

---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Roberta Rarumy Ribeiro de Almeida

EFEITOS DAS IMPUREZAS IÔNICAS EM LÍQUIDOS ISOTRÓPICOS  
E EM CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista

Maringá, Março de 2012

---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Roberta Rarumy Ribeiro de Almeida

EFEITOS DAS IMPUREZAS IÔNICAS EM LÍQUIDOS ISOTRÓPICOS  
E EM CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista

Dissertação de mestrado apresentada  
à Universidade Estadual de Maringá  
para a obtenção do título de mestre em  
Física.

Maringá, Março de 2012

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**  
**(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)**

A447e Almeida, Roberta Rarumy Ribeiro de  
Efeitos das impurezas iônicas em líquidos  
isotrópicos e em cristais líquidos nemáticos /  
Roberta Rarumy Ribeiro de Almeida. -- Maringá, 2012.  
73 f. : il., figs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de  
Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2012.

1. Eletrólitos. 2. Adsorção iônica - Cristal  
líquido nemáticos. 3. Capacitância diferencial. I.  
Evangelista, Luiz Roberto, orient. II. Universidade  
Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas.  
Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em  
Física. III. Título.

CDD 22.ed. 530.429

SOI-000233

# Agradecimentos

A Deus, que nunca me abandona e sempre renova minhas esperanças.

Aos meus pais, Gilberto Ribeiro de Almeida e Cecília Takako Sato, pela educação, cuidado e amor incondicional.

À minha irmã, Rafaela Takako de Almeida, pela paciência, carinho e apoio em todos os momentos.

Ao João Paulo Bilibio, por me fortalecer com seu companheirismo, paciência infinita e amor.

Ao meu amigo Rodolfo Teixeira de Souza, pela amizade e por todas as vezes que prontamente me ajudou.

Ao professor Dr. Luiz Roberto Evangelista pela dedicação, paciência e ensinamento durante esses quatro anos de aprendizagem.

Aos amigos e colegas de trabalho que direta ou indiretamente contribuíram para esse trabalho.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

# Resumo

A presença de íons em amostras de cristais líquidos nemáticos (CLN) é responsável por efeitos significativos na orientação molecular do sistema. Para aplicações práticas, bem como para fins fundamentais, é importante investigar a influência desses íons sobre a resposta elétrica da amostra. O fenômeno de adsorção iônica gera um campo elétrico de superfície que, por seu turno, pode afetar a orientação molecular da amostra, produzindo instabilidades na orientação do diretor e modificando a resposta elétrica do sistema. Para estabelecer a distribuição de equilíbrio das cargas no meio nemático, a distribuição clássica de Maxwell-Boltzmann (MB) geralmente é considerada. Recentemente, contudo, uma distribuição estatística diferente foi empregada para descrever líquidos iônicos com ênfase particular no comportamento da capacitância da dupla camada. Aqui, a teoria de Poisson-Fermi é invocada para investigar os efeitos do fenômeno de adsorção e de campos externos em células eletrolíticas de espessuras finitas. Na ausência de adsorção, as expressões para o potencial elétrico através da amostra e para a capacitância diferencial da dupla camada são estabelecidas em função da voltagem aplicada. Na presença da adsorção, sem campos externos, as equações principais do modelo são apresentadas e resolvidas analiticamente no limite de baixo potencial. Neste contexto, os potenciais (químico e elétrico), assim como a capacitância diferencial da dupla camada, são determinados e investigados em função da densidade de íons no volume e da energia de adsorção. O perfil da capacitância também é explorado em termos da diferença de potencial ligada ao processo de adsorção. Além disso, as equações fundamentais da teoria de Poisson-Boltzmann são recordadas para reportar os efeitos da adsorção seletiva de íons na energia de ancoramento de CLN. Seguindo esta linha de investigação, no âmbito da estatística de Fermi-Dirac (FD), estabelecemos expressões analíticas para as energias de ancoramento flexoelétricas e dielétricas do sistema. Em adição, determinamos a energia de ancoramento de origem iônica para o caso geral em que aplicamos campos externos sem levar em conta os efeitos da adsorção.

# Abstract

The presence of ions in samples of nematic liquid crystals (NLC) is responsible for significant effects on the molecular orientation of the system. For practical applications, as well as for fundamental purposes, it is important to investigate the influence of these ions on the electrical response of the sample. The ionic adsorption phenomenon generates a surface electric field that, in turn, can affect the molecular orientation of the sample, producing instability in the orientation of the director and modifying the electrical response of the system. To establish the equilibrium distribution of charges on the nematic medium, the classical Maxwell-Boltzmann (MB) distribution is generally considered. Recently, however, a different statistical distribution was used to describe ionic liquids with particular emphasis on the behavior of the double layer capacitance. Here, the Poisson-Fermi theory is invoked to investigate the effects of adsorption phenomena and external fields in electrolytic cells of finite thickness. In the absence of adsorption, the expressions for the electrical potential across the sample and for the differential capacitance of the double layer are established as a function of the applied voltage. In the presence of adsorption, without external fields, the main equations of the model are presented and analytically solved in the limit of small potential. In this context, the (chemical and electrical) potentials, as well as the differential capacitance of the double layer, are determined and investigated as a function of the density of ions in the bulk and the adsorption energy. The profile of capacitance is also explored in terms of the difference of potential connected to the adsorption process. Moreover, the fundamental equations of the Poisson-Boltzmann theory are recalled to report the effects of the selective adsorption of ions on the anchoring energy of NLC. Following this line of research, in the context of Fermi-Dirac (FD) statistical, we establish analytical expressions for the dielectric and flexoelectric anchoring energy of the system. In addition, we determined the anchoring energy of ionic origin for the general case in which external fields is applied without taking into account the effects of adsorption.

# Sumário

Resumo	3
Abstract	4
Introdução	7
<b>1 Conceitos fundamentais</b>	<b>10</b>
1.1 Adsorção iônica . . . . .	10
1.1.1 Abordagem estatística: fenômeno de adsorção . . . . .	12
1.2 Espessura da dupla camada: Comprimento de Debye . . . . .	14
<b>2 Efeitos das impurezas iônicas em líquidos isotrópicos</b>	<b>18</b>
2.1 Adsorção seletiva de íons na amostra . . . . .	19
2.1.1 Teoria de Poisson-Boltzmann . . . . .	19
2.1.2 Fermi-Dirac . . . . .	23
2.2 Campo elétrico aplicado . . . . .	30
2.2.1 Maxwell-Boltzmann . . . . .	31
2.2.2 Fermi-Dirac . . . . .	35
2.3 Capacitância da dupla camada de Debye . . . . .	38
2.3.1 Efeito do campo aplicado na capacitância . . . . .	38
2.3.2 Papel da adsorção na capacitância da dupla camada . . . . .	39
<b>3 Efeitos dos íons em cristais líquidos nemáticos</b>	<b>43</b>
3.1 Introdução . . . . .	43
3.1.1 Energia elástica . . . . .	47
3.1.2 Contribuições na energia livre . . . . .	48
3.2 Contribuição iônica na energia de ancoramento de CLN . . . . .	52
3.2.1 Teoria clássica para a energia de ancoramento de origem dielétrica . . . . .	54
3.2.2 Energia de ancoramento no formalismo de Fermi-Dirac . . . . .	56

<b>A</b>	<b>Introdução estatística</b>	<b>59</b>
A.1	Estatísticas de Fermi-Dirac, Bose-Einstein e Maxwell-Boltzmann . . . . .	59
A.2	Formulação do problema estatístico: distribuições . . . . .	63
	Referências Bibliográficas . . . . .	68

# Introdução

O interesse em líquidos contendo íons tem crescido constantemente por mais de uma década e o número de artigos e patentes envolvendo líquidos iônicos aumentou consideravelmente nos últimos anos. Este feito notável foi construído a partir do trabalho duro e entusiasmante, antes de um pequeno grupo de devotos, mas agora de um grande número de cientistas de todo o mundo [1].

As influências de impurezas iônicas no perfil do potencial de amostras contendo líquidos isotrópicos em equilíbrio termodinâmico têm sido investigadas por vários autores [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Essas impurezas iônicas são colocadas no sistema por meio de dopagem de íons, ou simplesmente, são provenientes das dissociações de moléculas relacionadas com a interface líquido-substrato. Recentemente, a teoria de Poisson-Fermi foi proposta para descrever os efeitos do fenômeno de adsorção em células eletrolíticas de tamanhos finitos [9, 10]. Uma distribuição estatística semelhante foi empregada para descrever líquidos iônicos em amostras semi-infinitas, na presença de campos aplicados, com ênfase no comportamento da capacitância da dupla camada de Debye [11].

Diversos trabalhos abordam as controvérsias que cercam a interpretação física da capacitância experimental em líquidos iônicos [12, 13, 14]. Os modelos foram motivados pelas erros substanciais encontrados na tradicional teoria de Poisson-Boltzmann de Gouy e Chapman [15, 16, 17, 18]. O formalismo clássico mostra, de maneira simples e analítica, que a capacitância da dupla camada apresenta um mínimo no potencial de carga zero. No entanto, simulações e teorias de Poisson-Boltzmann modificadas verificaram que a capacitância da dupla camada em líquidos iônicos geralmente tem um máximo na região de baixa quantidade de cargas no eletrodo [12, 13, 14]. Ao contrário da parábola encontrada na teoria de Gouy e Chapman, as curvas experimentais da capacitância em função da voltagem aplicada têm mostrado uma variedade de formas, muitas delas tendo um (curva sino) ou dois (curva camelo) máximos.

Em estudos recentes, este comportamento tem sido explicado como resultante de uma interação entre o efeito do volume excluído e a constante elétrica efetiva [19] ou como sendo um balanço não trivial entre a espessura da dupla camada e a polarização [20]. Georgi [21] considerou a forma assimétrica do cátion a fim de mostrar que a forma camelo não requer alta concentração pois as caudas neutras desempenham o papel dos espaços preenchidos. De

acordo com a Ref. [22], caudas neutras longas reduzem a capacitância mas não trazem novas características qualitativas.

Os efeitos das impurezas iônicas em CLN também têm chamado a atenção de diversos autores. Quando aplicamos uma diferença de potencial nos eletrodos, uma distribuição do campo elétrico com dependência espacial surge ao longo da amostra, em vista da separação de cargas que é induzida. O efeito dessa voltagem aplicada é semelhante ao produzido pela adsorção seletiva de íons decorrente de forças eletroquímicas agindo sobre a superfície [23, 24]. Muitos trabalhos invocam o fenômeno de adsorção para explicar a dependência da espessura na energia de ancoramento conectada com a interface nemático-substrato [25, 26, 27, 28, 29]. O acoplamento do campo elétrico induzido com as propriedades flexoelétricas e dielétricas do CLN gera uma densidade de energia dielétrica que renormaliza a parte anisotrópica da energia interfacial. Essa contribuição dielétrica pode explicar a dependência com a espessura, bem como a dependência com a tensão aplicada, na energia de ancoramento. O estudo dos efeitos de superfície em células líquido-cristalinas na fase nemática é de considerável interesse já que existe uma variedade de aplicações tecnológicas envolvendo *displays* e outros dispositivos eletrônicos cujos funcionamentos dependem crucialmente das orientações moleculares dos nemáticos.

Neste trabalho, valemo-nos da teoria de Fermi-Dirac (FD) para construir um formalismo novo que descreva soluções eletrolíticas confinadas por paredes bloqueantes e submetidas a campos elétricos. Seguindo essa mesma estatística, as equações do modelo [9] são resolvidas no limite de baixa voltagem, dando expressões analíticas exatas para os potenciais (elétrico e químico). Além disso, analisaremos nos dois casos o comportamento da capacitância diferencial da dupla camada de Debye. Nas aplicações voltadas para os CLN, usaremos o modelo clássico proposto na Ref. [30] para considerar os efeitos da adsorção seletiva de íons na energia de ancoramento de células líquido-cristalinas. Embora esse modelo trate líquidos isotrópicos na presença de alta densidade de íons [31], em uma primeira aproximação, as equações que governam o problema também podem descrever CLN orientados e dopados com partículas carregadas [23, 32, 33]. Por completeza, calcularemos expressões analíticas para as energias de ancoramento dielétricas dos dois formalismos FD propostos nessa dissertação.

O trabalho está dividido em três capítulos. Visando a uma compreensão melhor, dedicamos o primeiro capítulo aos conceitos fundamentais esclarecidos nas seções: 1.1 adsorção iônica e 1.2 dupla camada de Debye. No Cap. 2, reportamos os efeitos dos íons em líquidos isotrópicos para dois casos diferentes, sendo cada caso abordado inicialmente pela teoria de Poisson-Boltzmann e em seguida pela teoria de Poisson-Fermi. O primeiro deles, tratado na seção 2.1, analisa os efeitos do fenômeno de adsorção na configuração de equilíbrio da amostra. O segundo, presente na seção 2.2, discute os efeitos de campos externos em soluções eletrolíticas limitadas por superfícies não adsorvedoras. Na seção 2.3, usaremos as equações fundamentais dos modelos FD propostos nas seções anteriores para obter a capacitância di-

ferencial da dupla camada de Debye. O Cap. 3 está centrado nas influências das impurezas iônicas em CLN. Para isso, na seção 3.1, falaremos brevemente das principais propriedades da fase nemática, tais como a energia elástica e suas contribuições externas. Na seção 3.2, investigaremos as contribuições iônicas na energia de ancoramento do CLN em duas situações. Na primeira, observaremos o comportamento clássico da energia de ancoramento de origem dielétrica na presença da adsorção seletiva de íons. Na segunda, afrontamos o problema no âmbito da estatística de FD com intuito de determinar expressões analíticas para as energias de ancoramento flexoelétricas e dielétricas dos casos discutidos nas seções 2.1 e 2.2.

# Capítulo 1

## Conceitos fundamentais

Neste capítulo, faremos uma breve discussão dos conceitos relevantes para um melhor entendimento do modelo que será apresentado neste capítulo. No primeiro momento, descreveremos o mecanismo e as principais características da adsorção iônica. Em seguida, usaremos a aproximação de dois níveis de energia para abordar estatisticamente o fenômeno de adsorção. O segundo momento consiste em determinar o comprimento de Debye e discutir a estrutura da dupla camada formada.

### 1.1 Adsorção iônica

Desde 1777, o fenômeno de adsorção chama a atenção de diversos estudiosos; as primeiras observações foram feitas por Fontana e Scheele em resfriamento de carvão calcinado, porém, somente em 1881 o termo adsorção parece ter sido usado pela primeira vez por Kayser [34]. Com o passar dos anos, novos esclarecimentos levaram à conclusão de que a eficiência da adsorção em um sólido dependia da área superficial exposta e dos poros do sólido. Irving Langmuir foi um dos pioneiros no estudo da adsorção dos gases nas superfícies de um metal, sendo a ideia de uma forte ligação entre o material sujeito à adsorção e o substrato uma de suas contribuições.

As superfícies de um sistema composto por fluido real, mesmo quando são limpas e polidas, estão repletas de sítios adsorvedores. A adsorção iônica, presente em uma ampla variedade de sistemas físicos e químicos [35], pode ser entendida como a concentração preferencial de átomos e moléculas do sistema na interface. Esse processo ocorre por causa das forças interatômicas agindo entre as partículas do volume e as partículas da superfície e pode ser encontrado em vários tipos de interfaces: interface líquido-líquido, sólido-líquido, sólido-gás e gás-líquido. Neste trabalho abordaremos a interface fluido-sólido no estado de equilíbrio. Quando um fluido, gás ou líquido, tende a permanecer na superfície de um sólido, entendemos o sólido como adsorvente e o material adsorvido como adsorvato. Os termos adsorção e absorção não

descrevem o mesmo fenômeno, o primeiro “cola” as partículas na parede e o segundo faz com que as partículas penetrem na superfície. A distinção dos dois fenômenos se torna complicada quando os dois ocorrem ao mesmo tempo.

Existem duas maneiras de adsorver uma molécula e, apesar de terem conceitos distintos, os dois mecanismos não são completamente independentes. O processo químico é caracterizado por ligações químicas fortes que conectam a partícula e a superfície. O comportamento desse tipo de adsorção pode ser ilustrado como uma reação química:



onde as moléculas adsorvidas entram em equilíbrio dinâmico com as moléculas ao redor [36]. No processo físico, a energia envolvida é a energia de adsorção e as forças são de origens físicas. Mais especificamente, esse processo ocorre quando as forças intermoleculares entre as moléculas da superfície e as do fluido são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Essas forças podem ser consideradas como fracas, pois permitem a dessorção de partículas, que vem a ser o processo inverso da adsorção. Em geral, a adsorção química ocorre mais rapidamente do que a adsorção física e depende fortemente da estrutura cristalográfica das ligações livres dos átomos da superfície do substrato ou do arranjo dos átomos da camada formada [37]. Identificar se algo é físico ou quimicamente adsorvido não é um trabalho fácil e muitas vezes ambos os processos podem ser fundamentados na adsorção física, visto que em baixa temperatura a adsorção química pode ser tão lenta que para fins práticos apenas a adsorção física é observada [38].

Para entender melhor o mecanismo de adsorção, imaginemos várias partículas colidindo com uma superfície adsorvedora. As partículas perdem energia durante suas colisões e ficam presas à superfície. No entanto, algumas partículas podem sair da parede se ainda tiverem uma dada energia, ou seja, apesar de perderem parte da energia, algumas partículas ainda têm energia suficiente para o processo de dessorção. Assim, a fração de partículas adsorvidas é formada por aquelas que permaneceram e originaram a cobertura no substrato. Essa sequência de processos, adsorção seguida de dessorção e novamente de adsorção, pode ocorrer algumas vezes até que cada partícula esgote seu nível de energia e não possam mais sair da parede. A razão de cobertura, que é uma importante quantidade no estudo da adsorção, é definida como:

$$\sigma_R = \frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\text{Número de sítios ocupados na superfície}}{\text{Número total de sítios na superfície}}. \quad (1.1)$$

A taxa com que a primeira camada adsorvida é construída diminui à medida que a camada atinge uma saturação no processo de preenchimento [10]. A cobertura da superfície, quando o equilíbrio dinâmico é alcançado, depende da densidade da fase e do número de sítios de

adsorção na superfície. A variação de  $\sigma_R$  com a densidade em uma determinada temperatura é chamada de isoterma de adsorção. A isoterma mais simples é a isoterma de Langmuir, e é construída com base nas seguintes suposições fundamentais [10]: a adsorção ocorre apenas na primeira camada (cobertura em uma camada), todos os sítios de adsorção são equivalentes (superfície uniforme) e a energia de adsorção de um sítio é independente da ocupação dos sítios dos vizinhos mais próximos. Apresentaremos essa isoterma no problema de mecânica estatística elementar discutido logo abaixo.

### 1.1.1 Abordagem estatística: fenômeno de adsorção

Consideremos uma superfície com  $N$  sítios adsorvedores, que funcionam como poços de potenciais, em contato com um gás de partículas neutras e não interagentes, ver Fig.1.1. O gás age como um reservatório de partículas, ou melhor, não existe restrição quanto ao número de partículas. O potencial químico do sistema é  $\mu$  e cada molécula adsorvida tem energia  $A$  (comparada com a do reservatório). As partículas presas aos sítios só podem ser desprendidas se possuírem energia suficiente para superar a adsorção. O problema consiste em determinar o número de partículas adsorvidas no equilíbrio, para uma dada temperatura  $T$  e pressão  $p$ . De acordo com a mecânica estatística, podemos tratar o problema como um sistema de dois

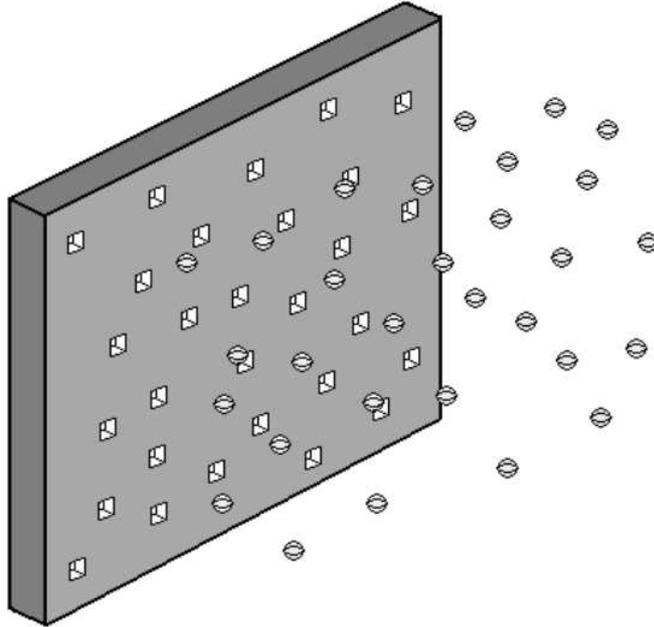


Figura 1.1: Sítios adsorvedores [10].

níveis [39, 40], onde um dos níveis corresponde ao estado de energia  $E = A (< 0)$  (moléculas adsorvidas) e o outro nível é indicado pelo estado de energia  $E = 0$  (moléculas no volume). O número de estados é igual ao número de maneiras possíveis de acomodar as  $n$  partículas

nos  $N$  sítios adsorventes [10]. O número de estados é dado por

$$g_n = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (1.2)$$

A função canônica de partição, introduzida no apêndice, Eq. (A.18), em termos do número de estados acessíveis é expressa na forma

$$Z_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} \exp(-\beta An), \quad (1.3)$$

sendo  $\beta = 1/k_B T$ , pode ser empregada, porém, o *ensemble* mais conveniente aqui é o grande canônico, que não impõe nenhuma restrição em relação ao número de partículas (ver apêndice, seção A.2). Assim,

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{n=0}^N \exp(\beta \mu n) Z_n \\ &= \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} \exp[\beta n(-A + \mu)]. \end{aligned} \quad (1.4)$$

Identificando a distribuição binomial na equação anterior, podemos reescrever a função de partição grande canônica na forma

$$\Xi = [1 + \exp[\beta(-A + \mu)]]^N. \quad (1.5)$$

O valor médio do número de moléculas adsorvidas, ver Eq. (A.33), determina a razão entre as moléculas adsorvidas e o número de sítios:

$$\sigma_R = \frac{\langle n \rangle}{N} = \frac{1}{\exp[-\beta(-A + \mu)] + 1}, \quad (1.6)$$

sendo  $\sigma_R$  a taxa de cobertura introduzida na Eq. (1.1). O potencial químico do gás ideal clássico composto pelas partículas do reservatório, pode ser escrito como [41]:

$$\mu = k_B T \ln \left[ \frac{p}{k_B T} \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \right], \quad (1.7)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $p$  é a pressão,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $m$  é a massa das partículas que formam o gás. A taxa de cobertura também pode ser reescrita como

$$\sigma_R = \frac{p}{p + p_0(T)}, \quad (1.8)$$

onde

$$p_0(T) = k_B T \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp(A/k_B T). \quad (1.9)$$

A equação (1.8) é a isoterma de Langmuir escrita em termos da pressão e da temperatura absoluta [10]. Se considerarmos a pressão fixa, notemos que, quando  $T \rightarrow 0$ ,  $\sigma_R \rightarrow 1$  correspondendo à situação na qual todas as partículas são adsorvidas. Por outro lado, quando  $T \rightarrow \infty$ ,  $\sigma_R \rightarrow 0$ , ou seja, existe uma grande quantidade de energia no sistema que impede que as partículas sejam adsorvidas ou que as partículas permaneçam na superfície após o processo de adsorção (isto é, possibilita a dessorção). Se  $|A| \gg 1$ ,  $\sigma_R \rightarrow 1$ . Portanto, para uma temperatura fixa, a taxa de cobertura pode atingir um valor de saturação, nesse caso, todos os sítios adsorvedores estão preenchidos pelas moléculas do gás. O modelo de Langmuir pode ser questionado diante de algumas limitações, tais como:

- 1- Problemas proporcionados pelas irregularidades da superfície do substrato (superfície acidentada);
- 2- Na presença da adsorção química, tipos diferentes de centros ativos, locais onde as reações químicas com um determinado substrato são processadas, determinam a capacidade de adsorção para um dado composto. Em alguns casos, a adsorção ocorre apenas em centros puramente específicos, sendo o restante do material diferente [37];
- 3- O modelo é apropriado para sistemas com baixa concentração e falha em regiões saturadas onde os efeitos das interações moleculares são significativos [42].

