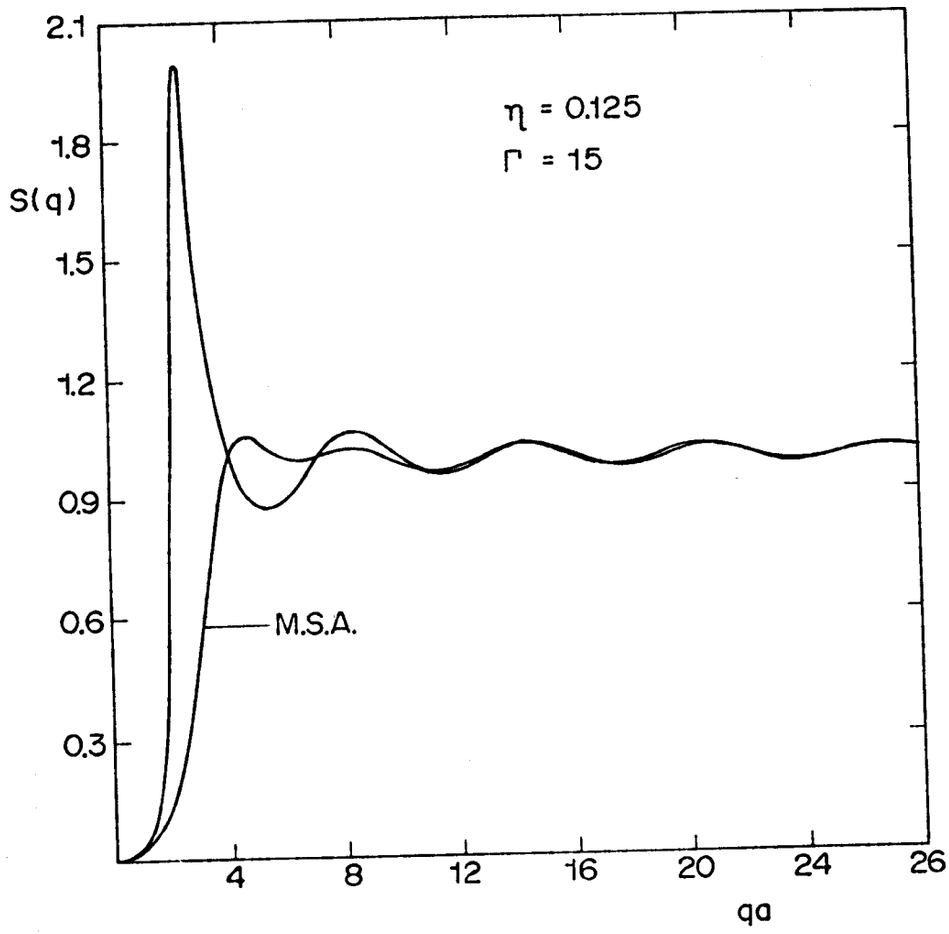


Fig.24 - Fator de estrutura estático S(q) para $\eta = 0.125$ e $\Gamma = 15$. Mostramos também o resultado de MSA para comparação.