Mesmo com algumas limitações, o modelo representa razoavelmente bem os dados experimentais de muitos sistemas.

## 1.2 Espessura da dupla camada: Comprimento de Debye

A compreensão conceitual da dupla camada elétrica em células eletrolíticas tem avançado nas últimas décadas, o estudo profundo da estrutura e propriedades da dupla camada interfacial proporcionou muitas aplicações em interfaces de sistemas que armazenam energia e dispositivos baseados nesse princípio [11]. A distribuição de Maxwell-Boltzmann (MB), Eq. (A.39), muitas vezes é empregada para descrever essas soluções de eletrólitos. Nesse contexto, consideremos uma superfície planar em contato com um líquido isotrópico contendo íons negativos e positivos. Por simplicidade, escolhemos o sistema semi-infinito, globalmente neutro e unidimensional, onde a superfície plana está localizada em  $z = 0$ . O potencial dentro da amostra,  $V(z)$ , é dado pela equação de Poisson:

$$\frac{d^2 V}{dz^2} = -\frac{\rho(z)}{\epsilon}, \quad (1.10)$$

sendo  $\epsilon$  a constante dielétrica e  $\rho(z)$  a densidade de cargas no volume, expressa por:

$$\rho(z) = q[n_+(z) - n_-(z)], \quad (1.11)$$

na qual,  $q$  que é a carga do íon. As densidades de íons positivos e negativos,  $n_+(z)$  e  $n_-(z)$ , são determinadas pela distribuição de MB, na forma

$$n_+(z) = n_0 e^{-qV(z)/k_B T} \quad \text{e} \quad n_-(z) = n_0 e^{qV(z)/k_B T}, \quad (1.12)$$

sendo  $n_0$  é a densidade de impurezas iônicas no volume de uma amostra infinita. Quando  $z \rightarrow \infty$ , o potencial tende a zero e, portanto,  $n_{\pm} \rightarrow 0$ . Substituindo a Eq. (1.12) na Eq. (1.11), obtemos  $\rho(z)$  para a Eq. (1.10), assim

$$\frac{d^2 V}{dz^2} = 2 \frac{q}{\epsilon} n_0 \sinh\left(\frac{qV(z)}{k_B T}\right), \quad (1.13)$$

ou ainda, usando a definição de energia potencial por unidade de  $k_B T$ , dada por

$$\psi(z) = \frac{qV(z)}{k_B T}, \quad (1.14)$$

temos

$$\frac{d^2 \psi}{dz^2} = \frac{2 n_0 q^2}{\epsilon k_B T} \sinh \psi(z). \quad (1.15)$$

As soluções da equação não-linear (1.13), que determinam o potencial  $V(z)$ , foram estudadas por [17, 18, 43] e resumidas por [38, 44, 45, 46, 47, 48]. O caráter não-linear da equação gera uma certa dificuldade em determinar as soluções.

Um método bem aceito é a aproximação de Debye-Hückel, que considera  $qV(z)/k_B T \ll 1$  e desenvolve a função hiperbólica até a primeira ordem para obter a equação linearizada:

$$\frac{d^2 V(z)}{dz^2} \approx \frac{1}{\lambda_0^2} V(z), \quad (1.16)$$

onde

$$\lambda_0 = \left(\frac{\epsilon k_B T}{2 n_0 q^2}\right)^{1/2} \quad (1.17)$$

é o comprimento de Debye. Na Sec. 2.2.1, vamos introduzir um comprimento de Debye efetivo que depende do potencial aplicado e que difere do comprimento de Debye apresentado aqui. Portanto, é importante notar que  $\lambda_0$  é independente de campos externos e inversamente proporcional à densidade de íons no volume. O comprimento de Debye determina a região de bloqueio elétrico relacionada com a espessura da atmosfera iônica que envolve cada íon.

A solução da Eq. (1.16) que satisfaz a condição de contorno,  $V(z \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ , tem a forma

$$V(z) = V_s e^{-z/\lambda_0}, \quad (1.18)$$

na qual a constante  $V_s$  é fixada pela conservação do número de partículas,

$$\int_0^\infty \rho(z) dz = -\sigma, \quad (1.19)$$

sendo  $\sigma$  a densidade de carga na superfície do substrato. Nessa aproximação, o problema está formalmente resolvido [10]. O perfil do potencial elétrico é dado por

$$V(z) = \frac{\sigma}{\epsilon} \lambda_0 e^{-z/\lambda_0} \quad (1.20)$$

e a densidade de cargas no volume é obtida pela Eq. (1.16), na forma

$$\rho(z) = -\frac{\sigma}{\lambda_0} e^{-z/\lambda_0}. \quad (1.21)$$

Dessa maneira, o excesso de carga na superfície é balanceado por uma camada que decai exponencialmente na solução [10]. Se a placa for carregada com partículas positivas, os íons de cargas opostas são atraídos até à superfície da placa e os de cargas iguais as da placa são repelidos para o volume. Nesse caso, a carga líquida total na solução é balanceada pela carga líquida igual e oposta na superfície. A integral de  $\rho$  sobre todo o espaço leva ao excesso de carga total na solução, por unidade de área, que é igual em magnitude mas oposta em sinal a densidade  $\sigma$  de cargas na superfície [38]. Isso produz uma dupla camada de cargas formada por uma camada na superfície do plano e a outra na região difusa que se estende pelo volume.

Existem algumas teorias para a organização da dupla camada [49], como mostra a Fig. 1.2. Uma delas foi proposta, formalmente, por Helmholtz e consiste em cargas dispostas sobre dois planos paralelos, semelhante a um capacitor molecular de placas paralelas (Fig. 1.2a). No entanto, perto da superfície a distribuição é mais complexa e requer uma análise mais detalhada do movimento térmico dos íons da solução. Esse movimento provoca uma certa desordem nos íons a serem distribuídos na região próxima à superfície carregada e ajuda a formar uma camada difusa na qual a concentração de íons é determinada pela Eq. (1.12). Gouy-Chapmann apresentaram uma outra forma para a dupla camada, ver Fig. 1.2b. Do ponto de vista mais realista, as cargas possuem um tamanho finito e ocupam um certo espaço. Esse espaço finito introduz uma nova camada, da ordem de alguns nanômetros, chamada de camada de Stern. Mais especificamente, essa camada é o pequeno espaço que separa a nuvem de íons próxima à superfície e as cargas ligadas ao plano da interface, assim como na Fig. 1.2b.

A configuração de cargas mostrada na Fig. 1.2 possui uma capacitância. Conhecendo a

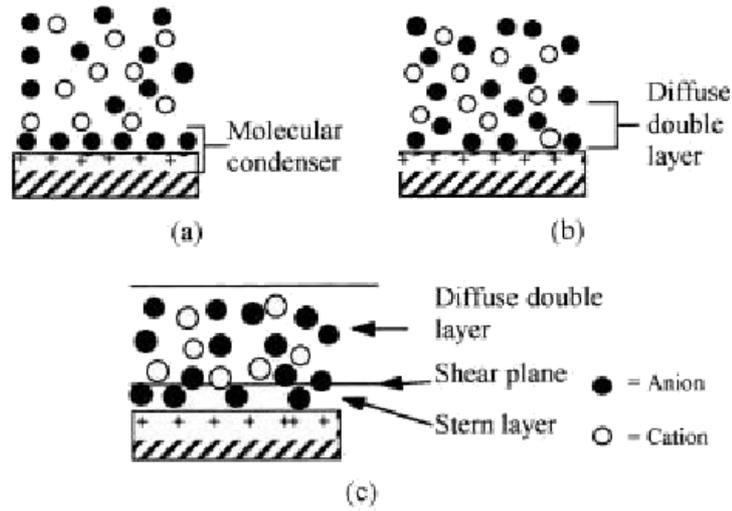


Figura 1.2: Modelos para a Dupla camada de Debye. (a) Modelo Helmholtz do capacitor de moléculas, (b) Gouy-Chapman da dupla camada difusa e (c) camada de Stern [49].

densidade de cargas na superfície e o potencial do sistema, conseguimos obter a capacitância por unidade de área, conhecida como capacitância da dupla camada, no caso linearizado:

$$C = \frac{\epsilon}{\lambda_0}, \quad (1.22)$$

que equivale a um capacitor de placas paralelas separadas pelo comprimento de Debye. Além dessa capacitância existe uma outra, que recebe o nome de capacitância diferencial, dada por

$$C = \frac{d\sigma}{dU}. \quad (1.23)$$

A capacitância diferencial de Gouy-Chapman é obtida pela equação não-linear de Poisson Boltzmann, Eq. (1.15), levando em conta a condição de contorno de uma amostra semi-infinita. O perfil dessa capacitância clássica em função da voltagem tem a forma de parábola e apresenta um mínimo no ponto de carga zero [15].

## Capítulo 2

# Efeitos das impurezas iônicas em líquidos isotrópicos

O presente capítulo está organizado em três seções. Na seção 2.1, estudamos as consequências dos íons no meio líquido isotrópico quando existe adsorção seletiva de íons nas paredes que delimitam a amostra. Para uma descrição completa do fenômeno de adsorção, abordamos o problema em dois contextos. Inicialmente o sistema é descrito pela teoria de Poisson-Boltzmann [30], a fim de obter as equações fundamentais que, resolvidas numericamente, permitem avaliar os potenciais (químico e elétrico) e a densidade superficial de íons em função da espessura  $d$  da amostra. Em seguida, mostraremos as três equações acopladas do modelo FD proposto na Ref. [9]. A solução numérica dessas equações permite obter o perfil do potencial elétrico ao longo de  $z$ . Ainda nesse contexto, as equações principais são resolvidas analiticamente no limite de baixo potencial, fornecendo o comportamento do campo elétrico ao longo da amostra. Na seção 2.2 discutiremos, com base nas Refs. [50] e [12], dois modelos que descrevem campos externos em células eletrolíticas na ausência do fenômeno de adsorção. As equações do primeiro formalismo estão fundamentadas na estatística de MB e determinam o campo elétrico ao longo da amostra, o perfil do potencial e outras duas quantidades ligadas à resposta elétrica, a constante de integração e o comprimento de Debye efetivo. No segundo modelo, usamos a teoria de Poisson-Fermi para encontrar as equações que governam o perfil do potencial elétrico. O objetivo da seção 2.3 está centrado na análise da capacitância diferencial da dupla camada de Debye. Investigaremos essa capacitância em dois casos diferentes. O primeiro caso visa aos resultados da subseção 2.2.2 para encontrar uma expressão que determine a capacitância diferencial em função da tensão aplicada. No segundo caso, o potencial elétrico explorado na subseção 2.1.2, é usado no cálculo da capacitância diferencial. Com isso, as curvas da capacitância em função da densidade de íons no volume, bem como da energia de adsorção e da diferença de potencial ligada ao processo de adsorção, são analisadas.

## 2.1 Adsorção seletiva de íons na amostra

Consideremos um líquido isotrópico confinado entre duas placas adsorvedoras e separadas pela distância  $d$ . As placas estão localizadas em  $z = \pm d/2$  com o centro da amostra na origem, como mostra a Fig.2.1. Supomos que o líquido tenha constante dielétrica  $\epsilon$  e que as impurezas presentes no meio podem, mediante uma energia de ativação  $E_a$ , sofrer dissociações. O processo envolve reações químicas e resulta em íons adsorvidos por forças eletroquímicas. Como as placas são idênticas e adsorvem somente íons positivos, uma nuvem de cargas opostas é atraída pela camada de cargas adsorvidas, formando uma dupla camada difusa que dá origem a um campo elétrico intenso nas superfícies e que decai ao longo do eixo  $z$ .

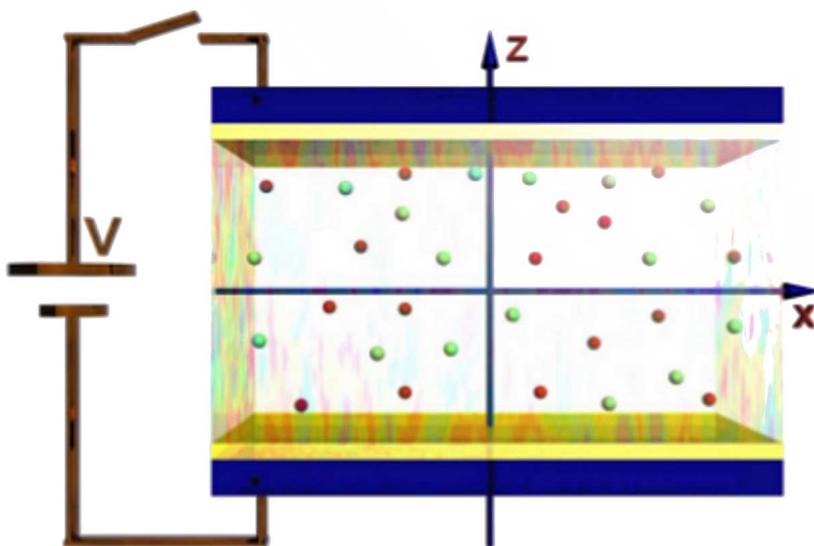


Figura 2.1: Célula eletrolítica de espessura  $d$  [51].

### 2.1.1 Teoria de Poisson-Boltzmann

Na ausência de adsorção iônica, o sistema é local e globalmente neutro. No entanto, quando levamos em conta as dissociações de moléculas no meio e a adsorção seletiva de íons nas placas, o sistema perde a neutralidade local por causa da reorganização dos íons. Todas as quantidades físicas do problema dependem somente de  $z$ , o potencial elétrico  $V(z)$  varia ao longo do caminho e é simétrico em relação ao centro da amostra,  $V(z) = V(-z)$ , verificando a condição de contorno:

$$E(0) = -\left(\frac{dV(z)}{dz}\right)_{z=0} = 0.$$

A distribuição de equilíbrio, Eq. (A.39), da densidade de impurezas não dissociadas no volume

é

$$n_b = n_0 e^\mu, \quad (2.1)$$

onde  $\mu$  é o potencial químico em unidade de  $k_B T$  e  $n_0$  é a densidade volumétrica de impurezas que, devido a reações químicas, serve como fonte de íons no sistema. A densidade de íons positivos e negativos no volume é dada por

$$n_\pm(z) = n_0 e^{\mu - \Delta \mp \psi(z)}, \quad (2.2)$$

sendo  $\Delta = E_a/k_B T$  a energia de ativação em unidade de  $k_B T$  e  $\psi(z)$  a energia potencial definida na Eq. (1.14). Na superfície, a densidade de íons adsorvidos é representada por

$$n_s = N_s e^{\mu - A - \psi_s}, \quad (2.3)$$

onde  $N_s$  é a densidade superficial de sítios para cargas adsorvidas,  $A$  a energia de adsorção e  $\psi_s$  é o valor do potencial na superfície [39, 52]. A conservação do número de partículas, por unidade de superfície, tem a forma

$$\frac{\mathcal{N}_+ + \mathcal{N}_-}{2} + \mathcal{N}_B + \frac{2n_s}{2} = n_0 d, \quad (2.4)$$

sendo

$$\mathcal{N}_\pm = \int_{-d/2}^{d/2} n_\pm(z) dz \quad \text{e} \quad \mathcal{N}_B = \int_{-d/2}^{d/2} n_b(z) dz = n_b d.$$

Usando as definições de  $n_\pm$  e  $n_b$  obtemos a expressão:

$$e^{-\mu} = 1 + \frac{N_s}{n_0 d} e^{-A - \psi_s} + \frac{e^{-\Delta}}{d} \int_{-d/2}^{d/2} \cosh \psi(z) dz. \quad (2.5)$$

Quando substituimos a expressão da densidades de íons e a definição de  $\psi$  na equação Eq. (1.10), encontramos a equação não-linear que governa o potencial elétrico, dada por

$$\frac{d^2 \psi(z)}{dz^2} = \frac{e^{\mu - \Delta}}{L^2} \sinh \psi(z), \quad (2.6)$$

sendo

$$L = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2 n_0 q^2}}$$

um comprimento intrínseco do problema, que está conectado com o comprimento de Debye (ver Eq. (1.17)) na forma  $\lambda_0 = L e^{\Delta/2}$  [30]. Se multiplicarmos ambos os lados da Eq. (2.6) por  $d\psi/dz$  e usarmos a condição de contorno,  $(d\psi/dz)_{z=0} = 0$ , teremos:

$$\frac{1}{2} \left( \frac{d\psi}{dz} \right)^2 = \frac{e^{\mu - \Delta}}{L^2} [\cosh \psi(z) - \cosh \psi_0], \quad (2.7)$$

sendo  $\psi_0 = \psi(0)$ . A partir disso, podemos obter

$$\int_{\psi_0}^{\psi(z)} \frac{d\psi}{\sqrt{\cosh \psi - \cosh \psi_0}} = \frac{\sqrt{2}}{L} e^{(\mu-\Delta)/2} z, \quad (2.8)$$

que no intervalo do centro até à superfície limitante, é dada por

$$\int_{\psi_0}^{\psi_s} \frac{d\psi}{\sqrt{\cosh \psi(z) - \cosh \psi_0}} = \frac{\sqrt{2}d}{2L} e^{(\mu-\Delta)/2}. \quad (2.9)$$

Como o sistema é globalmente neutro, obtemos:

$$2n_s + \int_{-d/2}^{d/2} n_+(z) dz = \int_{-d/2}^{d/2} n_-(z) dz. \quad (2.10)$$

O campo elétrico pode ser escrito em termos do potencial,  $\psi(z)$ , na forma

$$E(z) = -\frac{dV}{dz} = -\frac{k_B T}{q} \frac{d\psi}{dz},$$

e apresenta descontinuidade em  $z = \pm d/2$  por ser nulo fora das placas. Usando a Eq (2.7), obtemos

$$E(-d/2) = \sqrt{2} \frac{k_B T}{qL} e^{(\mu-\Delta)/2} \sqrt{\cosh \psi_S - \cosh \psi_0}, \quad (2.11)$$

porém, nas paredes o campo elétrico também pode ser escrito como

$$E(-d/2) = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{n_s q}{\epsilon}. \quad (2.12)$$

Se substituirmos  $n_s$  e igualarmos as Eqs. (2.11) e (2.12), encontraremos

$$\sqrt{2} \frac{k_B T}{qL} e^{(\mu-\Delta)/2} \sqrt{\cosh \psi_S - \cosh \psi_0} = \frac{qN_s}{\epsilon} e^{\mu-A-\psi(z)}, \quad (2.13)$$

com isso, obtemos

$$e^\mu = 2 \left( \frac{\epsilon k_B T}{N_s L q^2} \right)^2 e^{-\Delta+2(A+\psi_s)} (\cosh \psi_s - \cosh \psi_0). \quad (2.14)$$

O acoplamento das Eqs. (2.5), (2.9) e (2.14) conecta  $\psi_0$ ,  $\psi_s$  e  $\mu$ . O programa Mathematica<sup>®</sup> foi usado para encontrar as raízes simultâneas dessas três equações principais. Para isso, deixamos livre a espessura  $d$  da amostra e fixamos um dado conjunto de parâmetros  $\Delta$ ,  $A$ ,  $N_s$  e  $n_0$ . Tendo o potencial químico e o potencial na superfície, fica fácil encontrar  $n_s$  e a densidade de cargas na superfície,  $\sigma = qn_s$ , que deriva do fenômeno de adsorção. Na Sec. 3.2, usaremos o campo elétrico do modelo para avaliar o efeito da energia de adsorção sobre a energia de ancoramento do CLN.