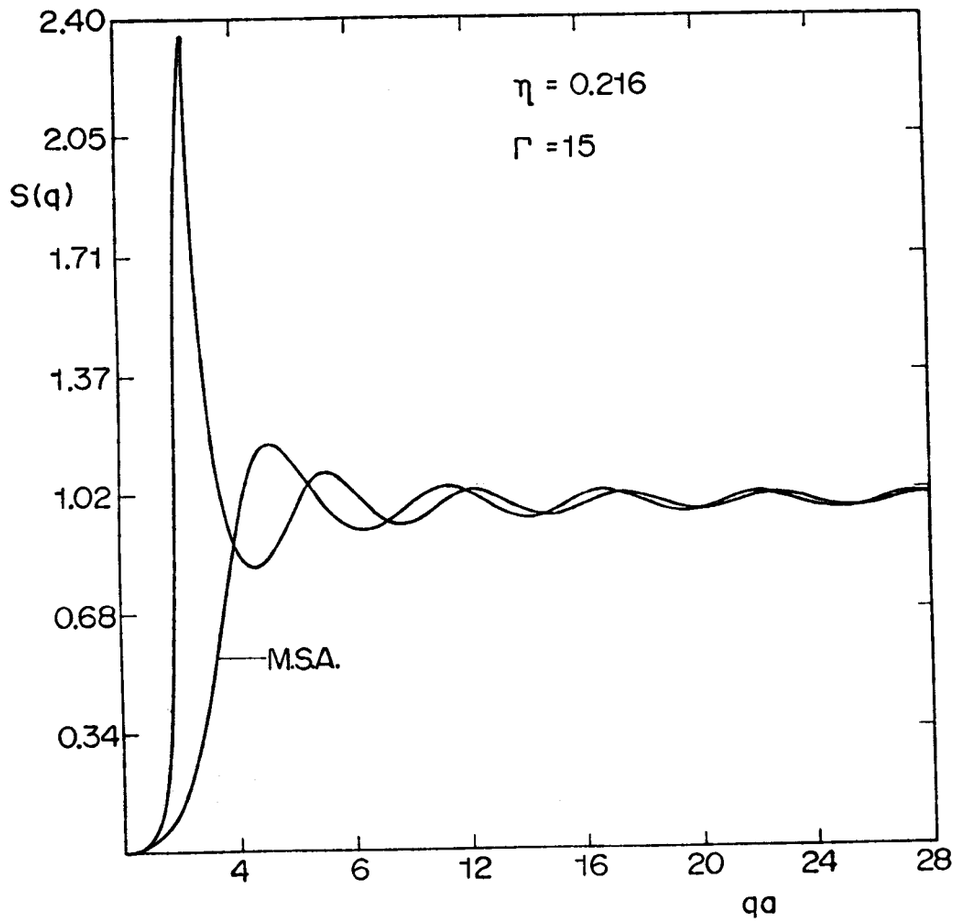


Fig. 25 - Fator de estrutura estático $S(q)$ para $\eta = 0.216$ e $\Gamma = 15$. O resultado de RPA é mostrado para comparação.

coulômbicos, nesta região $q \to 0$, o fator de estrutura estático anula-se segundo o comportamento $S(q) \sim q^2$ (Debye-Hückel). Para as demais curvas de $S(\vec{q})$ este comportamento não mais se verifica pois o parâmetro de acoplamento é grande, tendo predominância sobre o caroço duro. Nestes casos $S(q) \sim q^2$ quando $\vec{q} \to 0$. Isto é facilmente verificável, desde que neste limite $\tilde{c}(\vec{q}) \sim -\beta\phi(\vec{q})$ e então através da equação (2.36) tal comportamento é obtido. Desta forma nosso sistema satisfaz a condição de Stillinger-Lovett[74]

$$\int dx\, S(x) = 0 \tag{5.19}$$

que é a condição usual de eletroneutralidade do sistema.

Com os valores de $g(\vec{r})$ obtidos auto consistentemente, e para este potencial específico, pudemos calcular a energia de correlação por partícula, E_c/N, e a pressão P, que são dados respectivamente por

$$\frac{E_c}{N} = 2\pi\rho\beta e^2 \int dr\, r(g(r)-1) \tag{5.20}$$

e

$$\frac{PV}{Nk_BT} - 1 = \frac{2\pi}{3}\rho d^3 g(d) + \frac{2\pi}{3}\rho\beta e^2 \int r dr \left(g(r)-1\right) \tag{5.21}$$

O aparecimento de $g(r)-1$ nestas expressões ao invés de unicamente $g(r)$, como está dado pelas equações (2.19) e (2.27), é uma consequência do fundo rígido e uniforme responsável pela neutralidade do sistema.

Na Tabela V-1 apresentamos os resultados que obtivemos para vários valores da fração de empacotamento e parâmetro de plasma. Os resultados obtidos pela aproximação das equações integrais mistas (Lado, 1976)[60] estão também mostrados para comparação.

A característica de longo alcance das forças coulômbi-

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

TABELA V.1

Valores da energia de correlação e pressão obtidos através da aproximação de Campo Auto Consistente para um sistema de esferas duras carregadas para vários valores da constante de acoplamento, Γ, e fração de empacotamento, η. Os resultados de RHNC (Lado) são mostrados para comparação.

Γ	η	$\frac{E}{Nk_BT} - \frac{3}{2}$		$\frac{PV}{Nk_BT} - 1$	
		Presente trabalho	F. Lado	Presente trabalho	F. Lado
2,5	1.57E-5	-1.666	-1.706	-0.5540	-0.5685
5.0	1.04E-4	-3.635	-3.732	-1.200	-1.244
10.0	1.0E-3	-7.823	-7.936	-2.504	-2.645
10.0	8.0E-3	-7.321	------	-2.008	-------
0.5	0.125	-0,341	-0,341	-0.616	-------
5.0	0.125	-4.995	-3.870	-0.0535	-------

cas é responsável pelo comportamento dinâmico, às vezes, drasticamente diferente daquele de um fluido neutro. Enquanto nos fluidos neutros somente pode existir uma flutuação da densidade de partículas (resultando em uma relação de dispersão do tipo fonon, $\omega \alpha q$), para um fluido carregado isto já não vale. Neste caso, além da flutuação de partículas, surge uma flutuação de carga. Para um plasma de uma componente puntual e o sistema em estudo, estas duas flutuações se confundem, pois a neutralidade do sistema é feita através do fundo rígido.