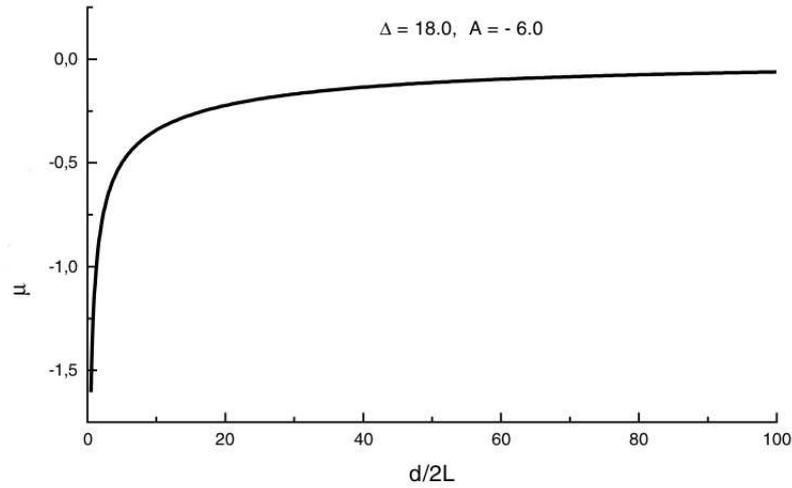


Figura 2.2: Potencial químico  $\mu$  em função do tamanho da amostra  $d$  [30].

Na Fig. 2.2, temos o potencial químico  $\mu$  em função da espessura  $d$  da amostra. De acordo com a Ref. [30], o potencial químico apresenta uma divergência logarítmica no limite de  $d$  muito pequeno e tende a zero no limite de  $d$  grande.

Os potenciais, na superfície e no centro da amostra, em função de  $d$ , são mostrados na Fig. 2.3. Quando  $d$  é pequeno, os potenciais  $\psi_s$  e  $\psi_0$  são grandes. Em uma amostra grande, o potencial no centro tende a zero e o potencial na superfície tende a um valor constante. Na

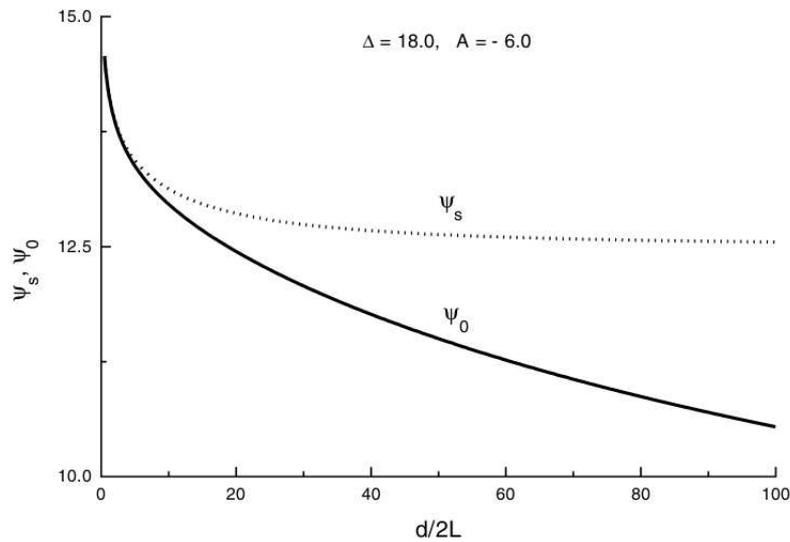


Figura 2.3: Potencial elétrico na superfície,  $\psi_s$ , e no centro da amostra,  $\psi_0$ , em função da espessura da amostra  $d$  [30].

Fig. 2.4 exibimos a densidade superficial de íons adsorvidos,  $\sigma$ , em função do tamanho  $d$ . Como o número de partículas cresce com o aumento da espessura da célula e, conseqüentemente, mais cargas ocupam a superfície, a curva apresenta uma forma linear para  $d$  pequeno e

uma saturação para  $d$  grande. O comportamento global está de acordo com os casos limites calculados na Ref. [30].

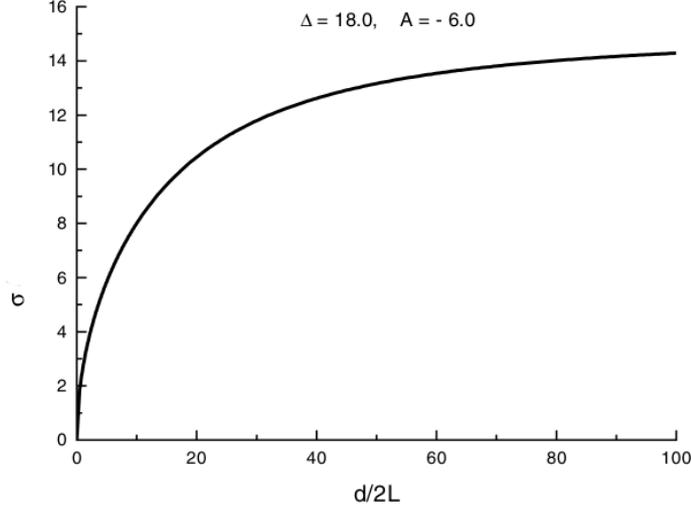


Figura 2.4: Densidade superficial  $\sigma$  de íons positivos adsorvidos em função do tamanho  $d$  da amostra [30].

### 2.1.2 Fermi-Dirac

O problema de uma amostra líquida isotrópica confinada por paredes adsorvedoras na presença de dissociação de moléculas foi abordado na seção precedente no contexto da estatística de MB. Por outro lado, o mesmo problema pode ser tratado pela distribuição de FD, Eq. (A.36), seguindo a hipótese de que o meio esteja completamente dissociado. Essa nova abordagem leva em conta a interação entre as partículas adsorvidas em vista do princípio de exclusão proveniente da informação estatística de FD. Os sítios, que antes podiam adsorver várias partículas, agora suportam somente uma partícula em cada sítio, o que torna o problema mais próximo da realidade. Supomos o líquido global e localmente neutro, contendo  $n_+ = n_- = N$  íons, na ausência da adsorção iônica. No equilíbrio e em uma dada temperatura,  $T$ , a distribuição de cargas no volume é expressa por:

$$n_{\pm} = \frac{N_B}{1 + e^{-\mu \pm \psi(z)}}, \quad (2.15)$$

enquanto a distribuição de cargas superficiais é apresentada na forma

$$n_S = \frac{N_S}{1 + e^{-\mu + \psi_S + A}}. \quad (2.16)$$

Nas Eqs. (2.15) e (2.16),  $N_S$  e  $N_B$  são as densidades de sítios, na superfície e no volume, relacionadas com a distribuição de Fermi. Para determinar  $\mu$ , a conservação do número de

partículas fica na forma:

$$\int_{-d/2}^{d/2} n_+ dz + 2n_S = Nd, \quad (2.17)$$

ou, usando as Eqs. (2.15) e (2.16), na forma

$$\int_{-d/2}^{d/2} \frac{N_B}{1 + e^{-\mu + \psi(z)}} dz + \frac{2N_S}{1 + e^{-\mu + \psi_S + A}} = Nd. \quad (2.18)$$

A densidade de cargas do sistema,  $\rho = q(n_+ - n_-)$ , pode ser escrita como

$$\rho = -2qN_B \frac{e^{-\mu} \sinh \psi(z)}{h(\psi(z), \mu)}, \quad (2.19)$$

sendo

$$h(\psi(z), \mu) = 1 + 2e^{-\mu} \cosh \psi(z) + e^{-2\mu}.$$

Assim, a equação de Poisson–Fermi pode ser expressa por

$$\frac{d^2 \psi(z)}{dz^2} = \frac{e^{-\mu} \sinh \psi(z)}{L_B^2 h(\psi(z), \mu)}, \quad (2.20)$$

sendo

$$L_B = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2 N_B q^2}}.$$

Como o potencial é função somente de  $z$ , a integral da Eq. (2.20) fica:

$$\frac{d\psi}{dz} = \frac{1}{L_B} \sqrt{\ln[h(\psi(z), \mu)/h(\psi_0, \mu)]}. \quad (2.21)$$

Com isso, introduzimos as expressões:

$$I[\psi(z), \psi_0; \mu] = \frac{z}{L_B} \quad (2.22)$$

e

$$I[\psi_S, \psi_0; \mu] = \frac{d}{2L_B}, \quad (2.23)$$

para

$$I[\beta, \psi_0; \mu] = \int_{\psi_0}^{\beta} \frac{d\psi}{\sqrt{\ln[h(\psi(z), \mu)/h(\psi_0, \mu)]}}. \quad (2.24)$$

Neste sistema, o campo elétrico é identicamente zero para  $z > d/2$  e para  $z < -d/2$ . A definição do campo na superfície, Eq. (2.12), junto com a Eq. (2.16) implica em

$$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=-d/2} = -\frac{q^2 N_S}{\epsilon k_B T} \frac{1}{1 + e^{-\mu + \psi_S + A}} = -\frac{1}{L_S} \frac{1}{1 + e^{-\mu + \psi_S + A}}, \quad (2.25)$$

sendo

$$L_S = \frac{\epsilon k_B T}{N_S q^2}$$

um comprimento intrínseco do problema conectado com a superfície. A Eq. (2.21) combinada com a Eq. (2.25) pode ser reescrita como

$$e^{-\mu} = e^{-\psi_S - A} \left[ \frac{L_B/L_S}{\sqrt{\ln[h(\psi_S, \mu)/h(\psi_0, \mu)]}} - 1 \right]. \quad (2.26)$$

Considerando as Eqs. (2.18) e (2.21), obtemos

$$N_B L_B J[\psi_S, \psi_0; \mu] + \frac{N_s}{1 + e^{A - \mu + \psi_S}} = NI[\psi_S, \psi_0; \mu] L_B, \quad (2.27)$$

sendo

$$J[\psi_S, \psi_0; \mu] = \int_{\psi_0}^{\psi_S} \frac{1}{1 + e^{-\mu + \psi(z)}} \frac{d\psi}{\sqrt{\ln[h(\psi(z), \mu)/h(\psi_0, \mu)]}}. \quad (2.28)$$

As equações principais do modelo são (2.23), (2.26) e (2.27). A solução numérica envolvendo essas equações acopladas determina o comportamento do potencial elétrico ao longo da amostra para uma dada espessura.

Na Fig. 2.5 mostramos os potenciais, (a) potencial na superfície e (b) potencial no centro da amostra, em função da espessura da amostra  $d/2L_B$ , considerando  $N/N_B = 1/10$  e  $A = -6.0$  [30]. De acordo com os estudos obtidos na Ref. [9], os potenciais em uma amostra de espessura pequena divergem de forma logarítmica. Por outro lado, quando a espessura é grande,  $\psi_S$  tende a um valor constante que independe da espessura da amostra e  $\psi_0$  vai a zero rapidamente. Duas espessuras foram escolhidas na figura do potencial ao longo da amostra (Fig. 2.6): a curva (a) com  $d/2L_B = 5$  e a (b) com  $d/2L_B = 20$ . Assim como foi observado na figura anterior, o potencial no centro da amostra tende a zero conforme a espessura da amostra aumenta e o potencial na superfície é maior para a espessura  $d/2L_B = 5$  do que para  $d/2L_B = 20$ .

### Limite de baixa voltagem

Em geral, uma baixa adsorção seletiva de íons, na ausência de campo externo, gera um campo elétrico de superfície pequeno. Nesse caso, o limite de baixo potencial é plausível e podemos admitir que  $\psi(z) = qV/k_B T \ll 1$ , em que  $V \ll 25$  mV a temperatura ambiente para íons monovalentes. Neste limite, a Eq. (2.20) pode ser aproximada por

$$\frac{d^2 \psi(z)}{dz^2} \approx \frac{e^{-\mu} \psi(z)}{L_B^2 (1 + 2e^{-\mu} + e^{-2\mu})} \approx \frac{e^{-\mu}}{(1 + e^{-\mu})^2} \frac{1}{L_B^2} \psi(z), \quad (2.29)$$

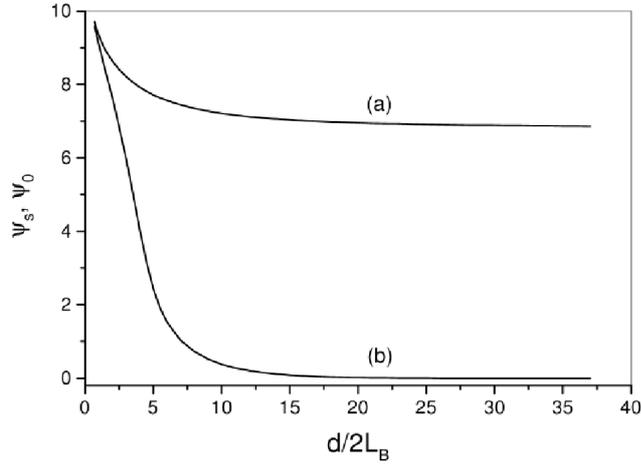


Figura 2.5: (a) Potencial elétrico na superfície,  $\psi_S$ , e (b) potencial no centro da amostra,  $\psi_0$ , em função da espessura da amostra  $d/2L_B$ . As curvas foram feitas para  $A = -6.0$  e  $N_B/N = 10.0$  [9].

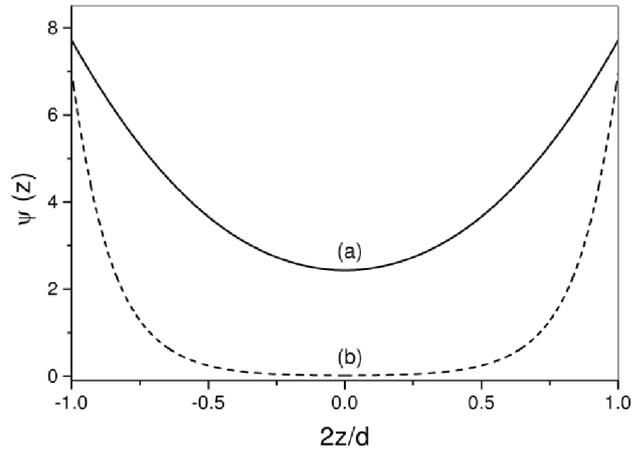


Figura 2.6: Potencial elétrico  $\psi(z)$  ao longo da amostra  $2z/(d/2L_B)$  para duas amostras de espessuras diferentes, uma com  $d/2L_B = 5$  (curva a) e a outra  $d/2L_B = 20$  (curva b) [9]. Os outros valores são os mesmos usados na Fig. 2.5.

cuja solução tem a forma:

$$\psi(z) = \psi_0 \cosh\left(\frac{\alpha z}{L_B}\right), \quad \text{com} \quad \alpha = \sqrt{\frac{e^{-\mu}}{(1 + e^{-\mu})^2}}, \quad (2.30)$$

que automaticamente satisfaz a condição  $(d\psi/dz)_0 = 0$  e as condições de contorno,  $\psi(z = 0) = \psi_0$  e  $\psi(\pm d/2) = \psi_S$ . Agora, consideremos o campo elétrico na parede,

$$E(-d/2) = -\frac{k_B T}{q} \left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{-d/2} = \frac{n_s q}{\epsilon}, \quad (2.31)$$

sendo

$$\frac{d\psi}{dz} = \psi_0 \sqrt{\frac{e^{-\mu}}{(1+e^{-\mu})^2}} \frac{1}{L_B} \sinh \sqrt{\frac{e^{-\mu}}{(1+e^{-\mu})^2}} \frac{z}{L_B}.$$

Assim, temos

$$\frac{n_S q}{\epsilon} = \frac{k_B T}{q} \psi_0 \sqrt{\frac{e^{-\mu}}{(1+e^{-\mu})^2}} \frac{1}{L_B} \sinh \sqrt{\frac{e^{-\mu}}{(1+e^{-\mu})^2}} \frac{d}{2L_B},$$

ou, usando a definição de  $L_S$ ,

$$\frac{L_S}{L_B} \psi_0 \sqrt{\frac{e^{-\mu}}{(1+e^{-\mu})^2}} \sinh \sqrt{\frac{e^{-\mu}}{(1+e^{-\mu})^2}} \frac{d}{2L_B} = \frac{n_S}{N_S}. \quad (2.32)$$

Na mesma aproximação, a Eq. (2.16) pode ser rescrita até a primeira ordem de  $\psi_S$  como

$$n_S \approx \frac{N_S}{1+e^{-\mu+A}} - \frac{N_S e^{-\mu+A}}{(1+e^{-\mu+A})^2} \psi_S, \quad (2.33)$$

que permite usar a Eq. (2.32) para obter uma expressão explícita para  $\psi_S$ :

$$\psi_S = \frac{1+e^{-\mu+A}}{\alpha(d_B/d_S)(1+e^{-\mu+A})^2 \tanh(\alpha d_B) + e^{-\mu+A}}, \quad (2.34)$$

onde usamos (2.30) para escrever

$$\psi_S = \psi_0 \cosh(\alpha d_B) \quad (2.35)$$

e introduzir dois comprimentos adimensionais  $d_B = d/2L_B$  e  $d_S = d/2L_S$ . Finalmente, até a primeira ordem em  $\psi(z)$ , podemos também reescrever a integral da Eq. (2.18) como

$$\int_{-d/2}^{d/2} \frac{N_B}{1+e^{-\mu+\psi(z)}} dz \approx \int_{-d/2}^{d/2} \frac{N_B}{1+e^{-\mu}} dz - \frac{e^{-\mu}}{(1+e^{-\mu})^2} \int_{-d/2}^{d/2} N_B \psi(z) dz,$$

a qual, depois de uma simples integração usando (2.30), permite escrevermos a Eq. (2.18) na forma:

$$\frac{1}{1+e^{-\mu}} \left[ 1 - \frac{1}{d_B} \sqrt{e^{-\mu}} \psi_S \tanh(\alpha d_B) \right] + \frac{r_S}{(1+e^{-\mu+A})^2} [1+e^{-\mu+A}(1-\psi_S)] = r_B, \quad (2.36)$$

na qual introduzimos mais duas quantidades adimensionais, dadas por:  $r_B = N/N_B$  e  $r_S = 2N_S/(N_B)d$ .

O significado dessas quantidades é simples:  $r_B$  é a razão entre o número de íons por unidade

de volume e o número de sítios por unidade de volume, enquanto que  $r_S$  é a razão entre o número de sítios por unidade de área das duas superfícies e o número de sítios por unidade de área no volume. A equação (2.34) pode ser usada para eliminar  $\psi_S$  na Eq. (2.36) com a intenção de encontrar apenas uma equação algébrica que determine  $\mu$  numericamente. Como as equações são acopladas, voltamos na Eq. (2.34) para encontrar  $\psi_S$  e, por fim, por meio de (2.35), obtemos  $\psi_0$ . Procedendo dessa maneira, a solução do problema fica completa, pois podemos determinar  $\psi(z)$  pela expressão (2.30) e, conseqüentemente, a dependência espacial do campo elétrico ao longo da amostra.

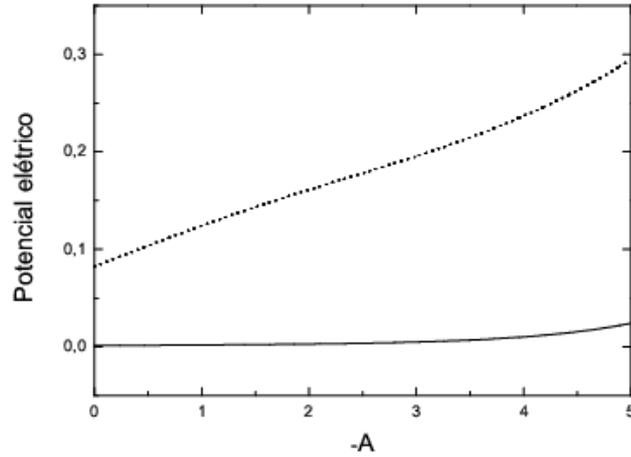


Figura 2.7: Potencial elétrico em função da energia de adsorção:  $\psi_0$  (curva sólida) e  $\psi_S$  (curva pontilhada) para  $r_B = 1/2$ . Os outros parâmetros são  $r_S = 2$ ,  $d_B = 10$ , e  $d_S = 100$ .

Na Fig. 2.7, os potenciais elétricos  $\psi_0$  e  $\psi_S$  são exibidos em função da energia de adsorção,  $A$ , para determinados parâmetros do problema, de maneira que  $d_S \gg d_B$  (ou seja  $L_S \ll L_B$  e  $N_B > N$ ), que representam sistemas diluídos. O comportamento crescente das curvas é esperado pois conforme a energia de adsorção aumenta, em valor absoluto, o número de íons adsorvidos também cresce, como previsto pela Eq. (2.16).

Na Fig. 2.8, os potenciais elétricos  $\psi_S$  e  $\psi_0$  são mostrados em função de  $r_B = N/N_B$ , onde  $\psi_0$  apresenta um mínimo.

O comportamento de  $\mu$  é exibido nas Figs 2.9 e 2.10. Na Fig. 2.9, o potencial químico é mostrado em função da energia de adsorção e na Fig. 2.10 é mostrado em função do número de íons por unidade de volume da amostra, representado pela quantidade  $r_B = N/N_B$ .

O comportamento decrescente do potencial químico com o aumento do valor absoluto da energia de adsorção (Fig. 2.9) é consistente, pois o acúmulo de íons na região da superfície é acompanhado pela correspondente queda no número de íons na região do volume, em vista da conservação do número de partículas, Eq. (2.17). É possível interpretar esse resultado como o aumento da concentração da fase sólida (superfície) e a diminuição da concentração

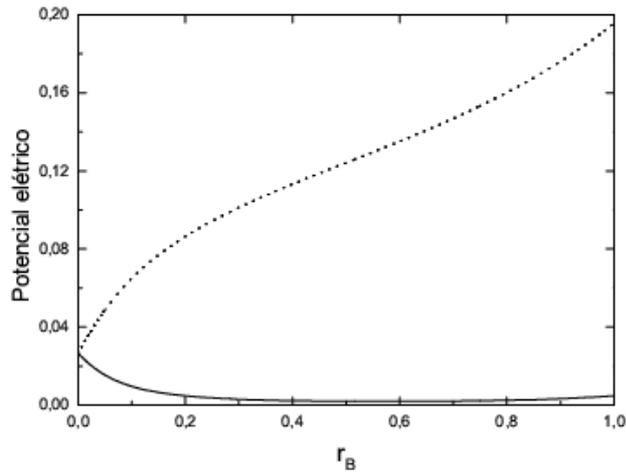


Figura 2.8: Potencial elétrico em função da quantidade  $r_B = N/N_B$  :  $\psi_0$  (curva sólida) e  $\psi_S$  (curva pontilhada) para  $A = -1.0$ . Os outros parâmetros são os mesmos usados na Fig. 2.7.

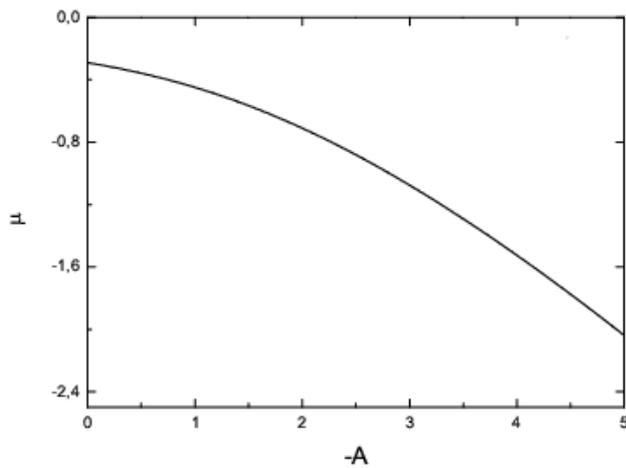


Figura 2.9: Potencial químico em função da energia de adsorção para uma situação típica representada por  $r_B = N/N_B = 1/2$ . Os outros parâmetros são os mesmos usados na Fig. 2.7.

da fase líquida (volume), o que leva a um decrescimento automático do potencial químico. O perfil crescente do potencial químico com o aumento do número de íons no volume (Fig. 2.10) atende ao modelo proposto, pois o volume funciona como uma fonte de íons que podem ser subsequentemente adsorvidos pelas superfícies. Em ambos os casos,  $\mu$  é uma função monótona da energia de adsorção e do número de íons no volume.

Para uma análise mais completa, apresentamos também o perfil do campo elétrico dentro

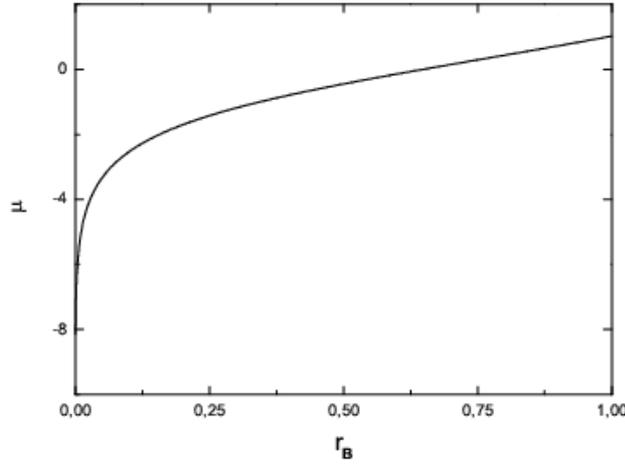


Figura 2.10: Potencial químico em função de  $r_B = N/N_B$  para  $A = -1.0$ . Os outros parâmetros são os mesmos usados na Fig. 2.7.

da amostra, facilmente determinado pela expressão (2.30), na forma

$$E(z) = -V_T \frac{d\psi}{dz} = -\frac{V_T}{L_B} \psi_0 \alpha \sinh\left(\frac{\alpha z}{L_B}\right), \quad (2.37)$$

sendo  $V_T = k_B T/q$  o potencial térmico a temperatura ambiente,  $V_T \approx 25$  mV para íons monovalentes. Na Fig. 2.11, o perfil do campo elétrico é exibido para três valores diferentes da energia de adsorção. As curvas foram feitas para valores típicos de uma amostra com  $d = 20 \mu\text{m}$  e  $L_B = 1 \mu\text{m}$  e os valores máximos do campo elétrico são  $\approx 2 \times 10^3$  V/m.

## 2.2 Campo elétrico aplicado

De maneira semelhante ao caso da adsorção seletiva de íons, a separação de íons provocada por campos externos também induz um campo elétrico de gradiente intenso na superfície. Para tratar os efeitos de campos externos, consideremos uma célula eletrolítica de espessura finita e completamente dissociada. As placas bloqueantes estão dispostas em  $z = \pm d/2$  com o eixo  $z$  normal à superfície e origem centrada no centro da amostra. Quando a resposta elétrica no centro da amostra é medida, em geral, a intensidade medida não é a mesma que a aplicada nos eletrodos pois as impurezas iônicas blindam o sistema. Essa região de blindagem é determinada pela dupla camada nas vizinhanças das placas.

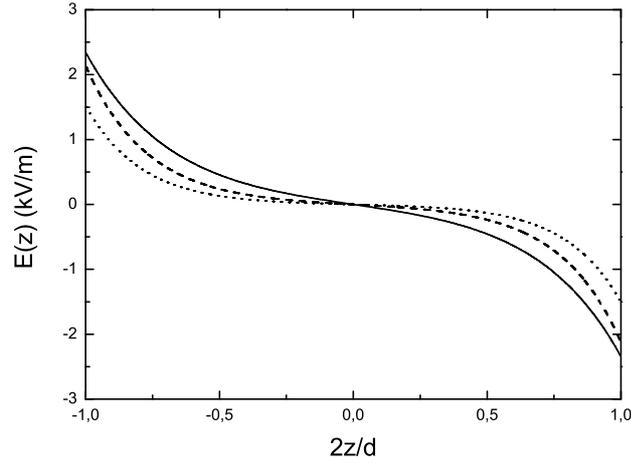


Figura 2.11: A dependência espacial do campo elétrico dentro da amostra para três valores diferentes da energia de adsorção:  $A = -1.0$  (pontilhada),  $A = -3.0$  (tracejada) e  $A = -5.0$  (sólida). Os outros parâmetros são os mesmos usados na Fig. 2.7.

### 2.2.1 Maxwell-Boltzmann

Na ausência do campo externo o sistema é global e localmente neutro,  $n_+(z) = n_-(z) = n_0$ . Quando aplicamos uma diferença de potencial,  $U$ , a amostra deixa de ser localmente neutra, pois provocamos uma separação de cargas na amostra, os íons positivos tendem a ir para a placa negativa e os negativos tendem a ir para a placa positiva. A densidade de íons representada no âmbito da estatística de MB, Eq. (A.39), tem a forma:

$$n_{\pm}(z) = ne^{\mp\psi(z)}, \quad (2.38)$$

sendo  $n$  a densidade de íons quando  $\psi = 0$  e  $\psi(z)$  a energia potencial introduzida anteriormente. Utilizando a Eq (2.38) e a densidade de cargas elétricas no volume, obtemos

$$\rho(z) = -2nq \sinh\psi(z). \quad (2.39)$$

O sistema conserva o número de íons, portanto

$$n_0d = \int_{-d/2}^{d/2} n_+(z)dz. \quad (2.40)$$

A equação de Poisson-Boltzmann e a Eq (2.39) dão origem à expressão que determina o potencial ao longo da amostra:

$$\frac{d^2\psi(z)}{dz^2} = \frac{1}{\lambda^2} \sinh\psi(z), \quad (2.41)$$

com as condições de contorno

$$\psi(\pm d/2) = \pm u = \pm \frac{1}{2} \frac{qU}{k_B T} = \frac{1}{2} \frac{U}{V_T}. \quad (2.42)$$

Nesse caso,  $\lambda$  depende do potencial aplicado e pode ser escrito em termos do usual comprimento de Debye [52],  $\lambda_0^2 = \epsilon k_B T / (2q^2 n_0)$ , da seguinte maneira:

$$\lambda^2 = \frac{\epsilon k_B T}{2q^2 n} = \frac{n_0}{n} \lambda_0^2. \quad (2.43)$$

Se multiplicarmos ambos os lados da Eq (2.41) por  $d\psi/dz$ , após uma primeira integração, encontramos

$$\frac{d\psi}{dz} = \frac{\sqrt{2}}{\lambda} \sqrt{\cosh \psi(z) + k}, \quad (2.44)$$

sendo  $k$  uma constante de integração. Com o auxílio das Eqs. (2.42) e (2.43) reescrevemos as Eqs. (2.40) e (2.44), respectivamente, nas formas

$$J(k, u) = \int_{-u}^u \frac{\exp(-\psi(z))}{\sqrt{\cosh \psi(z) + k}} d\psi = \sqrt{2} \frac{d\lambda}{\lambda_0^2} \quad (2.45)$$

e

$$I(k, u) = \int_{-u}^u \frac{1}{\sqrt{\cosh \psi(z) + k}} d\psi = \sqrt{2} \frac{d}{\lambda}. \quad (2.46)$$

Das Eqs. (2.46) e (2.45) obtemos

$$I(k, u)J(k, u) = 2 \left( \frac{d}{\lambda_0} \right)^2, \quad (2.47)$$

que, quando resolvida numericamente, determina  $k = k(U)$ . Assim, é possível encontrar o comprimento de Debye efetivo que depende do potencial aplicado na amostra

$$\lambda = \sqrt{2} \frac{d}{I(k, u)}. \quad (2.48)$$

O comprimento de Debye indica a largura da região onde os efeitos na superfície, provocados pelo potencial elétrico aplicado, são significativos; dentro desta região de Debye, a amostra é sensível a campos aplicados e fora dela existe uma região blindada. Esse efeito é verificado na Fig. 2.12, onde mostramos o campo elétrico no centro da amostra em função do potencial aplicado para três valores de  $\lambda_0$ . Nos casos  $\lambda_0 = 0, 36 \mu m$  e  $\lambda_0 = 0, 1 \mu m$ , observamos que no regime de baixa voltagem o centro da amostra não sente o campo aplicado; porém, conforme o potencial atinge o valor necessário para superar a blindagem, o meio da célula começa a responder eletricamente. Por outro lado, quando  $\lambda_0$  é muito grande (blindagem pequena) o campo aplicado é sentido com a mesma intensidade ao longo da amostra.

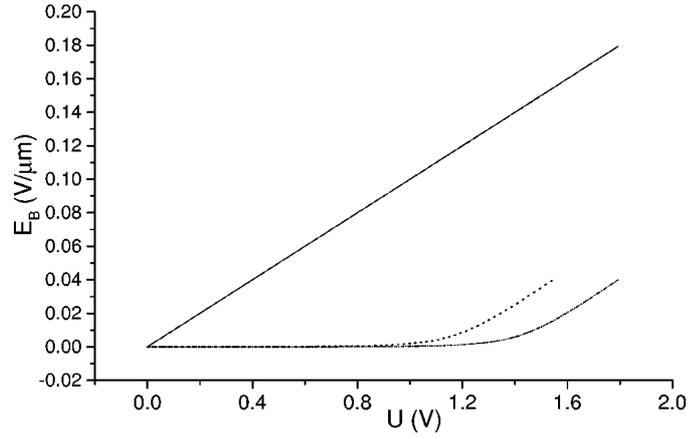


Figura 2.12: Campo elétrico no centro da amostra  $E_B = E(0)$  em função do potencial aplicado  $U$  para três valores diferentes de  $\lambda_0$ :  $\lambda_0 \rightarrow \infty$  (sólido),  $\lambda_0 = 0.36\mu\text{m}$  (ponto) e  $\lambda_0 = 0.1\mu\text{m}$  (traço-ponto). As curvas foram realizadas para uma amostra de espessura  $d = 10\mu\text{m}$  [50].

Agora, olhemos para os perfis da constante  $k$  de integração e do comprimento de Debye efetivo  $\lambda$ , ambos calculados para parâmetros típicos em amostras de cristais líquidos ( $\lambda_0 = 0,36\mu\text{m}$  e  $d = 10\mu\text{m}$ ) [25, 53]. O comportamento da constante de integração  $k = k(U)$  mostrado na Fig. 2.13 está condizente com o que se espera, pois o centro da amostra não tem uma resposta elétrica significativa para potenciais pequenos, isto é, a expressão (2.44) com  $k \rightarrow -1$  resulta em  $(d\psi/dz)_0 \approx 0$ .

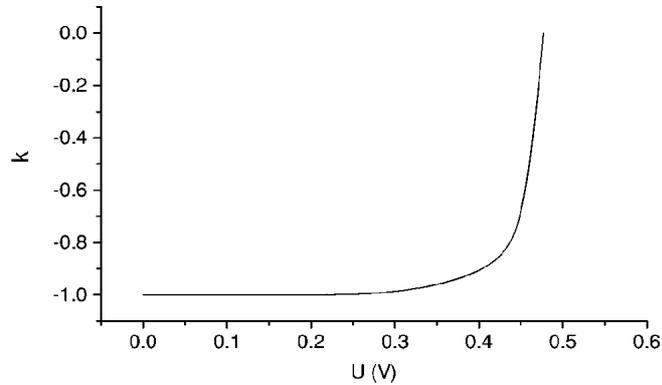


Figura 2.13: Constante de integração  $k$  em função do potencial aplicado  $U$  para uma amostra de espessura  $d = 10\mu\text{m}$  e  $\lambda_0 = 0.36\mu\text{m}$  [50].

Na Fig. 2.14 temos o perfil de  $\lambda$  em função do potencial aplicado. No regime de baixa voltagem esperamos que o líquido se comporte como um condutor de tal forma que os íons se movimentem até que o campo interno atinga o valor nulo e exista uma blindagem completa no meio. No regime de alta voltagem, obtemos  $\lambda \rightarrow \infty$ , que caracteriza um meio dielétrico onde todos os íons estão localizados na parede. Por último, o perfil do potencial  $V = V(z)$  é mostrado na Fig. 2.15 para três potencias aplicados. Notemos que às curvas tendem a uma forma linear com o aumento de  $U$  e que obedecem as condições de contorno, ou seja, o campo

elétrico é intenso nas superfícies e chega a assumir o valor nulo em  $z = 0$  na presença de baixo potencial aplicado.

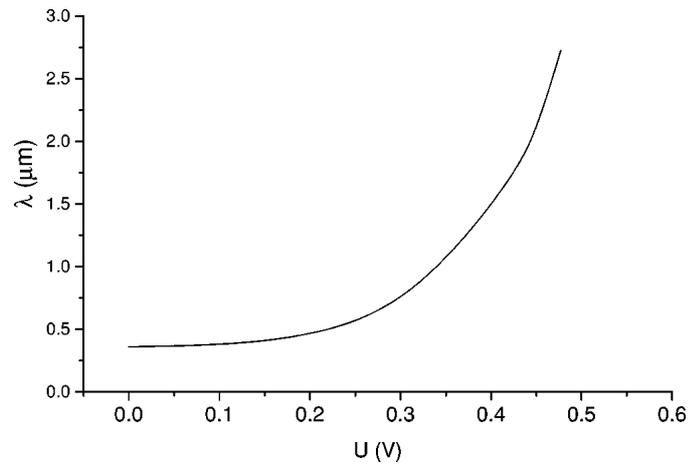


Figura 2.14: Comprimento de Debye efetivo  $\lambda$  em função do potencial aplicado  $U$ . Na ausência do campo  $\lambda = \lambda_0$  [50]. Os outros parâmetros são os mesmos usados na Fig. 2.13

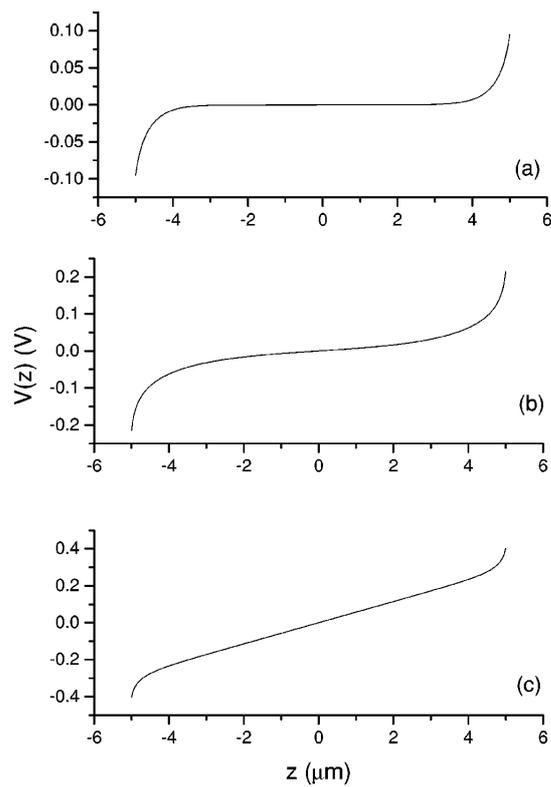


Figura 2.15: Potencial  $V(z)$  ao longo da amostra submetida à três potenciais  $U$  diferentes: (a)  $U = 0.2$  V, (b)  $U = 0.4$  V e (c)  $U = 0.8$  V [50]. Os outros parâmetros são os mesmos usados na Fig. 2.13

## 2.2.2 Fermi-Dirac

Os efeitos do campo externo na resposta elétrica do sistema em questão também podem ser verificados no contexto da estatística de FD. Inicialmente, na ausência do campo externo, existem  $n_+ = n_- = N$  íons, por unidade de volume. Ao aplicarmos a diferença de potencial  $U$ , o potencial elétrico nas superfícies fica  $V(\pm d/2) = \pm U/2$  e a distribuição de FD impõe uma outra forma para a densidade de íons positivos e negativos, Eq. (A.36). Assim

$$n_{\pm}(z) = \frac{N_B}{1 + \exp(\pm\psi(z))}, \quad (2.49)$$

sendo  $N_B$  a densidade de sítios no volume e  $\psi(z)$  a conhecida energia eletrostática. A densidade de cargas no sistema e a Eq. (2.49) levam a

$$\rho = -qN_B \tanh\left(\frac{\psi(z)}{2}\right). \quad (2.50)$$

Assim, com o cálculo

$$\int_{-d/2}^{d/2} \rho dz = -qN_B \int_{-d/2}^{d/2} \tanh\left(\frac{\psi(z)}{2}\right) dz = 0, \quad (2.51)$$

demonstramos a neutralidade global do sistema

$$Nd = \int_{-d/2}^{d/2} n_+(z) dz. \quad (2.52)$$

A distribuição de cargas e o potencial elétrico estão conectados pela equação de Poisson, a qual, usando  $\psi(z)$  definida na Eq. (1.14) e a Eq. (2.50), pode ser escrita como

$$\frac{d^2\psi(z)}{dz^2} = \frac{1}{\lambda^2} \tanh\left(\frac{\psi(z)}{2}\right), \quad (2.53)$$

sendo

$$\lambda^2 = 2\lambda_0^2 \frac{N}{N_B},$$

onde o parâmetro intrínseco  $\lambda_0$  é o comprimento de Debye usual mostrado na seção 1.2 com  $N$  no lugar de  $n_0$ . Em geral, um sistema diluído possui  $N < N_B$  com  $N_B$  da ordem de grandeza estimada pelos valores típicos  $\lambda_0 \approx 1 \mu\text{m}$ ,  $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$  (íons monovalentes),  $\epsilon \approx \epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ , e  $k_B T \approx 4 \times 10^{-21} \text{ J}$ , resultando em  $N \approx 7 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ . Pela Eq. (2.53), encontramos

$$\frac{d\psi}{dz} = \frac{2}{\lambda} \sqrt{\ln[\cosh(\psi(z)/2)] + k}, \quad (2.54)$$

sendo  $k$  a constante de integração que satisfaz as condições de contorno:

$$\psi(\pm d/2) = \pm u = \pm \frac{1}{2} \frac{U}{V_T}, \quad (2.55)$$

A equação anterior permite reescrever as Eqs.(2.52) e (2.54), respectivamente, na forma

$$J(k, u) = \int_{-u}^u \frac{d\psi}{[1 + \exp(\psi(z))] \sqrt{\ln[\cosh(\psi(z)/2)] + k}} = \frac{N}{N_B} \frac{2d}{\lambda} \quad (2.56)$$

e

$$I(k, u) = \int_{-u}^u \frac{d\psi}{\sqrt{\ln[\cosh(\psi(z)/2)] + k}} = \frac{2d}{\lambda}. \quad (2.57)$$

Assim, das Eqs. (2.57) e (2.56), obtemos

$$I(k, u) J(k, u) = 2 \left( \frac{d}{\lambda_0} \right)^2. \quad (2.58)$$

Quando fixamos os valores de  $d$  e  $\lambda_0$ , o cálculo numérico da Eq. (2.58) resulta na constante de integração em função do potencial aplicado. Assim, com o auxílio das Eqs. (2.54), (2.57) e (2.56), facilmente encontramos o comprimento efetivo  $\lambda = \lambda(U)$  e a energia eletrostática,  $\psi(z)$ . Estas equações constituem um modelo simples e completo para investigar o efeito do campo elétrico externo em uma amostra líquido-cristalina perante as exigências da distribuição de FD. Na Fig. 2.16 mostramos o perfil da energia eletrostática para um valor típico de  $\lambda_0$ , consistente com a hipótese de que  $N < N_B$ .