A relação de dispersão, obtida dos polos da função resposta densidade-densidade, no limite de grandes comprimentos de onda é (eq. (2.79)) dada por

$$\omega(q)^2 = \omega_p^2 \frac{q^2}{3\Gamma} \beta\rho\Psi(q) \left(1 + \frac{3}{\beta\rho\Psi(q)}\right) \tag{5.22}$$

onde $\beta\rho\Psi(q)$ é da equação (2.71) a transformada de Fourier da função de correlação direta obtida auto consistentemente.

A equação (5.22) mostra-nos que a frequência das oscilações coletivas não mais se anula para $q \to 0$ (como para os fluidos neutros) mas tende para o valor ω_p (ω_p é a frequência de plasma, $\omega_p = (\frac{4\pi\rho e^2}{m})^{1/2}$).

6.69

Como para um plasma de uma componente puntual, a curvatura da dispersão de plasmon, pode também mudar de positiva para negativa (figuras 26 e 27). Entretanto, para este sistema de esferas duras carregadas para um dado valor do parâmetro de plasma podemos notar a dependência de $\omega(q)$ como função da fração de empacotamento η. Como era de se esperar nossos resultados mostram que aumentando η corresponderá em uma maior inclinação na curva de dispersão, conforme podemos ver nas figuras 28 e 29.

η = 8E-3

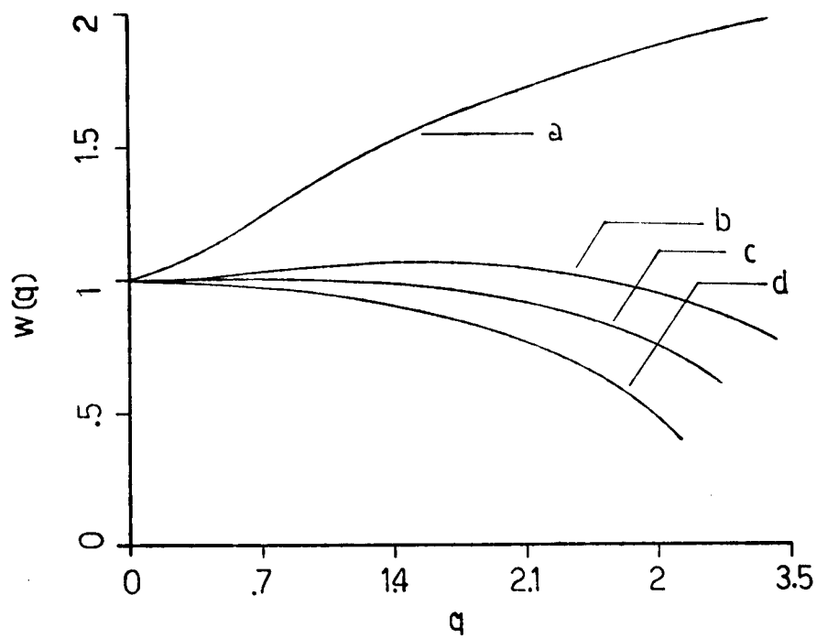


Fig. 26 - Relação de dispersão $\omega(q)$ em unidades de ω_p (frequência de plasma) para grandes comprimentos de onda para fração de empacotamento η = 8E-3 e a) Γ = 0,5, b) Γ = 3,0, c) Γ = 5,0 e d) Γ = 10.