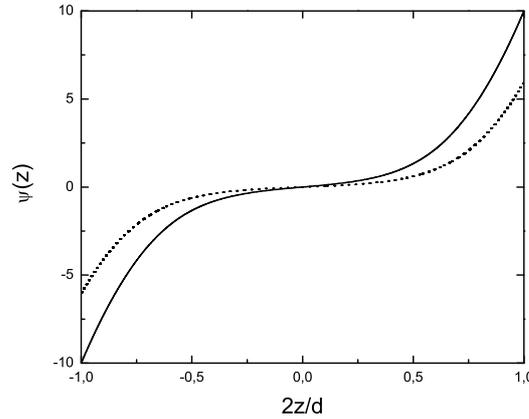


Figura 2.16: Potencial elétrico em função de  $2z/d$  :  $u = 10$  (curva sólida) e  $u = 6$  (curva tracejada). As curvas foram feitas para  $d = 10 \mu m$  e  $\lambda_0 = 0.7 \mu m$ .

O perfil do campo elétrico ao longo da amostra,  $E(z) = -V_T d\psi/dz$ , é mostrado na Fig. 2.17 para dois valores diferentes de  $u$ . A densidade de íons positivos e negativos é exibida na Fig. 2.18 em função de  $z$ . Como esperado, os íons preferem as regiões próximas à parede de

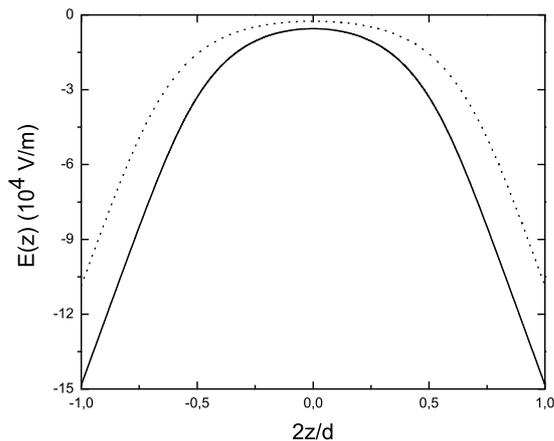


Figura 2.17: Dependência espacial do campo elétrico dentro da amostra para dois valores diferentes de potencial:  $u = 10$  (curva sólida) e  $u = 6$  (curva pontilhada). Os outros parâmetros são os mesmos da Fig. 2.16.

carga oposta. O acúmulo de cargas na superfície cresce com o aumento do potencial  $u$  e atinge a saturação quando o potencial aplicado é suficientemente grande. Conforme a Ref. [9], esta saturação é mais pronunciada para a estatística de FD do que para o caso “clássico”, descrito pela estatística de MB. Entendemos a saturação mais pronunciada como uma consequência direta do princípio de exclusão; a rápida saturação nas superfícies ocorre pois os sítios acessíveis nas paredes suportam somente uma partícula. Portanto, a presente abordagem pode ser mais adequada quando consideramos um sistema densamente empacotado Ref. [9].

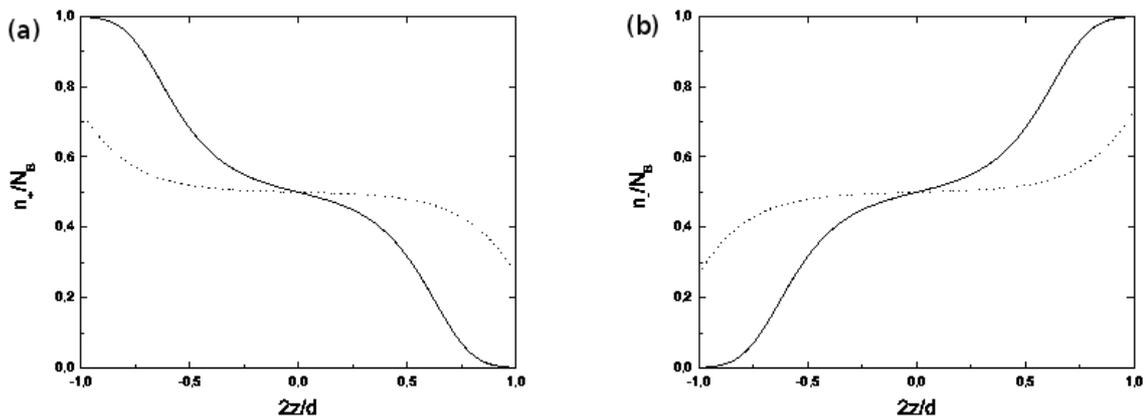


Figura 2.18: Densidade de íons (a) positivos e (b) negativos em função de  $2z/d$ :  $u = 10$  (curva sólida) e  $u = 6$  (curva pontilhada). Os outros parâmetros são os mesmos usados na Fig. 2.16.

## 2.3 Capacitância da dupla camada de Debye

Sabemos, das seções anteriores, que tanto o campo aplicado quanto a adsorção seletiva induzem no sistema um campo elétrico interno devido à redistribuição de partículas no meio. Diante disso, a investigação da capacitância diferencial da dupla camada, formada por íons dispostos nas paredes das placas e em camadas adjacentes a cada superfície, tem um papel importante no estudo da resposta elétrica do sistema.

### 2.3.1 Efeito do campo aplicado na capacitância

Para obter a capacitância diferencial da dupla camada, definida na Eq. (1.23), é necessário calcular a densidade de cargas na superfície, dada pela relação

$$\sigma = \epsilon E(z = -d/2),$$

a qual, usando a Eq. (2.31), pode ser escrita como

$$\sigma = -\epsilon \frac{k_B T}{q} \left( \frac{d\psi}{dz} \right)_{-d/2}.$$

A expressão anterior, combinada com a Eq. (2.54), fornece a capacitância diferencial da dupla camada:

$$C = C_0 \frac{d}{dU} \left[ 2 \sqrt{\ln [\cosh (\psi(z)/2)] + k} \right]_{z=-d/2}, \quad (2.59)$$

tal que,  $C_0 = \epsilon/\lambda$  é capacitância de um capacitor de placas paralelas separadas pela distância da ordem do comprimento de Debye.

A razão  $C/C_0$  em função da diferença de potencial  $u$  na Fig. 2.19 foi obtida numericamente para uma amostra de espessura  $d$ . A curva de comportamento tipo “sino” apresenta similaridade com um outro modelo que discute os efeitos do tamanho dos íons sobre as propriedades da dupla camada difusa em soluções concentradas de líquidos iônicos em amostras semi-infinitas. Segundo o trabalho, a dependência da capacitância com o potencial é governada por um único parâmetro, chamado  $\gamma$ , que é a razão da densidade de íons no volume e a densidade máxima de íons possível na dupla camada (ver Fig. 2, da Ref. [11] para  $\gamma = 1$ ).

No regime de baixa voltagem, não existe um grande acúmulo de cargas na superfície do eletrodo; assim, a espessura da dupla camada de Debye é relativamente pequena e, conseqüentemente, a capacitância é alta. De fato, a capacitância é máxima quando o potencial aplicado é nulo. Num líquido iônico, a capacitância pode ser determinada pelo balanço não trivial entre a espessura de cada camada e a polarização. Uma capacitância alta pode ser um resultado de camadas finas e (ou) uma grande polarização interfacial [19]. Por outro lado, no regime de voltagem alta, mais cargas querem ocupar os sítios nas superfícies. No entanto,

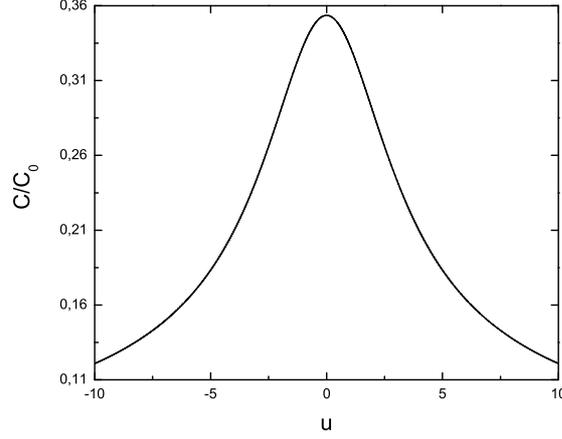


Figura 2.19: Capacitância da dupla camada  $C/C_0$  em função de  $u$ . Os outros parâmetros são os mesmos usados na Fig. 2.16.

segundo o princípio de exclusão, cada sítio suporta somente uma partícula e, assim, os íons precisam ocupar camadas adjacentes às placas o que faz com que a espessura da camada de Debye aumente [11]. Portanto, a capacitância diminui para  $|u| \gg 1$ , como mostra na Fig. 2.19.

### 2.3.2 Papel da adsorção na capacitância da dupla camada

A capacitância diferencial específica da dupla camada na ausência de campos externos precisa ser redefinida como:

$$C = \frac{d\sigma}{dv_D}, \quad (2.60)$$

sendo  $\sigma$  a densidade superficial de cargas produzida pelo fenômeno da adsorção e  $v_D = \psi_S - \psi_0$  a diferença de potencial entre o volume de eletrólitos e a superfície do eletrodo. Por meio da relação  $E(z = -d/2) = \sigma/\epsilon$ , podemos escrever

$$C = C_0 L_B \frac{d}{dv_D} \left[ -\frac{d\psi}{dz} \right]_{z=-d/2}, \quad (2.61)$$

sendo  $C_0 = \epsilon/L_B$ . No limite de baixa voltagem, usando a Eq. (2.30) e reescrevendo a Eq. (2.35) como

$$\psi_0 = \frac{v_D}{\cosh(\alpha d_B) - 1},$$

facilmente obtemos:

$$C = C_0 \alpha \coth\left(\frac{\alpha d_B}{2}\right) = C_0 \alpha \sqrt{\frac{\psi_S + \psi_0}{\psi_S - \psi_0}}. \quad (2.62)$$

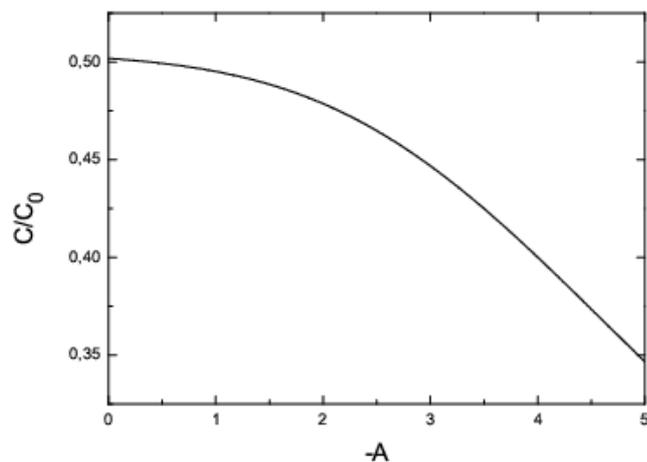


Figura 2.20: Capacitância da dupla camada  $C/C_0$  em função da energia de adsorção para  $r_B = N/N_B = 1/2$ . Os outros parâmetros são  $r_S = 2$ ,  $d_B = 10$ , e  $d_S = 100$ .

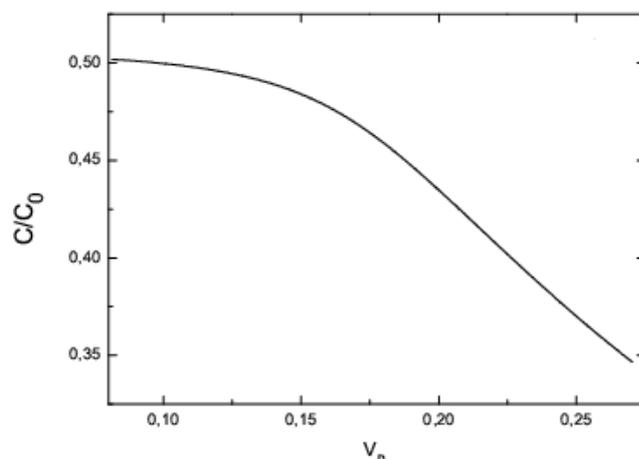


Figura 2.21: Capacitância da dupla camada  $C/C_0$  em função de  $v_D = \psi_S - \psi_0$  para  $r_B = N/N_B = 1/2$  e  $A$  variando no range da Fig. 2.20. Os outros parâmetros são  $r_S = 2$ ,  $d_B = 10$ , e  $d_S = 100$ .

O comportamento da capacitância  $C/C_0$  é mostrado na Fig. 2.20 em função da energia de adsorção  $A$ . Se  $\psi_S$  e  $\psi_0$  crescem com  $|A|$ , a diferença  $\psi_S - \psi_0$  também cresce, como vimos na Fig. 2.7. Essa conclusão pode dar margem a ideia de que a capacitância  $C$  cresce com  $|A|$  mas na verdade,  $C$  tende a diminuir por causa da forte diminuição do potencial químico (Fig. 2.9), já que  $|\mu| \gg 1$ ,  $\alpha \approx e^{-|\mu|/2} \rightarrow 0$ .

A Fig. 2.21 mostra a quantidade  $C/C_0$  em função da diferença de potencial entre o volume e a superfície  $v_D = \psi_S - \psi_0$ . A curva decrescente concorda com o comportamento crescente

da diferença  $\psi_S - \psi_0$ , evidente na Eq. (2.62).

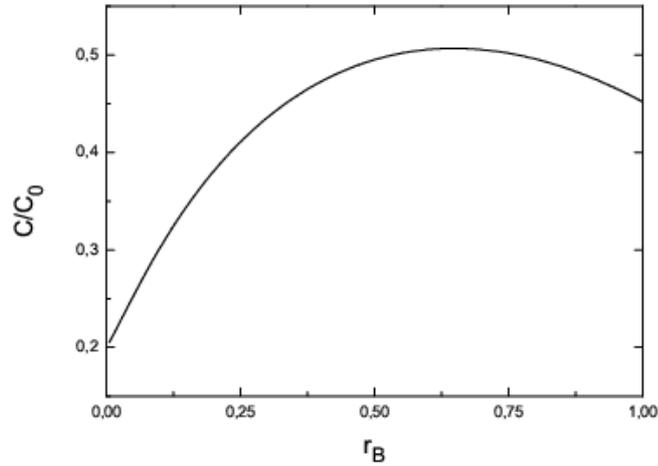


Figura 2.22: Capacitância da dupla camada  $C/C_0$  em função de  $r_B = N/N_B$  para  $A = -1,0$ . Os outros parâmetros são os mesmos usados na Fig. 2.20.

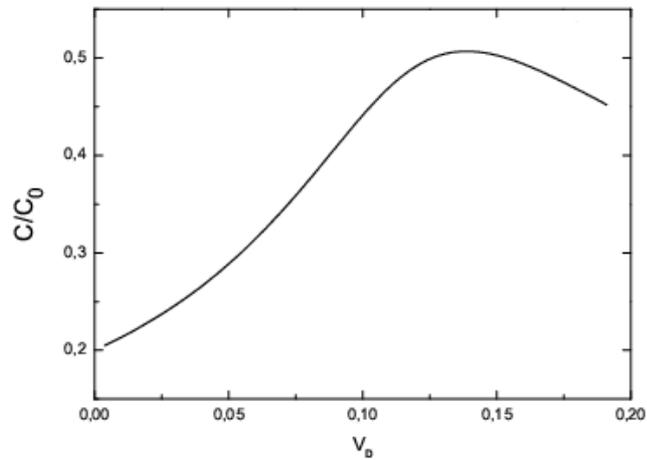


Figura 2.23: Capacitância da dupla camada  $C/C_0$  em função de  $v_D = \psi_S - \psi_0$  para  $A = -1,0$  e  $r_B$  variando no range da Fig. 2.22. Os outros parâmetros são os mesmos usados na Fig. 2.20.

A capacitância na Fig. 2.22 foi construída para o caso em que a energia de adsorção é fixa e o número de íons no volume varia. A curva cresce, como mostra a Fig. 2.22, até atingir um valor máximo que corresponde ao valor mínimo do potencial  $\psi_0$ , exibido na Fig. 2.8. Este resultado tem uma certa similaridade com o máximo da capacitância encontrado no ponto de carga zero em uma interface metal-líquido iônico [54]. Além disso, se o potencial químico cresce (Fig. 2.10) até um valor limite, de tal forma que  $\mu \rightarrow 0$  ( $\alpha \rightarrow 1$ ), e  $\psi_0$  cresce com

$r_B$  (ver Fig. 2.8), em um dado momento a capacitância começa a decrescer. Isso explica o comportamento não-monotônico da capacitância da dupla camada exibida na Fig. 2.22.

Na Fig. 2.23 mostramos  $C/C_0$  em função da diferença de potencial entre o volume e a superfície  $v_D = \psi_S - \psi_0$  para um valor de  $A$  fixo e  $r_B$  variando. Para valores pequenos de  $v_D$ , os efeitos da estatística de FD não são observados pois estamos no regime de baixa adsorção, ou seja, em um sistema muito diluído. Por essa razão, inicialmente a capacitância apresenta um comportamento “clássico” semelhante à curva da capacitância de Gouy-Chapman, que possui um mínimo no ponto onde a diferença de potencial é nula [15]. A densidade superficial de partículas adsorvidas aumenta com a diferença de potencial e, por isso, praticamente todas as partículas próximas ao eletrodo podem ser adsorvidas. Assim, a espessura da dupla camada diminui e a capacitância atinge um máximo. No entanto, o potencial continua crescendo e as partículas atraídas pelos eletrodos adsorvedores não encontram mais espaço nas superfícies por causa da saturação. Portanto, as cargas acumuladas precisam ocupar camadas adjacentes na frente dos eletrodos, como foi discutido na Sec. 2.3.1. Nesse caso, a espessura da dupla camada começa a crescer novamente, e a capacitância decresce, como verificado na Fig. 2.23.

Ao contrário da parábola encontrada na teoria clássica de Gouy e Chapman, a capacitância diferencial em função do potencial aplicado pode ter um máximo no ponto de carga zero. Assim como, a capacitância em função da diferença de potencial, devido ao fenômeno de adsorção, apresenta o comportamento camelo (dois máximos), quando consideramos também a região de potencial negativo. Portanto, a teoria de Fermi-Dirac apresentada no presente capítulo é adequada para descrever os comportamentos típicos da capacitância diferencial da dupla camada em células eletrolíticas finitas.

## Capítulo 3

# Efeitos dos íons em cristais líquidos nemáticos

No capítulo anterior, abordamos as influências do fenômeno de adsorção e de voltagens aplicadas em líquidos isotrópicos. No entanto, em uma primeira aproximação, as equações que governam esses sistemas também podem descrever líquidos anisotrópicos, tais como o CLN. No presente capítulo, mostraremos os efeitos da adsorção seletiva de íons na contribuição dielétrica da energia de ancoramento de um CLN a partir do modelo clássico utilizado na subseção 2.1.1. Seguindo essa linha de investigação, calcularemos, no âmbito da teoria de FD, expressões analíticas para as energias de ancoramento dos formalismos propostos nas subseções: adsorção seletiva de íons no regime de baixo potencial 2.1.2 e tensão aplicada em eletrodos bloqueantes 2.2.2. Antes disso, discutiremos, na seção 3.1, as principais características dos cristais líquidos e apresentaremos a densidade de energia elástica do sistema, o acoplamento de campos externos com as propriedades anisotrópicas do meio e a energia de ancoramento de sistemas líquido cristalinos.

### 3.1 Introdução

As primeiras observações em cristais líquidos foram feitas em 1888 pelo austríaco Friedrich Reinitzer. O comportamento peculiar do material motivou vários estudiosos na caminhada rumo aos esclarecimentos das propriedades e aplicações nessa área. O nome cristal líquido foi empregado inicialmente pelo cristalógrafo alemão Otto Lehmann e, desde então, esse termo é aplicado ao estado da matéria intermediário entre o sólido e o líquido. As moléculas dos cristais líquidos, diferentemente dos líquidos comuns, dispõem-se de forma ordenada, como no estado sólido, mas essa ordem molecular não é tão perfeita quanto aquela encontrada nos sólidos cristalinos [55]. Os cristais líquidos também apresentam anisotropia (suas propriedades variam com a direção) como os sólidos. A principal propriedade que os cristais líquidos

dividem com os líquidos comuns, e que os diferencia dos sólidos, é a capacidade de fluir.

Os cristais líquidos são divididos em duas grandes categorias: os termotrópicos e os liotrópicos. Os termotrópicos são formados por substâncias orgânicas compostas por moléculas anisométricas e geralmente são os mais usados em mostradores, relógios digitais, televisores e entre outros. Os liotrópicos são constituídos de compostos anfífilos e solvente. Essa categoria é mais utilizada nas áreas biológicas, biomédicas, nanotecnológicas e, ao contrário dos termotrópicos, não é adequada para a fabricação de *displays* pois exibe baixa anisotropia, dielétrica e diamagnética, e pouca birrefringência [55]. O cristal líquido possui três mesofases distintas: nemática, colestérica e esmética.

Aqui, abordaremos somente os nemáticos pois são caracterizados pela ordem orientacional de longo alcance e ordem posicional de curto alcance. As moléculas nemáticas têm a forma de bastões rígidos orientados paralelamente aos vizinhos mais próximos em uma direção preferencial descrita por  $\mathbf{n}$ . Diferentemente da fase nemática, as moléculas na mesofase colestérica estão dispostas em camadas que seguem uma estrutura helicoidal, semelhante a um nemático girando em torno do eixo normal ao diretor, e as da mesofase esmética apresentam ordenamento translacional em camadas periódicas com ordem orientacional bem definida no interior de cada camada. As propriedades físicas dos nemáticos dependem da distribuição espacial representada pelo diretor  $\mathbf{n}$  e, muitas vezes, são comprometidas por variações na energia livre. Algumas dessas variações serão discutidas mais adiante.

## Parâmetro de ordem

No processo de caracterização do alinhamento molecular é conveniente introduzir um parâmetro de ordem que indique em qual fase o sistema pode ser encontrado, tal que seja nulo na fase isotrópica e não-nulo na fase nemática. Vamos começar com a análise do parâmetro de ordem escalar e depois partiremos para uma descrição do ponto de vista macroscópico.

Ilustramos na Fig. 3.1 a forma da molécula e sua relação com o vetor diretor, onde  $\mathbf{a}$  é o vetor que representa o eixo longo de uma única molécula de cristal líquido e  $\mathbf{n}$  é o vetor que representa a direção média de orientação das moléculas [10]. Na ausência de campos elétricos ou magnéticos, verificamos que  $\langle \mathbf{n} \cdot \mathbf{a} \rangle$  é nulo. No entanto, fazendo a medida da dispersão de  $\mathbf{a}$  em torno de  $\mathbf{n}$ , encontramos a quantidade

$$\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2 \rangle = \langle (\cos \theta)^2 \rangle, \quad (3.1)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{n}$ . Como a orientação de  $\mathbf{a}$  pode ser em todas as direções, tomemos a média do  $(\cos \theta)^2$  em todo o ângulo sólido para calcular o quanto as moléculas desviam da direção de orientação média,

$$\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2 \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\cos \theta)^2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi = \frac{1}{3},$$

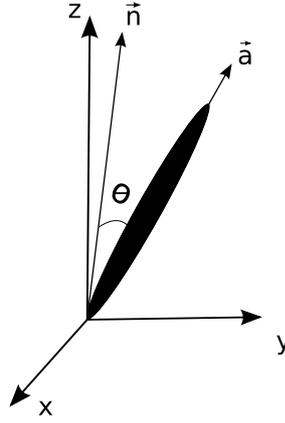


Figura 3.1: Ilustração dos vetores  $\mathbf{n}$  e  $\mathbf{a}$  [56].

com isso, podemos definir um parâmetro de ordem microscópico, dado pela expressão:

$$S = \frac{3}{2} \left[ \langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2 \rangle - \frac{1}{3} \right]. \quad (3.2)$$

O parâmetro de ordem microscópico assume essa forma para que  $S$  na fase nemática seja  $S = 1$  e na isotrópica  $S = 0$ .

O fato da fase nemática ser menos simétrica do que a fase isotrópica permite a construção de um parâmetro de ordem macroscópico,  $Q$ , que está relacionado com a suscetibilidade magnética ou com a suscetibilidade dielétrica do meio [57]. Como as moléculas são anisotrópicas, as quantidades físicas que representam a fase assumem valores diferentes dependendo da direção em que cada medida é realizada. Por isso,  $Q$  é uma quantidade anisotrópica e assume o valor nulo na fase mais simétrica e não nulo na fase menos simétrica. Com o intuito de construir um parâmetro macroscópico, com essas características, imaginemos um campo magnético,  $H$ , conectado com o momento proveniente do diamagnetismo molecular, por meio da equação:

$$M_i = \sum_j \chi_{ij} H_j, \quad \text{com } i, j = x, y, z, \quad (3.3)$$

sendo que  $\chi_{ij}$  são os elementos do tensor suscetibilidade. Na equação anterior, é possível empregar o campo elétrico no lugar do campo magnético. Nesse caso, a suscetibilidade, que antes era a diamagnética, se torna dielétrica. Como a fase nemática é uniaxial, o tensor pode ser escrito na forma diagonal

$$\begin{pmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{pmatrix},$$

onde  $\chi_{\perp}$  e  $\chi_{\parallel}$  se referem, respectivamente, às direções perpendicular e paralela ao diretor  $\mathbf{n}$ .

Na fase mais simétrica, o tensor se comporta isotropicamente,  $\chi_{\perp} = \chi_{\parallel} \neq 0$ , ou melhor

$$\chi_{ij} = \chi \delta_{ij}. \quad (3.4)$$

O parâmetro,  $\chi$ , da fase isotrópica, ainda não está de acordo com o que precisamos. Como podemos ver na expressão abaixo,

$$\chi = \frac{1}{3}(2\chi_{\perp} + \chi_{\parallel}) = \frac{1}{3} \sum_k \chi_{kk}, \quad (3.5)$$

o parâmetro não assume o valor nulo. Para resolver essa questão, introduzimos o parâmetro de ordem que é nulo na fase isotrópica e diferente de zero na fase nemática, subtraindo, de Eq. (3.5), a parte isotrópica:

$$Q_{ij} = Q_0 \left( \chi_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \sum_k \chi_{kk} \right), \quad (3.6)$$

onde  $Q_0$  é uma normalização que pode ser tomada como o inverso da máxima anisotropia observada para um meio nemático perfeitamente alinhado. Notemos que o elemento  $Q_{11}$  do tensor tem a forma

$$Q_{11} = Q_0 \left[ \chi_{\perp} - \frac{1}{3}(\chi_{\perp} + \chi_{\perp} + \chi_{\parallel}) \right] = -\frac{1}{3} Q_0 \Delta\chi, \quad (3.7)$$

sendo  $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ , e da mesma maneira, podemos encontrar  $Q_{22} = -\frac{1}{3} Q_0 \Delta\chi$  e  $Q_{33} = \frac{2}{3} Q_0 \Delta\chi$ . Então, de fato, ficamos com

$$Q \doteq \frac{2}{3} Q_0 \Delta\chi \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

que agora pode atingir o valor nulo quando  $\chi_{\parallel} = \chi_{\perp}$ . Certamente deve existir uma conexão entre  $S$  e  $Q$  que leva em conta a anisotropia diamagnética, possibilitando a seguinte relação [58]

$$\Delta\chi \propto S. \quad (3.8)$$

Assim, é possível escrever o parâmetro de ordem macroscópico de outra maneira, em termos do diretor,  $\mathbf{n}$ , e do parâmetro de ordem microscópico, como

$$Q_{ij} = \frac{3}{2} S \left( n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right). \quad (3.9)$$

A Eq. (3.9) é a definição de um parâmetro de ordem de simetria quadrupolar que contém todos os elementos de simetria da fase nemática [10].

### 3.1.1 Energia elástica

No meio nemático, as moléculas tendem a se alinhar umas com as outras, fazendo com que o sistema fique o mais ordenado possível. O trabalho necessário para torcer uma molécula é chamado de energia livre de Frank e está relacionado com as interações molécula-molécula intrínsecas do CLN. A energia elástica do sistema, assim como a mola do oscilador harmônico, sempre procura a posição inicial de mínima energia. Se o diretor  $\mathbf{n}$  independe da posição, significa que a fase nemática não possui distorções e a densidade de energia elástica está minimizada. A energia que reflete essa situação é identificada pela quantidade  $f_0$ . No caso em que o campo vetorial variar de uma região para outra,  $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r})$ , temos distorção no meio e a densidade de energia elástica pode ser representada por  $f$ . Então, suas primeiras derivadas espaciais,  $n_{i,j} = \partial n_i / \partial x_j$ , são diferentes de zero. Admitimos que as primeiras derivadas de  $\mathbf{n}$  são suficientes para descrever o estado de distorção, portanto,

$$f = f(n_{i,j}), \quad (3.10)$$

sendo  $n_{i,j}$  o tensor de deformação. Considerando que as variações do diretor  $\mathbf{n}$  são suaves e pequenas, ou seja, as primeiras derivadas de  $\mathbf{n}$  são quantidades pequenas, podemos desenvolver  $f$  em séries de potências de  $n_{i,j}$ . Da Eq. (3.10), temos

$$f = f_0 + \left( \frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 n_{i,j} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0 n_{i,j} n_{k,l} + \mathcal{O}(n_{i,j} n_{k,l} n_{p,q}). \quad (3.11)$$

Definindo os tensores  $L_{ij}$  e  $K_{ijkl} = K_{klij}$  como

$$L_{ij} = \left( \frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 \quad e \quad K_{ijkl} = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0, \quad (3.12)$$

sendo que os subscritos 0 indicam que as derivadas são calculadas em relação ao estado não distorcido, temos

$$f = f_0 + L_{i,j} n_{i,j} + \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} \geq f_0. \quad (3.13)$$

Nas expressões acima usamos a convenção de soma proposta por Einstein, a qual omite o símbolo de somatória e derivada parcial quando num mesmo termo encontramos índices repetidos.

Os tensores  $L_{ij}$  e  $K_{ijkl}$  podem ser decompostos em termos da delta de Kronecker,  $\delta_{ij}$ , do tensor antisimétrico,  $\epsilon_{ijk}$ , e dos produtos das componentes do vetor diretor [59]. Como no cristal líquido  $\mathbf{n}$  e  $-\mathbf{n}$  representam estados equivalentes, cada termo da Eq. (3.13) deve ser par em  $\mathbf{n}$ . Por causa dessa restrição, alguns termos dos tensores são eliminados. Não mostraremos todos os passos que levam à densidade de energia elástica; no entanto, uma abordagem mais detalhada pode ser encontrada nas Refs. [56, 60, 61]. Aqui, vamos nos concentrar somente na

forma da energia que, após algumas considerações, pode ser escrita como [10]

$$f = f_0 - L(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}) + f_{\text{Frank}}, \quad (3.14)$$

onde

$$\begin{aligned} f_{\text{Frank}} &= \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \\ &- (K_{22} + K_{24})\nabla \cdot (\mathbf{n}\nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}). \end{aligned} \quad (3.15)$$

Na Eq. (3.15), o teorema de Gauss garante que o último termo fornece apenas contribuições de superfícies, dessa forma, a conhecida densidade de energia livre de Frank [62] depende somente de três constantes positivas. Em analogia com a constante de mola da lei de Hooke, as constantes são chamadas de constantes elásticas e são identificadas de acordo com as formas de deformações. No caso,  $K_{11}$  é chamada de *splay*, que indica divergência,  $K_{22}$  é *twist*, de torção, e  $K_{33}$  é *Bend*, de flexão. O termo envolvendo  $L$ , na equação (3.14), é diferente de zero somente na fase colestérica, por causa da presença de deformações espontâneas, e será eliminado da energia visto que estamos considerando o cristal líquido na fase nemática. Finalmente, a densidade de energia elástica pode ser expressa por:

$$f = f_0 + \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2. \quad (3.16)$$

Em algumas situações, podemos tratar o sistema como elasticamente isotrópico, que consiste em considerar  $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$ . Essa abordagem é conhecida como aproximação de constante única [63], dada por

$$f = f_0 + \frac{1}{2}K \left[ (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \right], \quad (3.17)$$

ou, usando a identidade

$$(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 = (\nabla \times \mathbf{n})^2,$$

chegamos na forma aproximada para a densidade de energia do CLN

$$f = f_0 + \frac{1}{2}K \left[ (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\nabla \times \mathbf{n})^2 \right]. \quad (3.18)$$

### 3.1.2 Contribuições na energia livre

Campos externos ou superfícies limitantes podem perturbar a orientação molecular dos nemáticos. Essas interferências contribuem na energia livre, pois existe uma competição entre a ordem orientacional inicial, vinculada com as interações nemático-nemático, e as novas

orientações impostas pelos agentes externos.

### Contribuições flexoelétricas e dielétricas

As moléculas nemáticas sentem campos externos mesmo quando estão eletricamente neutras pois as redistribuições de cargas, no meio ou nas extremidades das moléculas, induzem dipolos elétricos. Essas respostas ocorrem de formas diferentes, as moléculas com redistribuições de cargas nas extremidades são orientadas na direção imposta pelos campos e as com cargas no comprimento do bastão são orientadas perpendicularmente a essa direção. Para amostras grandes, os efeitos de superfície são pequenos e por isso qualquer voltagem aplicada faz as moléculas sentirem uma nova orientação. No entanto, próximo às superfícies, as desordens proporcionadas por campos externos dependem também das energias interfaciais. Para encontrarmos as contribuições flexoelétricas e dielétricas, usaremos procedimentos similares aos que empregamos na subseção 3.1.1. Além da dependência com as primeiras derivadas de  $\mathbf{n}$ , agora, a densidade de energia também deve ser escrita em termos das componentes do campo elétrico  $E$ , tal que

$$f = f(n_{ij}, E_i). \quad (3.19)$$

Com isso, o desenvolvimento de  $f$  até a segunda ordem, fica

$$\begin{aligned} f &= f_0 + \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{ij} n_{kl} - \frac{1}{2} \epsilon_{ij} E_i E_j - e_{ijk} n_{i,j} E_k \\ &= f_0 + f_{\text{Frank}} - \frac{1}{2} \epsilon_{ij} E_i E_j - e_{ijk} n_{i,j} E_k. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Decompondo  $\epsilon_{ij}$  em concordância com as regras gerais utilizadas anteriormente [56, 60, 61], obtemos

$$\epsilon_{ij} = a n_i n_j + b \delta_{ij}, \quad (3.21)$$

onde  $a$  e  $b$  são constantes a serem determinadas. As equações que determinam as constantes são: o traço do objeto

$$\epsilon_{ii} = a + 3b, \quad (3.22)$$

e a Eq. (3.21) multiplicada por  $n_i n_j$  em ambos os lados,

$$n_i n_j \epsilon_{ij} = a + b. \quad (3.23)$$

Se usarmos o sistema de referência onde o diretor  $\mathbf{n}$  está orientado na direção do eixo  $z$  e lembrarmos que o sistema é uniaxial, o tensor  $\epsilon_{ij}$  fica expresso na matriz diagonal:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix}.$$

Observe que,

$$\epsilon_{ii} = 2\epsilon_{\perp} + 2\epsilon_{\parallel} \quad \text{e} \quad n_i n_j \epsilon_{ij} = \epsilon_{\parallel},$$

na segunda expressão foi levado em conta o sistema de referência escolhido, isto é, as componentes do diretor são  $n_1 = n_2 = 0$  e  $n_3 = 1$ . Das equações anteriores, facilmente, obtemos as constantes

$$a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} = \epsilon_a \quad \text{e} \quad b = \epsilon_{\perp}, \quad (3.24)$$

sendo  $\epsilon_a$  a anisotropia dielétrica. Quando voltamos no terceiro termo da Eq. (3.20) e substituímos as constantes, encontramos

$$\frac{1}{2}\epsilon_{ij}E_iE_j = \frac{1}{2}\epsilon_a(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2 + \frac{1}{2}\epsilon_{\perp}E^2, \quad (3.25)$$

que é a energia dielétrica. Na Eq. (3.20) o termo que contém as componentes do tensor flexoelétrico,  $e_{ijk}$ , pode ser reescrito usando a polarização induzida pelas deformações:

$$-P_k E_k, \quad \text{onde} \quad P_k = e_{ijk}n_{i,j}. \quad (3.26)$$

Na polarização, a quantidade  $e_{ijk}$  muitas vezes é decomposta em termos das componentes do vetor diretor e da delta de Kronecker. Como  $n_i n_{i,j} = 0$ , temos

$$P_k = e_3 n_j \delta_{ik} n_{i,j} + e_4 n_k \delta_{ij} n_{i,j}. \quad (3.27)$$

ou, se usarmos

$$n_j \delta_{ik} n_{i,j} = n_j n_{k,j} = -(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})_k \quad \text{e} \quad n_k \delta_{ij} n_{i,j} = n_k n_{i,j} = n_k \nabla \cdot \mathbf{n},$$

escrevemos

$$\mathbf{P} = e_{11} \mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n} - e_{33} \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}, \quad (3.28)$$

onde os coeficientes fenomenológicos são  $e_4 = e_{11}$  e  $e_3 = e_{33}$ . Logo, a energia elástica com as contribuições do campo elétrico aplicado assume a forma (sem os termos que não dependem da orientação do diretor):

$$f = f_0 + \frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l} - \frac{1}{2}\epsilon_a(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2 - \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}. \quad (3.29)$$

As mudanças na ordem orientacional provocam um aumento na polarização da amostra. Esse efeito é conhecido como polarização flexoelétrica e foi proposto primeiramente por Meyer em 1969 [64]. Uma outra contribuição para o efeito flexoelétrico provém do momento de quadrupolo [65]. A simetria quadrupolar do cristal líquido e a não homogeneidade do campo

**E** são as bases que possibilitam a construção de um escalar que representa a densidade de energia elétrica de um meio quadrupolar:

$$f_Q = -q_{ij}E_{i,j} \quad \text{com} \quad E_{i,j} = \frac{\partial E_i}{\partial x_j}, \quad (3.30)$$

em que  $q_{ij}$  é a densidade de quadrupolo proporcional ao parâmetro de ordem macroscópico

$$q_{ij} = -\tilde{e}Q_{ij},$$

sendo  $\tilde{e}$  a densidade de quadrupolo. O parâmetro de ordem macroscópico definido na Eq. (3.9) é dado por

$$Q_{ij} = \frac{3}{2}S[n_i n_j - \frac{1}{3}\delta_{ij}].$$

Substituindo  $q_{ij}$  na expressão (3.30) e considerando que o campo elétrico é paralelo a direção do eixo  $z$ ,  $E = E(z)\hat{\mathbf{k}}$ , a equação de  $f_Q$  assume a forma

$$f_Q = e \left( \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \frac{dE}{dz}, \quad (3.31)$$

em que  $e = (3/2)S\tilde{e}$  é o coeficiente flexoelétrico total [66] e  $\theta = \cos^{-1}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{z})$  é o ângulo formado pelo vetor diretor do nemático e o eixo  $z$ . A densidade de energia  $f_Q$  representa uma contribuição flexoelétrica para a densidade de energia.

### Contribuições de superfície

O ancoramento pode ser definido como um fenômeno de orientação provocado pelas superfícies que confinam a fase nemática. Ou ainda, a energia de ancoramento pode ser definida como o trabalho necessário para rodar o vetor diretor orientado na direção preferencial imposta pelas paredes limitantes. Essa direção é conhecida como direção de ancoramento (ou direção fácil) e, na ausência de torques externos, é a direção de orientação espontânea do vetor diretor nas vizinhanças das superfícies. O ancoramento pode ocorrer de diferentes maneiras. O alinhamento pode ser homeotrópico, quando as moléculas estão perpendiculares às paredes, ou planar, quando o alinhamento é paralelo ao plano da interface. Além disso, existe o caso no qual o diretor possui uma inclinação em relação ao eixo considerado, o ângulo dessa inclinação está entre os outros dois alinhamentos.

Cada tipo de orientação surge de tratamentos adequados nas superfícies. A orientação planar e a inclinada normalmente são obtidas por métodos mecânicos. Por exemplo, as ranhuras provocadas por algodão (ou outro material macio) friccionado nas placas de vidro em contato com um sistema nemático proporcionam uma orientação planar na interface. Por outro lado, o alinhamento homeotrópico é mais comum em métodos químicos tais como deposições de surfactantes sobre substratos.

O efeito no volume depende do nível do ancoramento. Um ancoramento é dito forte quando sua energia é muito maior do que a energia de volume. Nesse caso, a ordem imposta pela superfície percorre o volume afetando o comportamento dos diretores. Se a energia livre tiver contribuições de campos externos, seria preciso uma intensidade de campo infinita para que a orientação das moléculas ancoradas fortemente seja perturbada. No entanto, quando a energia de ancoramento é comparável com a energia de volume, os efeitos no interior da amostra podem afetar o comportamento do diretor ancorado na superfície, assim como a energia na parede pode perturbar as moléculas no volume.

A energia de superfície está relacionada com as interações químicas molécula-superfície e com as interações de van der Waals. Portanto, a energia de superfície,  $f_s$ , tem origem geométrica [10] e deve ser adicionada a energia total do CLN. Ao contrário da energia de volume introduzida na subseção 3.1.2, a energia  $f_s$  não tem uma forma bem definida e ainda abre espaço para novas teorias. Dentre as várias expressões para a energia livre de superfície, a que descreve melhor os dados experimentais é a de Rapini e Papoular [67], proposta em 1969, na forma

$$f_s = -\frac{1}{2}W(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_0)^2 \quad (3.32)$$

sendo  $\mathbf{n}_0$  o eixo fácil e  $W$  a função que indica a intensidade da energia de ancoramento. Na ausência de torques externos a situação que minimiza a energia livre de superfície é dada pelo vetor diretor alinhado paralelamente a direção de ancoramento. A energia de superfície engloba todas as interações com a superfície e a energia de volume envolve as interações nemático-nemático (energia de Frank) e as contribuições elétricas.

Portando a energia total de uma amostra líquido-cristalina na fase nemática contida num volume  $v$  e limitada por uma superfície  $A$ , assume a forma [68]

$$F = \int_v f dv + \int_A f_s dA \quad (3.33)$$

onde  $f$  é a densidade de energia no volume e  $f_s$  é a contribuição da superfície na energia total.