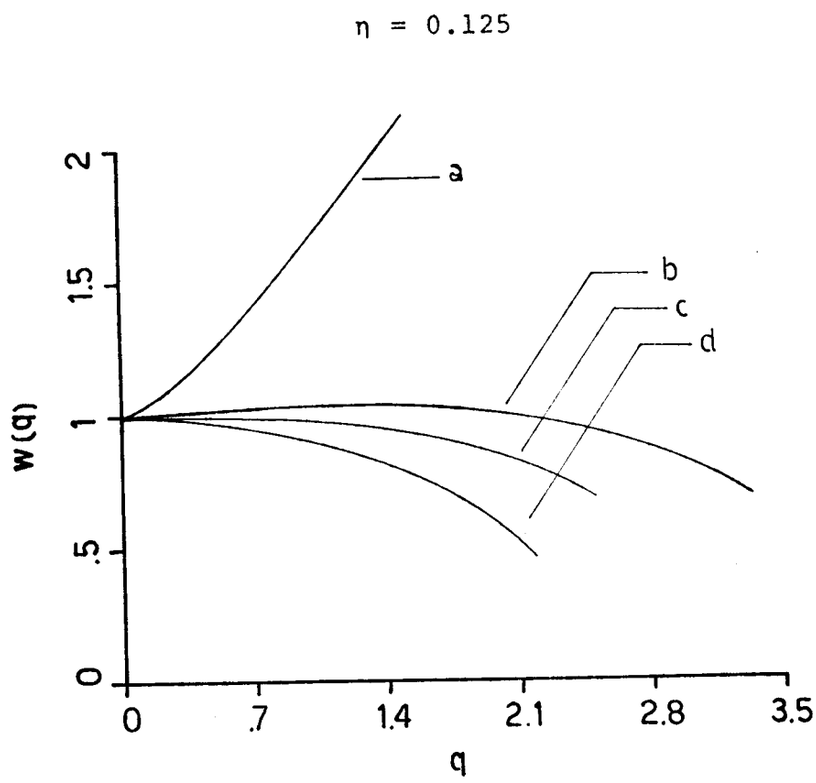


Fig. 27 - Os mesmos parâmetros da figura 26 com fração de empacotamento η = 0.125

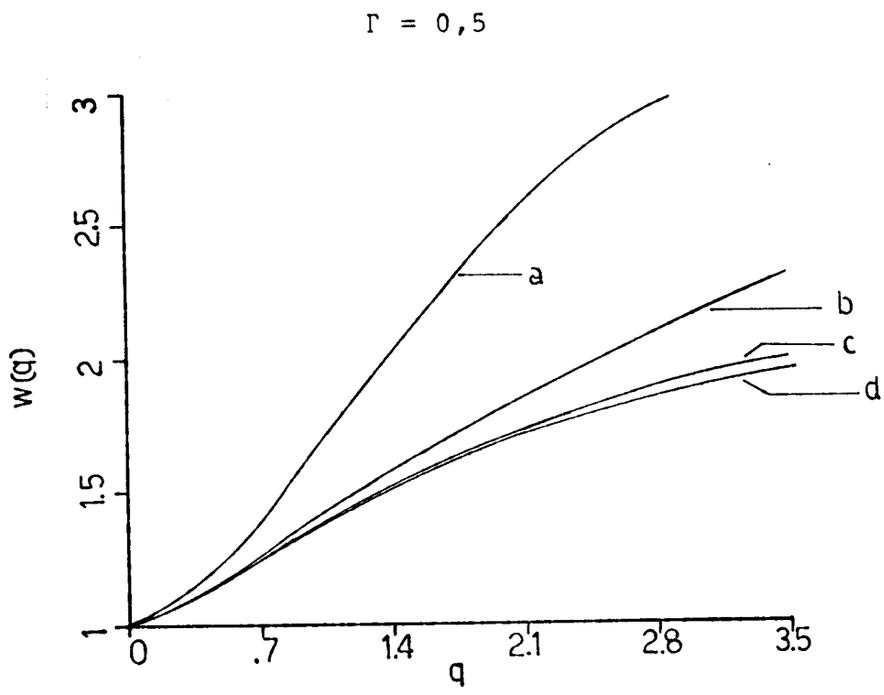


Fig. 28 - Relação de dispersão $\omega(q)$ em unidades de ω_p (frequência de plasma) para grandes comprimentos de onda para parâmetro de plasma $\Gamma = 0,5$ e vários valores da fração de empacotamento η. a) $\eta = 0.125$, b) $\eta = 0.027$, c) $\eta = 8E-3$ e d) $\eta = 1.57E-5$.