## 3.2 Contribuição iônica na energia de ancoramento de CLN

Nas seção 1.1, verificamos que a separação de cargas induzida pela adsorção seletiva de íons gera campos elétricos intensos nas superfícies. Assim como voltagens aplicadas são responsáveis por campos elétricos ao longo da amostra (seção 2.2). O acoplamento desses campos com as propriedades flexoelétricas e dielétricas do meio nemático leva a uma densidade de energia de origem dielétrica,  $f_E$ , que contribui na energia de superfície total.

O campo elétrico acoplado com as propriedades dielétricas do meio foi expresso na Eq. (3.29)

e tem a forma

$$f_D = -\frac{1}{2} \epsilon_a E(z)^2 \cos^2 \theta, \quad (3.34)$$

e a outra contribuição da densidade de energia elétrica foi apresentada na Eq. (3.31). Nesse caso, temos que considerar uma densidade de energia superficial total, tal como

$$f_{\text{efetivo}} = f_s + f_E \quad \text{onde} \quad f_E = f_D + f_Q.$$

Mais especificamente, na ausência da adsorção iônica a energia de superfície é dada pela energia interfacial intrínseca,  $W$ , discutida na seção 3.1.2. Quando os íons do volume são adsorvidos, uma nova energia de ancoramento dependente do campo elétrico induzido é adicionada, dessa forma

$$f_{\text{efetivo}} = -\frac{1}{2} W_{\text{efetivo}} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_0)^2, \quad (3.35)$$

com a energia de ancoramento efetiva

$$W_{\text{efetivo}} = W + W_D + W_Q, \quad (3.36)$$

sendo  $W_D$  e  $W_Q$  as energias de ancoramento provenientes do acoplamento do campo elétrico interno com as propriedades, respectivamente, dielétrica e flexoelétrica do meio nemático e  $W$  é a energia de ancoramento intrínseca da interface CLN-substrato (independente da presença dos íons). Notemos que, a presença dos íons modifica a energia de ancoramento efetiva da amostra nemática, a energia é dividida em duas partes de origens diferentes. Uma delas independe dos íons e a outra está conectada com o campo elétrico dependente de  $z$ . No entanto, focamos nossa atenção somente na energia dielétrica com o intuito de mostrar o quanto a energia de ancoramento pode depender da espessura da amostra e do campo induzido pela separação de íons.

Adotamos a nomenclatura de que o campo no centro da amostra seja  $E_B = E(0)$  e na superfície  $E_S = E(d/2)$ . A energia dielétrica, por unidade de superfície, é dada pela equação:

$$\begin{aligned} F_E &= \int_{-d/2}^{d/2} [f_D(E) + f_Q(E)] dz \\ &= \int_{-d/2}^{d/2} \left[ -\frac{1}{2} \epsilon_a E(z)^2 \cos^2 \theta + e \left( \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \frac{dE}{dz} \right] dz. \end{aligned}$$

Por conveniência, reescrevemos a equação anterior da seguinte maneira

$$\begin{aligned} F_E &= \int_{-d/2}^{d/2} [f_D(E) - f_D(E_B) + f_Q(E) - f_Q(E_B)] dz \\ &+ \int_{-d/2}^{d/2} [f_D(E_B) + f_Q(E_B)] dz. \end{aligned}$$

Como na presença de íons a diferença entre  $E(z)$  e  $E_B$  só é significativa nas proximidades das superfícies, ficamos com

$$F_E = f_1 + f_2 + \int_{-d/2}^{d/2} [f_D(E_B) + f_Q(E_B)] dz, \quad (3.37)$$

onde as contribuições dielétricas de origem iônica na energia de superfície são:

$$f_1 = -\frac{1}{2}\epsilon_a \cos^2 \theta_1 \int_{-d/2}^0 [E^2 - E_B^2] dz - e \left( \cos^2 \theta_1 - \frac{1}{3} \right) (E_s - E_B), \quad (3.38)$$

e

$$f_2 = -\frac{1}{2}\epsilon_a \cos^2 \theta_2 \int_0^{d/2} [E^2 - E_B^2] dz - e \left( \cos^2 \theta_2 - \frac{1}{3} \right) (E_s - E_B), \quad (3.39)$$

com  $\theta_1 = \theta(-d/2)$  e  $\theta_2 = \theta(d/2)$ . Nas equações acima, identificamos que os termos com os coeficientes  $\cos^2 \theta_1$  e  $\cos^2 \theta_2$  são relevantes para a energia de ancoramento. Ou seja,

$$W_D = -\frac{1}{2}\epsilon_a \int_0^{d/2} [E^2(z) - E_B^2] dz, \quad (3.40)$$

e

$$W_Q = \pm e(E_s - E_B), \quad (3.41)$$

onde  $\pm$  indica  $z = \pm d/2$ .

### 3.2.1 Teoria clássica para a energia de ancoramento de origem dielétrica

O campo elétrico dependente de  $z$ , do modelo proposto na seção 2.1.1, junto com as Eqs. (3.40) e (3.41) determinam as contribuições dielétricas da energia de ancoramento da amostra líquido cristalina. Na Fig. 3.2 mostramos o comportamento da energia de ancoramento,  $W_E = W_D + W_Q$ , em função da espessura da amostra,  $d$ . O resultado foi obtido na Ref. [70]. A curva da energia de ancoramento de origem dielétrica,  $W_E$ , é exibida em função da energia de adsorção da amostra (ver Fig. 3.3). Quando a energia de adsorção não é muito alta, o valor de  $W_E$  está de acordo com os valores usuais ( $W \approx 10^{-2}$  erg/cm<sup>2</sup>). Por outro lado, quando a energia de adsorção é alta,  $W_E$  não depende mais da energia de adsorção e tende a um valor constante que praticamente corresponde à situação de ancoramento forte. Os resultados confirmam a relevância da adsorção seletiva na energia de superfície do sistema.

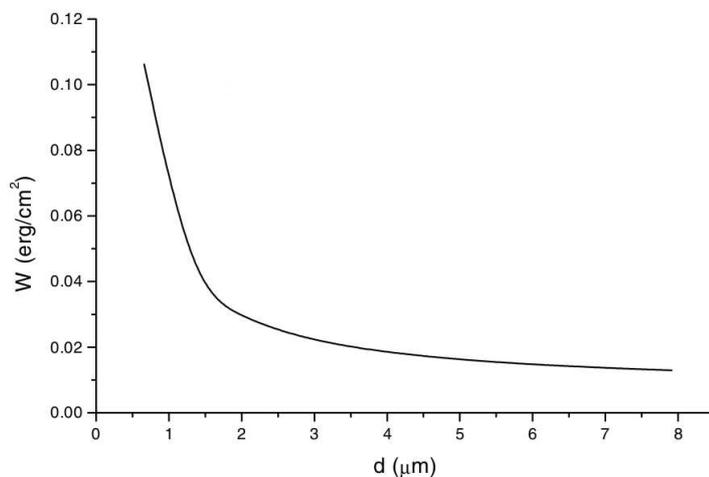


Figura 3.2: Energia de ancoramento  $W_E$  em função da espessura  $d$  da amostra. Os parâmetros da curva são:  $\epsilon_a = 14 \epsilon_0$ ,  $e = 4 \times 10^{-11} \text{ C/m}$ ,  $\lambda_0 = 0,6 \mu\text{m}$ ,  $\Delta = 8,0$ . e  $A = -0.3$  [69].

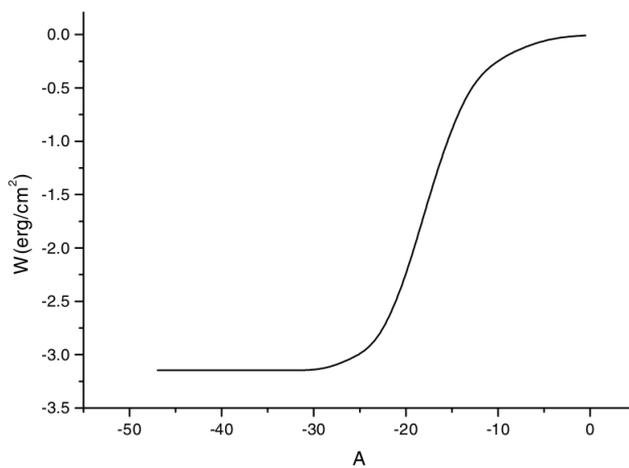


Figura 3.3: Energia de ancoramento  $W_E$  em função da energia de adsorção das cargas positivas  $A$ . Os parâmetros são os mesmos da Fig. 3.2 [69].

### 3.2.2 Energia de ancoramento no formalismo de Fermi-Dirac

Segundo o modelo de baixa voltagem, discutido na subseção 2.1.2 para o fenômeno de adsorção, o campo elétrico é dado pela derivada da Eq. (2.30):

$$E(z) = -\xi \operatorname{senh}\left(\frac{\alpha z}{L_B}\right) \quad \text{com} \quad \xi = \psi_0 V_T \frac{\alpha}{L_B}. \quad (3.42)$$

Como  $E_B = E(z=0) = 0$ , a energia de ancoramento de origem dielétrica tem a forma

$$W_D = -\frac{1}{2}\epsilon_a \int_0^{d/2} E^2(z) dz = -\frac{1}{2}\epsilon_a \xi^2 \int_0^{d/2} \operatorname{senh}^2\left(\frac{\alpha z}{L_B}\right) dz,$$

assim,

$$W_D = -\frac{1}{2}\epsilon_a \xi^2 \frac{1}{4} \left[ -d + \frac{L_B}{\alpha} \operatorname{senh}\left(\frac{\alpha d}{L_B}\right) \right]. \quad (3.43)$$

A dependência com a espessura da amostra é evidente, é explícita e implícita (por meio de  $\alpha$  e  $\psi_0$ , pois ambos dependem de  $d$ ). De maneira semelhante, obtemos a energia de ancoramento flexoelétrica

$$W_Q = \pm e \xi \operatorname{senh}\left(\frac{\alpha d}{2L_B}\right). \quad (3.44)$$

Campos externos, assim como o fenômeno de adsorção, também influenciam na energia de ancoramento de origem dielétrica. No caso geral, apresentado na subseção 2.2.2 para campos externos na ausência de adsorção, o campo elétrico interno deduzido na Eq. (2.54), tem a forma

$$E(z) = -\frac{2}{\lambda} \sqrt{\ln [\cosh (\psi(z)/2)] + \mathbf{k}}, \quad (3.45)$$

então,

$$W_D = -\frac{1}{2} \epsilon_a V_T^2 \frac{2}{\lambda} \int_{\psi_0}^{\psi_s} \sqrt{\ln [\cosh (\psi(z)/2)] + \mathbf{k}} d\psi. \quad (3.46)$$

Igualmente, temos

$$W_Q = \pm e V_T \frac{2}{\lambda} \sqrt{\ln [\cosh (\psi_s/2)] + \mathbf{k}}. \quad (3.47)$$

As energias de ancoramento dependem do potencial aplicado já que  $\lambda = \lambda(U)$  e  $\psi_s = \pm U/2V_T$ . Portanto, o problema pode ser tratado na forma analítica, mesmo no caso geral. Assim, o formalismo FD proposto neste capítulo pode ser usado para se investigar a dependência que a energia de ancoramento apresenta com a espessura da amostra e com a voltagem aplicada por meio de equações relativamente simples.

# Conclusões

O comportamento intrigante das curvas experimentais da capacitância da dupla camada, em células eletrolíticas, e os esforços de vários autores para descrever de diferentes formas esses dados, confirmam a relevância da descrição correta de como as concentrações de partículas no volume estão variando na presença de tensões aplicadas ou de fenômenos de adsorção. Portanto, apresentamos o formalismo FD para uma análise simples dos comportamentos típicos da capacitância diferencial da dupla camada de Debye em células eletrolíticas de tamanhos finitos.

Essa descrição é adequada para afrontar os efeitos das impurezas iônicas na presença de campos externos. A capacitância diferencial em função da voltagem aplicada apresenta um perfil muito semelhante ao encontrado no caso de amostras semi-infinitas. As equações que regem esse comportamento são resolvidas numericamente para um dado conjunto de parâmetros característicos da amostra.

A mesma abordagem pode ser particularmente útil no caso de eletrólitos fracos, como os CLN dopados com íons, quando o fenômeno de adsorção é considerado. A dependência da capacitância diferencial da dupla camada com a energia de adsorção e com a densidade de íons no volume pode ser investigada analiticamente no regime de baixo potencial. O comportamento da capacitância em função da diferença de potencial entre o volume e a superfície está de acordo com a forma camelo tipicamente encontrada em líquidos iônicos.

A capacitância é uma espécie de integral do perfil iônico, sua determinação é crucial para investigar as respostas de células eletrolíticas submetidas a tensões aplicadas ou campos externos. Este tipo de modelo FD pode ser de interesse para a investigação de propriedades dos líquidos iônicos em geral.

A teoria de Poisson-Boltzmann é invocada para tratar a distribuição de íons em líquidos isotrópicos limitados por duas placas bloqueantes na presença de campos externos. O ingrediente que separa esse modelo do Gouy e Chapman clássico é a conservação do número de partículas imposta para fixar a densidade de íons no volume e que, conseqüentemente, incorpora uma dependência da voltagem no comprimento de Debye.

Mais precisamente, essa abordagem trata o líquido como um membro do ensemble grande canônico bem como um sistema que tem um número de partículas variável e que, do ponto de vista da teoria desse ensemble, equivale a ter como variáveis macroscópicas  $T$ ,  $V$ ,  $\mu$ , onde

$\mu$  é o potencial químico. O sistema como um todo, isto é, o meio líquido mais as paredes (fase sólida) é, em vez disso, caracterizado pelas variáveis de equilíbrio  $T$ ,  $V$ ,  $N$ , ou melhor, pode ser tratado no contexto do ensemble canônico. Como consequência, aparece no sistema um comprimento de Debye efetivo que depende do potencial aplicado. Apenas na ausência de campos externos, esta quantidade coincide com o comprimento de Debye usual.

A estatística de MB também é utilizada para investigar impurezas iônicas em líquidos isotrópicos confinados por paredes adsorvedoras. O caso no qual consideramos esse líquido como sendo o CLN é igualmente apresentado para analisar os efeitos da adsorção seletiva de íons na energia de ancoramento do sistema. A magnitude da parte dielétrica dessa energia é influenciada profundamente pela energia de adsorção e pela espessura da amostra. De fato, foi verificado que a energia de origem iônica apresenta um comportamento monotônico quando exibida em função da energia de adsorção.

Além desse caso clássico, a contribuição iônica na energia de ancoramento pode ser discutida no âmbito da teoria de Poisson-Fermi com o intuito de obter expressões analíticas para as energias de ancoramento flexoelétrica e dielétrica. No caso geral de campos externos, verificamos que essas energias dependem da voltagem aplicada. Esse resultado está de acordo com os resultados obtidos anteriormente, como mostramos no Cap. 3. A dependência com a espessura é evidente quando consideramos o fenômeno de adsorção no regime de baixo potencial, concordando com as previsões clássicas discutidas anteriormente.

Essas abordagens têm mostrado que a distribuição não-homogênea do campo elétrico pode ser descrita por meio da contribuição iônica na energia interfacial. Dessa maneira, um estudo correto do comportamento da energia de ancoramento em amostras reais deve levar em conta a renormalização dielétrica que ocorre na energia superficial devido ao acoplamento de campos elétricos induzidos no sistema, seja por voltagens aplicadas ou pela adsorção seletiva de íons, com as propriedades flexoelétricas e dielétricas do CLN.

# Apêndice A

## Introdução estatística

No mundo microscópico dos gases quânticos, existem dois tipos de partículas, as bosônicas de spin inteiro ( fótons, fônons e átomos de  $\text{He}^4$ ) e as fermiônicas de spin semi-inteiro (elétrons, prótons, nêutrons, átomos de  $\text{He}^3$ ). Os bósons obedecem à estatística de Bose-Einstein e os férmions obedecem à estatística de Fermi-Dirac; as duas estatísticas diferem em princípios fundamentais e essa diferença é ainda mais notável no limite de baixas temperaturas, em que o gás de partículas se encontra nos estados de mais baixas energias. No entanto, no limite clássico de altas temperaturas, as duas estatísticas são reduzidas à estatística de Maxwell-Boltzmann.

### A.1 Estatísticas de Fermi-Dirac, Bose-Einstein e Maxwell-Boltzmann

No caso “clássico”, as partículas são distinguíveis e podem ocupar o mesmo estado quântico. O sistema é caracterizado pela estatística de Maxwell-Boltzmann (abreviada como MB), onde a condição de simetria da função de onda perante a troca de duas partículas não é verificada, isto é, como as partículas são ditas distinguíveis, a troca gera uma nova função de onda.

Para a mecânica quântica, diferentemente das previsões clássicas, as partículas são indistinguíveis e a troca de duas partículas idênticas não gera uma nova função de onda. Nesse caso, não estamos interessados em saber qual partícula está em um determinado estado, e sim, quantas partículas ocupam um mesmo estado. A simetria da função de onda está diretamente ligada ao spin das partículas e pode ser considerada como um postulado fundamental da mecânica estatística [71].

Como as partículas podem ter spin inteiro ou semi-inteiro, analisaremos o spin inteiro (a) e o spin semi-inteiro (b) separadamente. Um sistema quântico de  $N$  partículas idênticas pode

ser representado pela função de onda

$$\Psi = \Psi(q_1, \dots, q_N), \quad (\text{A.1})$$

onde  $q_j$  indica todas as coordenadas da partícula  $j$ .

### a. Partículas de spin inteiro (estatística de Bose-Einstein):

As partículas que possuem o momento angular total de spin inteiro, em unidades de  $\hbar$ , são chamadas de bósons e obedecem à estatística de Bose-Einstein (abreviada por estatística de BE) [41]. Segundo as exigências de simetria da função de onda feitas pela mecânica quântica, a função de onda para os bósons é simétrica, isto é, permanece inalterada quando trocamos suas coordenadas espaciais e de spin, tal como :

$$\Psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N) = \Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N). \quad (\text{A.2})$$

Como podemos ver, a troca de duas partículas idênticas não leva a uma nova função de onda. Para bósons, a função de onda não troca de sinal e os estados acessíveis ao sistema devem ser contados respeitando a indistinguibilidade das partículas. Um ponto importante dessa estatística é o fato de que não existem restrições quanto ao número de partículas em cada estado acessível, um único estado pode acomodar mais de uma partícula.

### b. Partículas de spin semi-inteiro (estatística de Fermi-Dirac):

As partículas de momento angular total de spin semi-inteiro (calculadas em unidades de  $\hbar$ ) obedecem à estatística de Fermi-Dirac (abreviada por estatística de FD) e são conhecidas como férmions [41]. Os férmions diferem dos bósons quanto ao requisito simetria da função de onda. De acordo com a mecânica quântica, os férmions possuem uma função de onda anti-simétrica, tal como:

$$\Psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N) = -\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N). \quad (\text{A.3})$$

A troca de sinal na Eq. (A.3) implica uma mudança drástica na contagem dos estados acessíveis ao sistema. Para entendermos, suponhamos que duas partículas,  $i$  e  $j$ , ambas ocupando o mesmo estado quântico, são trocadas. A função de onda que descreve essa troca é dada por

$$\Psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N) = \Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N). \quad (\text{A.4})$$

Por outro lado, a simetria requerida na Eq. (A.3) também deve ser satisfeita, dessa forma,

$$\Psi = 0 \quad \text{Quando as partículas } i \text{ e } j \text{ estão no mesmo estado.} \quad (\text{A.5})$$

Portanto, duas partículas fermiônicas não podem ocupar o mesmo estado quântico. Os estados acessíveis ao sistema devem ser contados sempre em concordância com a restrição de que não existem várias partículas em um único estado, ou seja, ou o estado se encontra vazio ou ele está ocupado por uma e somente uma partícula. Essa restrição do número de partículas em cada estado é conhecida como o princípio de exclusão de Pauli e é uma das principais características da estatística de FD. A ideia do princípio de exclusão é de grande valia para esse trabalho pois usaremos seus fundamentos na análise da capacitância proposta na seção 2.3.

Para ilustrar as características apresentadas acima, tomemos como exemplo um problema muito usado na literatura por ser relativamente simples e didático, o sistema de duas partículas idênticas e independentes (praticamente não-interagentes), dado pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2, \quad (\text{A.6})$$

sendo

$$\mathcal{H}_j = \frac{1}{2m}(\vec{p}_j)^2 + V(\vec{r}_j) \quad (\text{A.7})$$

para  $j=1$  ou  $j=2$ . Como as partículas não são interagentes, as autofunções do hamiltoniano  $\mathcal{H}$ , correspondentes a uma dada energia  $E$ , podem ser escritas na forma de produto,  $\Psi_{n_1}(\vec{r}_1)\Psi_{n_2}(\vec{r}_2)$ , tal que

$$\mathcal{H}_1\Psi_{n_1}(\vec{r}_1) = \epsilon_{n_1}\Psi_{n_1}(\vec{r}_1) \quad (\text{A.8})$$

e

$$\mathcal{H}_2\Psi_{n_2}(\vec{r}_2) = \epsilon_{n_2}\Psi_{n_2}(\vec{r}_2) \quad (\text{A.9})$$

com

$$E = \epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2}. \quad (\text{A.10})$$

Podemos representar os estados quânticos acessíveis ao sistema como a combinação linear simétrica e anti-simétrica do produto das autofunções de cada partícula,

$$\Psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{n_1}(\vec{r}_1)\Psi_{n_2}(\vec{r}_2) + \Psi_{n_1}(\vec{r}_2)\Psi_{n_2}(\vec{r}_1)] \quad (\text{A.11})$$

e

$$\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{n_1}(\vec{r}_1)\Psi_{n_2}(\vec{r}_2) - \Psi_{n_1}(\vec{r}_2)\Psi_{n_2}(\vec{r}_1)], \quad (\text{A.12})$$

sendo  $\Psi_s$  a autofunção simétrica que representa os bósons e  $\Psi_A$  a autofunção anti-simétrica que representa os férmions. Notemos que,  $\Psi_A = 0$  quando  $n_1 = n_2$ , como foi discutido anteriormente. Supomos que os números quânticos ( $n_1$  e  $n_2$ ) possam assumir apenas três

1	2	3
$A, B$	-	-
-	$A, B$	-
-	-	$A, B$
$A$	$B$	-
$B$	$A$	-
-	$A$	$B$
-	$B$	$A$
$A$	-	$B$
$B$	-	$A$

Tabela A.1: Maneiras distintas de organizar as duas partículas,  $A \neq B$ , nos três estados acessíveis ao sistema clássico MB [41].