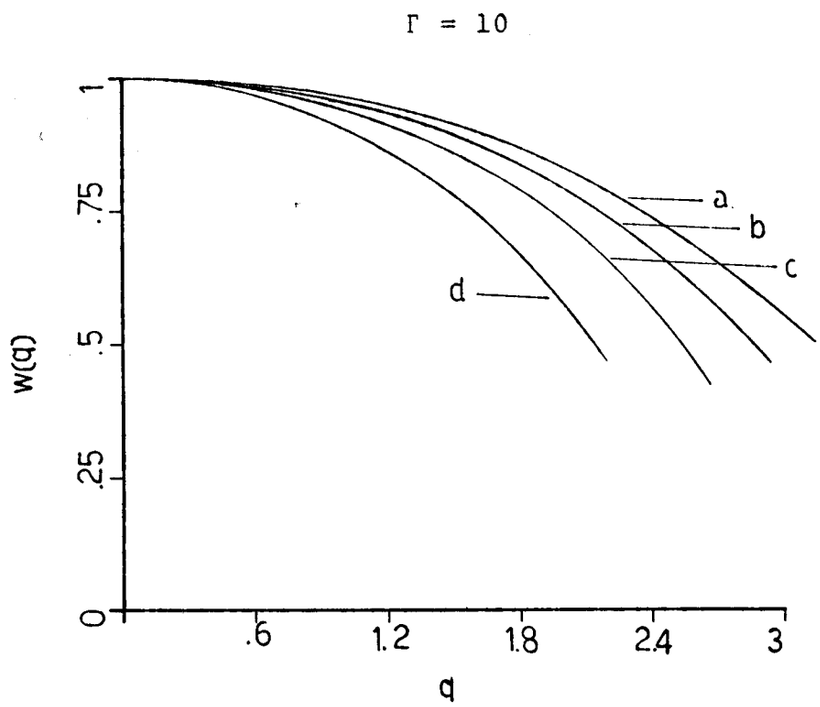


Fig. 29 - Relação de dispersão $\omega(q)$ em unidades de ω_p (frequência de plasma) para grandes comprimentos de onda para parâmetro de plasma $\Gamma = 10$ e vários valores da fração de empacotamento (a) $\eta = 1.57E-5$, b) $\eta = 8E-3$; c) $\eta = 0.027$ e d) $\eta = 0.125$.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Neste trabalho estudamos três tipos de líquidos clássicos: esferas de poliestireno adsorvidas em superfície de água, elétrons em filme de hélio líquido adsorvido em um substrato e esferas duras carregadas.

O sistema formado por esferas de poliestireno em superfície de água se constitui no mais novo sistema clássico bidimensional observado em laboratório.

As propriedades estáticas deste líquido clássico bidimensional foram investigadas na aproximação de equação integral (HNC) que descreve satisfatoriamente bem sistemas com interação de longo alcance. Obtivemos resultados numéricos nesta aproximação para a função de correlação de pares, função de correlação direta, fator de estrutura estático bem como algumas quantidades termodinâmicas tais como energia interna total e energia livre de Helmholtz. Nossos resultados mostraram-se em muito boa concordância com os de Kalia e Vashishta obtidos através de simulação em computador (dinâmica molecular). Verificamos que a função de correlação radial começou a apresentar um comportamento oscilatório para o parâmetro de acoplamento Γ $0,5 < \Gamma < 0,6$ o que foi interpretado por nós como sendo o início de uma ordem de curto alcance. Observamos ainda que a função de correlação direta como função do parâmetro de acoplamento só apresentou diferenças marcantes para distâncias pequenas ($r/a < 2$), sendo depois praticamente independente de Γ.

Os outros dois líquidos clássicos foram investigados na aproximação de Campo Auto Consistente que leva em conta as correlações de curto alcance. Esta aproximação descreve satisfatoriamente as propriedades estáticas e dinâmicas.

Para o sistema de elétrons em filme de hélio adsorvido em um substrato obtivemos o fator de estrutura estático, energia

de correlação e relação de dispersão. Ficou evidente de nossos cálculos a superioridade da aproximação de Campo Auto Consistente, devido a inclusão das correlações de curto alcance, com relação a aproximação de fases aleatórias (RPA). Mostramos também como as propriedades do sistema se modificou como função do tipo de substrato usado bem como da espessura do filme de hélio. No caso de substrato metálico, a relação de dispersão de plasmons mostrou um comportamento do tipo som para filmes bem finos e do tipo plasmons bidimensional para filmes muito espessos. O sistema de elétrons em filme de hélio líquido adsorvido em um substrato é realmente um sistema espetacular pois além de podermos variar o tipo de interação entre elétrons quer variando a espessura do filme ou substituindo o substrato, é um sistema ideal para se estudar física de baixa dimensionalidade.

Para o sistema de esferas duras carregadas, a aproximação de Campo Auto Consistente foi também aplicada para o cálculo da função de correlação radial, fator de estrutura estático, energia interna, equação de estado e relação de dispersão. Nossos resultados para a função de correlação radial são ligeiramente diferentes daqueles obtidos por Lado através das equações integrais mista. Entretanto, o fato de considerarmos as correções de curto alcance e obtermos valores da função de correlação radial para distâncias até o diâmetro das esferas (o que não é mostrado no trabalho de Lado) torna nossos resultados bastante confiáveis. Mostramos, pela primeira vez, o cálculo para a relação de dispersão deste plasma de uma componente generalizado. Mostramos que o comportamento predominante neste sistema é devido a carga das esferas resultando em uma dispersão tipicamente de um plasma de uma componente puntual.

Finalmente, sugerimos alguns problemas para trabalhos futuros:

- Aplicação da aproximação de Campo Auto Consistente ao sistema de esferas de poliestireno em superfície de água para investigar as propriedades dinâmicas.
- Determinação das propriedades estáticas para grandes valores da constante de acoplamento na aproximação HNC para o sistema de elétrons em filme de hélio líquido.
- Obtenção das propriedades dinâmicas do sistema de elétrons em hélio líquido usando o formalismo da função memória.
- Generalização do sistema de esferas duras carregadas para um sistema de duas componentes (Estudo de Sais Fundidos).

APÊNDICE I

POTENCIAL DE INTERAÇÃO ENTRE ELÉTRONS NA SUPERFÍCIE DE FILMES DE HÉLIO ADSORVIDO EM UM SUBSTRATO

O potencial produzido por um elétron colocado em $z = 0$ (Figura 8, Capítulo IV) é obtido resolvendo-se a equação de Poisson com as condições de contorno apropriadas. O método usual de se calcular este potencial é o método das imagens. Entretanto neste problema específico, a aplicação deste método é muito tediosa. Como o sistema tem simetria cilíndrica em relação ao eixo z, podemos usar a identidade

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} = \int_0^\infty J_0(q\rho)\, e^{-q|z|} dq \quad , \tag{1}$$

onde $J_0(x)$ é a função de Bessel de ordem zero, ρ a distância da carga $\underline{e}$ ao ponto considerado, para expressar o potencial de uma carga puntual no vácuo. Ou seja,

$$\phi(r) = \frac{e}{r} = \frac{e}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} = e \int_0^\infty J_0(q\rho)\, e^{-q|z|} dq \tag{2}$$

que é uma função somente de ρ e z. Este potencial continuará a satisfazer a equação de Poisson se qualquer função de q for introduzida no integrando de (2).

Assim, se $\phi_1(r)$ é o potencial produzido pela carga puntual para $z \geq 0$, $\phi_2(r)$ para $-d < z < 0$ e $\phi_3(r)$ para $-\infty < z < -d$, podemos escrever

$$\phi_1(r) = e \int_0^\infty J_0(q\rho) e^{-q|z|} dq + \int_0^\infty J_0(q\rho) F(q) e^{q|z|} dq \quad ; \tag{3}$$

$$\phi_2(r) = e \int_0^\infty J_0(q\rho) \Psi(q) e^{-q|z|} dq + e \int_0^\infty J_0(q\rho) H(q) e^{q|z|} dq \tag{4}$$

e

$$\phi_3(r) = e\int_0^\infty J_o(q\rho)\Omega(q)\ e^{-q|z|}dq \tag{5}$$

onde o segundo termo em ϕ_1 representa o potencial devido às cargas de polarização do hélio e substrato.

É preciso agora determinar as funções $F(q)$, $\Psi(q)$, $H(q)$ e $\Omega(q)$ de modo que as condições de contorno

$$\begin{aligned} &\phi_1(z=0) = \phi_2(z=0);\ \frac{\partial\phi_1}{\partial z}\bigg|_{z=0} = \varepsilon\frac{\partial\phi_2}{\partial z}\bigg|_{z=0} \\ &\phi_2(z=-d) = \phi_3(z=-d)\ \text{e}\ \varepsilon\frac{\partial\phi_2}{\partial z}\bigg|_{z=-d} = \varepsilon_s\frac{\partial\phi_3}{\partial z}\bigg|_{z=-d} \end{aligned} \tag{6}$$

sejam satisfeitas para todo ρ.

Sabendo que

$$f(x) = \int_0^\infty tJ_n(tx)\int_0^\infty uf(u)J_n(tn)dn\ dt \tag{7}$$

então a igualdade

$$\int_0^\infty f_1(q)J_o(q\rho)dq = \int_0^\infty f_2(q)J_o(q\rho)dq \tag{8}$$

pode ser multiplicada em ambos os lados por $\rho J_o(m\rho)d\rho$ e integrada de 0 a ∞ resultando

$$f_1(m) = f_2(m) \tag{9}$$

Isto posto, basta que os integrandos dos potenciais ϕ_1, ϕ_2 e ϕ_3 satisfaçam as condições de contorno (6), ou seja,

$$1 + F(q) = \Psi(q) + H(q) \tag{10.a}$$

$$-1 + F(q) = -\varepsilon\Psi(q) + \varepsilon H(q) \tag{10.b}$$

$$\Psi(q)e^{-qd} + H(q)e^{+qd} = \Omega(q)e^{-qd} \tag{10.c}$$

$$-\varepsilon\Psi(q)e^{-qd} + H(q)\varepsilon e^{+qd} = -\varepsilon_s\Omega(q)e^{-qd} \tag{10.d}$$

Resolvendo (10.a), (10.b), (10.c) e (10.d) para F(q), obtemos

$$F(q) = \frac{(1-\varepsilon) - \delta(1+\varepsilon)\ e^{-2qd}}{(1+\varepsilon) + (\varepsilon-1)\delta\ e^{-2qd}} \tag{11}$$

onde $\delta = \dfrac{\varepsilon_s - \varepsilon}{\varepsilon_s + \varepsilon}$.

O potencial $\phi_1(r)$ é finalmente obtido pela substituição de (11) em (3) como sendo

$$\phi_1(\rho) = \frac{e}{(\frac{1+\varepsilon}{2})\rho} - \frac{2\varepsilon e}{(1+\varepsilon)^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\delta^n(\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon})^{n-1}}{\sqrt{\rho^2+(2nd)^2}} \tag{12}$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HANSEN, J.P. & MCDONALD, J.R. - Theory of Simple Liquids. Academic Press, London (1970).
2. CROXTON, C.A. - Introduction to Liquid State Physics. John Wiley & Sons (1974).
3. CROXTON, C.A. - Progress in Liquid Physics. John Wiley & Sons (1978).
4. BARKER, J.A. & HENDERSON, D. - Rev. Mod. Phys. 48, 587 (1976).
5. AILAWADI, N.K. - Phys. Reports 57, 241 (1980).
6. BAUS, M. & HANSEN, J.P. - Phys. Reports 59, 1 (1980).
7. PARRINELLO, M. & TOSI, M.P. - Riv. Nuovo Cimento 2, 1 (1979).
8. LUKS, K.D. & KOZAK, J.J. - Adv. Chem. Phys. 37, 139 (1978).
9. ZERNIKE, F. & PRINS, Z. - Physik 41, 184 (1927).
10. ORNSTEIN, L.S. & ZERNIKE, F. - Proc. Acad. Sci. Amsterdam 17, 793 (1914).
11. RUSHBROOKE, G.S. & SCOINS, H.I. - Proc. Roy. Soc. A216, 203 (1953).
12. PERCUS, J.K. & YEVICK, G.J. - Phys. Rev. 110, 1 (1958).
13. PERCUS, J.K. - Phys. Rev. Lett. 8, 462 (1962).
14. PERCUS, J.K. - Em "The Equilibrium Theory of Classical Fluids" (H.L. Frich & J.L. Lebowitz, eds.), p. II-33.
15. STELL, G. - Physica 29, 517 (1963).
16. MORITA, T. - Prog. Theor. Phys. 20, 920 (1958).
17. MORITA, T. - Prog. Theor. Phys. 23, 829 (1960).
18. MORITA, T. & HIROIKE, K. - Prog. Theor. Phys. 23, 1003 (1960).

19. STELL, G. - Em "The Equilibrium Theory of Classical Fluids" (H.L. Frich & J.L. Lebowitz, eds.) sec. II-4.

20. LEBOWITZ, J.L. & PERCUS, J.K. - J. Math. Phys. 7, 98 (1966).

21. WERTHEIM, M.S. - Phys. Rev. Lett. 10, 321 (1963).

22. THIELE, E. - J. Chem. Phys. 39, 474 (1963).

23. SINGWI, K.S.; TOSI, M.P.; LAND, R.H. & SJÖLANDER, A. - Phys. Rev. 176, 589 (1968).

24. SINGWI, K.S.; SJÖLANDER, A.; TOSI, M.P. & LAND, R.H. - Phys. Rev. B1, 1044 (1970).

25. VASHISHTA, P. & SINGWI, K.S. - Phys. Rev. B6, 876 (1972).

26. ANDERSON, H.C. & CHANDLER, D. - J. Chem. Phys. 57,1918(1972).

27. STELL, G. - "Phase Transitions and Critical Phenomena", vol. 5B, ed. por C. Domb e M.S. Green. Academic Press, (1976).

28. VERLET, L. & WEIS, J.J. - Molec. Phys. 28, 665 (1974).

29. VERLET, L. - Physica 30, 95 (1964).

30. VERLET, L. - Physica 31, 959 (1965).

31. MCQUARIE, D.A. - Statistical Mechanics. Harper & Row (1976).

32. COLE, M.W. - Rev. Mod. Phys. 46, 451 (1974).

33. E'DEL'MAN, V.S. - Sov. Phys., USP 23, 227 (1980).

34. GRIMES, C.C. - Surf. Scie. 73, 379 (1978).

35. HANSEN, J.P. & Levesque, D. - J. Phys. C: Solid State Phys. 14, L603 (1981).

36. KALIA, R.K. & VASHISHTA, P. - J. Phys. C: Solid State Phys. L643 (1981).

37. LADO, F. - Phys. Rev. B17, 2827 (1978).

38. PIERANSKI, P. - Phys. Rev. Lett. 45, 569 (1980).

39. SHIKIN, V.B. & MONARKHA, Y.P. - Sov. J. Low Temp. Phys. 1, 459 (1975).

40. STUDART, N. & HIPÓLITO, O. - Phys. Rev. A19, 1790 (1979).

41. STUDART, N. & HIPÓLITO, O. - Phys. Rev. A22, 2860 (1980).

42. WILLIAMS, F.B.I. - Surf. Scie. 113, 371 (1982).

43. STUDART, N. & HIPÓLITO, O. - Rev. Bras. Fís. (submetido) (1983).

44. COLE, M.W. - Phys. Rev. B2, 4239 (1970).

45. CRANDALL, R.S. - Phys. Rev. A6, 790 (1972).

46. SAITOH, M. - J. Phys. Soc. Japan 42, 201 (1977).

47. SHIKIN, V.B. & MONARKHA, Y.P. - J. Low Temp. Phys. 16, 193 (1974).

48. GASPARI, G.D. & BRIDGES, F. - J. Low Temp. Phys. 21, 535 (1975).

49. PLATZMAN, P.M. & TZOAR, N. - Phys. Rev. B13, 3197 (1976).

50. FETTER, A.L. - Phys. Rev. B10, 3739 (1974).

51. TOTSUJI, H. - J. Phys. Soc. Japan 40, 857 (1976).

52. CHALUPA, J. - Phys. Rev. B12, 4 (1975); 13, 2243 (1976).

53. TOTSUJI, H. - Phys. Rev. A17, 399 (1978).

54. MONARKHA, Y.P. - Sov. J. Low Temp. Phys. 3, 702 (1977).

55. VOLODIN, A.P.; KHAIKIN, M.S. & E'DEL'MAN, V.S. - JETP Lett. 23, 478 (1976).

56. KAJITA, K. & SASAKI, W. - Surf. Scie. 113, 419 (1982).

57. KAJITA, K. - J. Phys. Soc. Japan 51, 3747 (1982).

58. BAUS, M. - Physica A 106, 189 (1981).

59. PALMER, R.G. & WEEKS, J.D. - J. Chem. Phys. 58, 4171 (1973).

60. LADO, F. - Molec. Phys. 31, 1117 (1976).

61. HANSEN, J.P. & WEIS, J.J. - Molec. Phys. 33, 1379 (1977).

62. SPRINGER, J.F.; POKRANT, M.A. & STEVENS JR., F.A. - J. Chem. Phys. 58, 4863 (1973).

63. LADO, F. - J. Comp. Phys. 8, 417 (1971).

64. HENDERSON, D. & GRUNDKE, E.W. - J. Chem. Phys. 63, 601(1975).

65. BERGGREN, K.F. - Phys. Rev. A1, 1783 (1970).

66. HANSEN, J.P. - Phys. Rev. A8, 3096 (1973); 8, 3110 (1973).

67. HANSEN, J.P. & MCDONALD, I.R. - Phys. Rev. A11, 2111 (1975).

68. VIEILLEFOSSE, P. & HANSEN, J.P. - Phys. Rev. A12, 1106(1975).

69. HANSEN, J.P.; MCDONALD, I.R. & POLLOCK, E.L. - Phys.Rev. A11, 1025 (1975).

70. TAKENO, S. & YOSHIDA, F. - Prog. Theor. Phys. 62, 883 (1979).

71. SOMMER, W.T. - Phys. Rev. Lett. 12, 271 (1964).

72. GRIMES, C.C- & BROWN, T.R. - Phys. Rev. Lett. 32, 280 (1974).

73. SMYTHE, W.R. - Static and Dynamic Eletricity, p. 192. McGraw -Hill, New York (1950).

74. MARTIN, P.A. & GRUBER, C. - J. Statist Phys. 31, 691 (1983).

75. KUBO, R. - J. Phys. Soc. Japan 12, 570 (1957) e Rep. Prog. Phys. 29, 255 (1966).

76. STUDART, N. - Tese de Doutoramento (não publicada).

77. GIONAL - Tese de Mestrado (não publicada).

78. Andrei, E.Y. in V Inter. Conf. on Elect. Properties of 2D Syst., Oxford (England),5-9 September (1983).

79. OTT-ROWLAND, M.L. - a ser publicado.