1	2	3	
$A, B$	-	-	$\psi_1(\bar{r}_1)\psi_1(\bar{r}_2)$
-	$A, B$	-	$\psi_2(\bar{r}_1)\psi_2(\bar{r}_2)$
-	-	$A, B$	$\psi_3(\bar{r}_1)\psi_3(\bar{r}_2)$
$A$	$B$	-	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(\bar{r}_1)\psi_2(\bar{r}_2) + \psi_1(\bar{r}_2)\psi_2(\bar{r}_1)]$
-	$A$	$B$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_2(\bar{r}_1)\psi_3(\bar{r}_2) + \psi_2(\bar{r}_2)\psi_3(\bar{r}_1)]$
$A$	-	$B$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(\bar{r}_1)\psi_3(\bar{r}_2) + \psi_1(\bar{r}_2)\psi_3(\bar{r}_1)]$

Tabela A.2: Maneiras distintas de organizar as duas partículas nos três estados acessíveis ao sistema. Nesse caso, temos que tomar cuidado pois apesar de usarmos  $A$  e  $B$ , no esquema consideramos partículas indistinguíveis  $A = B$ . As autofunções correspondentes a cada organização são simétricas, como deve ser na estatística de BE [41].

valores distintos, que vamos chamar 1, 2 e 3, e chamemos uma partícula de  $A$  e a outra de  $B$ . Com isso, teremos três maneiras distintas de contar os estados:

1) Estatística de MB: As partículas são consideradas distinguíveis,  $A \neq B$ , e podem ocupar um mesmo estado. Cada partícula pode ocupar qualquer um dos três estados. Assim, existem um total de  $3^2 = 9$  estados acessíveis ao sistema, como mostra a tabela A.1:

2) Estatística de BE: As partículas são indistinguíveis,  $A = B$ , e podem ocupar qualquer estado, até mesmo os que já estiverem preenchidos. Como  $A = B$ , os três estados no caso MB que diferem somente pela troca de  $A$  por  $B$  não contam mais como distintos. Existem agora três maneiras de organizar as partículas num mesmo estado e três maneiras distintas de organizar as partículas em estados diferentes, como mostra a tabela A.2. O número total de estados disponíveis ao sistema é  $3 + 3 = 6$  e notemos que as autofunções são simétricas.

3) Estatística de FD: As partículas também são indistinguíveis mas não podem ocupar um estado já preenchido. Não temos mais de uma partícula em um determinado estado. Os três estados de BE que possuem mais de uma partícula devem ser eliminados nesse caso.

1	2	3	
A	B	-	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\tilde{r}_1)\psi_2(\tilde{r}_2) - \psi_1(\tilde{r}_2)\psi_2(\tilde{r}_1)]$
-	A	B	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_2(\tilde{r}_1)\psi_3(\tilde{r}_2) - \psi_2(\tilde{r}_2)\psi_3(\tilde{r}_1)]$
A	-	B	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\tilde{r}_1)\psi_3(\tilde{r}_2) - \psi_1(\tilde{r}_2)\psi_3(\tilde{r}_1)]$

Tabela A.3: Esquema das possíveis organizações distintas das duas partículas, sem esquecer que  $A = B$ , nos três estados acessíveis ao sistema. Para a estatística de FD as autofunções para cada organização são anti-simétricas [41].

Dessa forma, existem agora somente três estados acessíveis ao sistema e as autofunções são anti-simétricas, ver tabela A.3.

## A.2 Formulação do problema estatístico: distribuições

Desde o final do século XIX, a física estatística é empregada para explicar os resultados e as leis empíricas da termodinâmica. O conceito de ensemble foi introduzido por Ludwig Boltzmann e é utilizado para tratar estatisticamente o processo termodinâmico provocado pela remoção de um determinado conjunto de vínculos internos do sistema [72].

Para exemplificar a remoção de vínculo, consideremos um sistema isolado constituído por dois fluidos simples. Inicialmente os fluidos estão separados por uma parede adiabática, impermeável e fixa. Em seguida, um vínculo interno é removido, a parede se torna diatérmica mas permanece fixa e impermeável, fazendo com que o sistema evolua até atingir um novo equilíbrio termodinâmico.

Os *ensembles* são representações alternativas da termodinâmica e os mais usados pela mecânica estatística são os *ensembles* microcanônico, canônico e grande canônico. A escolha entre os *ensembles* depende das circunstâncias que se encontra o sistema, pois em alguns casos um *ensemble* pode ser mais conveniente que o outro. No entanto, no limite termodinâmico ( $E, V, N \rightarrow \infty$ ) os *ensembles* são equivalentes, ou seja, levam às mesmas grandezas termodinâmicas.

O *ensemble* microcanônico é mais apropriado para sistemas com energia, número de partículas e volume constantes. Sua conexão com a termodinâmica deriva da definição de entropia inserida pelo segundo postulado da mecânica estatística.

O *ensemble* canônico é caracterizado por sistemas em contato com reservatórios térmicos onde existem flutuações de energia, com a temperatura fixa, sem alterações no número de partículas e no volume. A conexão entre o *ensemble* canônico e a termodinâmica é realizada por meio da energia livre de Helmholtz e as variáveis que caracterizam o estado macroscópico do sistema são a temperatura, o volume e o número de partículas [73].

Para encontrar a função de partição canônica, imaginemos um sistema  $S$  em contato com um reservatório térmico  $R$ , como mostra a Fig. A.1, sendo que a parede que separa os dois subsistemas é adiabática, impermeável e imóvel. O postulado fundamental da mecânica estatística estabelece que todos os estados microscópicos de um sistema fechado ( $R + S$ ), com energia fixa  $E_0$ , são igualmente prováveis. Portanto, a probabilidade  $P_j$  de encontrar o sistema  $S$  num microestado acessível  $j$ , pode ser escrita como

$$P_j = c \Omega_R(E_0 - E_j), \quad (\text{A.13})$$

sendo  $c$  uma constante de normalização,  $E_j$  a energia do sistema  $S$  no particular estado microscópico  $j$  e  $\Omega_R(E)$  é o número de microestados acessíveis ao reservatório térmico  $R$  com energia  $E$ . O reservatório é muito grande comparado ao sistema  $S$  e isso leva a uma energia  $E_j$  muito menor do que a energia total  $E_0$ . Assim, podemos desenvolver a probabilidade em torno de  $E = E_0$ ,

$$\ln P_j = \ln c + \ln \Omega_R(E_0) + \left[ \frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} \right]_{E=E_0} (-E_j) + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 \ln \Omega_R(E)}{\partial E^2} \right]_{E=E_0} (-E_j)^2 + \dots \quad (\text{A.14})$$

O segundo postulado da mecânica estatística define a entropia como o logaritmo do número de microestados acessíveis ao sistema multiplicado pela constante de Boltzmann,  $k_B$ . A partir disso, temos

$$\frac{\partial \ln \Omega_R(E)}{\partial E} = \frac{1}{k_B T} \quad (\text{A.15})$$

onde  $T$  é a temperatura do reservatório. Um verdadeiro reservatório térmico possui uma temperatura fixa:

$$\frac{\partial^2 \ln \Omega_R(E)}{\partial E^2} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{1}{T} \right) \rightarrow 0.$$

Então, a expansão fica na forma

$$\ln P_j = \text{constante} - \frac{1}{k_B T} E_j, \quad (\text{A.16})$$

ou ainda

$$P_j = \frac{\exp(-\beta E_j)}{Z}, \quad (\text{A.17})$$

onde  $\beta = 1/k_B T$ . A função de partição canônica é dada por

$$Z = \sum_k \exp(-\beta E_k) \quad (\text{A.18})$$

e está associada à normalização da probabilidade  $P_j$ .

O *ensemble* grande canônico, ou grande *ensemble*, pode ser caracterizado por sistemas em contato com reservatórios térmicos, com temperatura fixa, e de partículas, com potencial

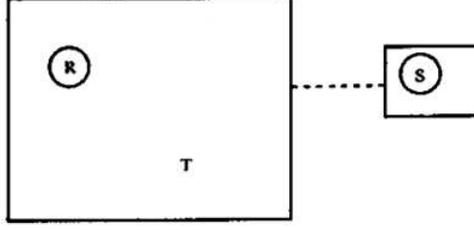


Figura A.1: Sistema  $S$  em contato com o reservatório térmico  $R$  (a temperatura  $T$ ) [41].

químico fixo, sem que ocorram mudanças no volume. Portanto, a energia e o número de partículas podem flutuar em torno de seus respectivos valores médios, com desvios quadráticos que devem ser muito pequenos para sistemas suficientemente grandes [41]. Por meio do grande potencial termodinâmico podemos fazer uma ponte entre a termodinâmica e o *ensemble* grande canônico onde as variáveis que caracterizam o estado macroscópico do sistema são a temperatura, volume e potencial químico.

Para obter a função de partição grande canônica, consideremos um sistema  $S$  em contato com um reservatório  $R$  de calor e de partículas. O sistema composto ( $R+S$ ) está isolado de tal forma que a energia total seja  $E_0$  e o número total de partículas seja  $N_0$ . A parede ideal que separa os dois subsistemas permite a troca de calor e de partículas sem quaisquer alterações no volume. O postulado fundamental da mecânica estatística garante que a probabilidade de o sistema  $S$  ser encontrado num particular estado microscópico  $j$ , com energia  $E_j$  e número de partículas  $N_j$ , é dada por

$$P_j = c \Omega_R(E, N), \quad (\text{A.19})$$

onde  $c$  é uma constante e  $\Omega_R(E, N)$  é o número de estados microscópicos acessíveis ao reservatório  $R$  com energia  $E$ , número de partículas  $N$  e volume constante  $V$ . Como o reservatório é sempre muito grande comparado ao sistema  $S$ , a energia  $E_j$  deve ser muito menor do que a energia total  $E_0$  para qualquer  $j$  e o número de partículas  $N_j$  também deve ser muito menor do que  $N_0$ . Então, podemos fazer a seguinte expansão de Taylor

$$\ln P_j = \text{constante} + \left( \frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} \right)_{E_0, N_0} (-E_j) + \left( \frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial N} \right)_{E_0, N_0} (-N_j) + \dots \quad (\text{A.20})$$

Do segundo postulado da mecânica estatística, temos

$$\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} = \frac{1}{k_B T} \quad \text{e} \quad \frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial N} = -\frac{\mu}{k_B T}, \quad (\text{A.21})$$

sendo  $T$  a temperatura e  $\mu$  o potencial químico do reservatório. Os termos de segunda ordem na Eq. (A.21) podem ser desprezados diante do tamanho do reservatório. Assim, obtemos a expressão

$$\ln P_j = \text{constante} - \frac{E_j}{k_B T} + \frac{\mu N_j}{k_B T}, \quad (\text{A.22})$$

ou ainda,

$$P_j = \frac{1}{\Xi} \exp(-\beta E_j + \beta \mu N_j), \quad (\text{A.23})$$

onde a grande função de partição  $\Xi$  é dada por

$$\Xi = \sum_j \exp(-\beta E_j + \beta \mu N_j), \quad (\text{A.24})$$

sendo  $\Xi$  dependente das variáveis  $T, V$  e  $\mu$ .

Supomos um gás ideal quântico com  $N$  partículas idênticas onde o estado quântico do sistema é inteiramente determinado pelo conjunto de números

$$\{n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\} = \{n_j\}, \quad (\text{A.25})$$

sendo  $j$  o estado quântico de um orbital e  $n_j$  o número de partículas no orbital  $j$ . Como vimos anteriormente, no caso dos férmions, o estado pode estar vazio ou ocupado por uma e somente uma partícula ( $n_j = 0$  ou  $1$ ), para qualquer  $j$ . Os bósons não possuem restrições ao número de partículas em um determinado estado ( $n_j$  varia de  $0$  a  $N$ ). A energia do sistema é dada por

$$E\{n_j\} = \sum_j \epsilon_j n_j \quad (\text{A.26})$$

onde  $\epsilon_j$  é a energia do orbital  $j$ . O número total de partículas é

$$N = N\{n_j\} = \sum_j n_j. \quad (\text{A.27})$$

No *ensemble* canônico, a função de partição do gás ideal quântico pode ser escrita como

$$Z = Z(T, V, N) = \sum_{\{n_j\}(\sum_j n_j = N)} \exp\left[-\beta \sum_j \epsilon_j n_j\right], \quad (\text{A.28})$$

a escolha desse *ensemble* pode levar a um problema mais complicado devido ao cálculo da soma, que não se fatoriza, sobre os números de ocupação com a restrição imposta pelo número fixo de partículas. O *ensemble* grande canônico parece ser mais conveniente nesse caso devido à ausência de restrições sobre a conservação do número total de partículas. A grande função de partição fica

$$\begin{aligned} \Xi &= \Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta \mu N) Z(T, V, N) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta \mu N) \sum_{\{n_j\}(\sum_j n_j = N)} \exp[-\beta \epsilon_1 n_1 - \beta \epsilon_2 n_2 - \dots] \end{aligned}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_j\}(\sum_j n_j=N)} \exp[-\beta(\epsilon_1 - \mu)n_1 - \beta(\epsilon_2 - \mu)n_2 - \dots]. \quad (\text{A.29})$$

Primeiro somamos sobre o conjunto de números de ocupações  $n_1, n_2, \dots$ , respeitando a condição de que  $N = n_1 + n_2 + \dots$  e depois existe uma outra soma sobre todos os valores de  $N$  sem qualquer tipo de restrição. Então, podemos rearranjar os termos da soma para que fique uma soma múltipla sobre todos os números de ocupação:

$$\Xi = \sum_{n_1, n_2, \dots} \exp[-\beta(\epsilon_1 - \mu)n_1 - \beta(\epsilon_2 - \mu)n_2 - \dots], \quad (\text{A.30})$$

que agora se fatoriza,

$$\Xi = \left\{ \sum_{n_1} \exp[-\beta(\epsilon_1 - \mu)n_1] \right\} \left\{ \sum_{n_2} \exp[-\beta(\epsilon_2 - \mu)n_2] \right\} \dots, \quad (\text{A.31})$$

ou

$$\Xi = \Xi(T, V, \mu) = \left\{ \sum_n \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)n] \right\}^N. \quad (\text{A.32})$$

Com a função de partição grande canônica podemos encontrar o valor esperado  $\langle n_j \rangle$  do número de ocupação do orbital  $j$ ,

$$\langle n_j \rangle = \sum_j n_j \frac{1}{\Xi} \exp(-\beta\epsilon_j + \beta\mu n_j) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_j} \ln \Xi. \quad (\text{A.33})$$

A Eq. (A.33) permite descrições tanto na estatística de FD quanto na de BE. Nesse trabalho, vamos nos restringir ao cálculo da função de distribuição de FD, que consiste em uma soma onde  $n$  possui somente dois valores, 0 ou 1. Assim,

$$\sum_{n=0,1} \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)n] = 1 + \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)], \quad (\text{A.34})$$

então, temos que

$$\ln \Xi(T, V, \mu) = \sum_j \ln\{1 + \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)]\}. \quad (\text{A.35})$$

Finalmente, encontramos a distribuição de FD:

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_j - \mu)] + 1}. \quad (\text{A.36})$$

Notemos que, a equação anterior obedece ao princípio de exclusão de Pauli,  $0 \leq \langle n_j \rangle \leq 1$ , e que para temperaturas baixas ( $\beta$  grande),  $\langle n_j \rangle \approx 1$  para energias menores do que o potencial químico ( $\epsilon_j < \mu$ ) ou  $\langle n_j \rangle \approx 0$  para energias maiores do que o potencial químico ( $\epsilon_j > \mu$ ). Vemos claramente que as partículas fermiônicas tendem a preencher os níveis de energia mais

baixos.

O limite clássico é um regime de temperaturas altas onde a distinção entre os bósons e os férmions não existe. Nesse caso, esperamos que  $\langle n_j \rangle \ll 1$  para qualquer  $j$ , portanto:

$$\exp[\beta(\epsilon_j - \mu)] \gg 1, \quad (\text{A.37})$$

então, podemos expandir a Eq. (A.36) e obter

$$\langle n_j \rangle = \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)] \{ \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)] + 1 + \dots \}. \quad (\text{A.38})$$

Para  $T \rightarrow \infty$ , determinamos a distribuição clássica conhecida como distribuição de MB:

$$\langle n_j \rangle = \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)]. \quad (\text{A.39})$$

As distribuições de FD e de MB são essenciais para esse trabalho e suas consequências fundamentais formam os pilares dos modelos apresentados, em especial, no estudo da capacitância, onde o princípio de exclusão é invocado para justificar o comportamento das curvas.

# Referências Bibliográficas

- [1] B. Kirchner, *Ionic Liquids* (Topics in Current Chemistry, Vol. 290, 2010).
- [2] R. S. Zola, L. R. Evangelista, and G. Barbero, *J. Phys. Chem. B* **110**, 10186 (2006).
- [3] A. A. Kornyshev and A. M. Kuznetsov, *Electrochem. Commun.* **8**, 679 (2006).
- [4] G. Barbero and L. R. Evangelista, *Phys. Rev. E* **64**, 021102 (2001).
- [5] A. Sugimura, N. Matsui, Y. Takahashi, H. Sonomura, H. Naito, and M. Okuda, *Phys. Rev. B* **43**, 8272 (1991).
- [6] A. Borstnik, H. Stark, and S. Zumer, *Phys. Rev. E* **61**, 2831 (2000).
- [7] M. Copic, J. E. Maclellan, and N. A. Clark, *Phys. Rev. E* **63**, 031703 (2001).
- [8] K. Bohinc, V. Kralj-Iglic, and A. Iglic, *Electrochimica Acta* **46**, 3033 (2001).
- [9] G. Barbero, F. Batalioto, and L.R. Evangelista, *Phys. Lett. A* **283**, 257 (2001).
- [10] G. Barbero and L. R. Evangelista, *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals* (Taylor & Francis, London, 2006).
- [11] A. A. Kornyshev, *J. Phys. Chem. B* **111**, 5045 (2007).
- [12] R. R. Ribeiro de Almeida, H. A. Pereira, and L. R. Evangelista, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **388**, 77 (2011).
- [13] D. Boda, D. Henderson, and K. Y. Chan, *J. Chem. Phys.* **110**, 5346 (1999).
- [14] L. Lamperski, W. C. Outhwaite, and L. B. Bhuiyam, *J. Phys. Chem. B* **113**, 8925 (2008).
- [15] W. Schmickler, *Interfacial Electrochemistry* (Oxford University Press, Oxford, 1996).
- [16] J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry* (Plenum/Rosetta, New York, 1977), 2nd edition, Vol. 2.
- [17] G. Gouy, *J. Chim. Phys. (Paris)* **29**, 145 (1903).

- [18] D. L. Chapman, *Phil. Mag.* **25**, 475 (1913).
- [19] Y. Lauw, M. D. Horne, T. Rodopoulos, and F. A. M. Leermakers, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 117801 (2009).
- [20] W. R. Fawcett, P. J. Ryan, and T. G. Smagala, *J. Phys. Chem. B* **113**, 14310 (2009).
- [21] N. Georgi, A.A. Kornyshev and M. V. Fedorov, *J. Electroanal. Chem.* **649**, 261 (2010).  
Colsua
- [22] M. V. Fedorov, N. Georgi, and A. A. Kornyshev, *Electrochem. Commun.* **12**, 296 (2010).
- [23] G. Barbero and G. Durand, *J. Phys. (France)* **51**, 281 (1990).
- [24] A. L. Alexe-Ionescu, G. Barbero and A. G. Petrov. *Phys. Rev. E* **48**, R1631 (1993).
- [25] L. M. Blinov, M. I. Barnik, M. Ozaki, N. M. Shtykov, and K. Yoshino, *Phys. Rev. E* **62**, 8091 (2000).
- [26] V. G. Nazarenko and O. D. Lavrentovich. *Phys. Rev. E* **49**, R990 (1994).
- [27] O. A. Gomes, R. C. Falcão and O. N. Mesquita. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2577 (2001).
- [28] V. S. U. Fazio and L. Komitov. *Europhys. Lett.* **46**, 38 (1999).
- [29] R. Meister and B.J. Jerome. *Appl.Phys.* **86**, 2473 (1999).
- [30] G. Barbero, A. K. Zvezdin and L. R. Evangelista, *Phys. Rev. E* **59**, 1846 (1999).
- [31] A. G. Moreira and R. R. Netz, *Europhys. Lett.* **52**, 705 (2000).
- [32] G. Derfel and M. Buczkowska, *Liq. Cryst.* **32**, 1183 (2005).
- [33] M. Buczkowska and G. Derfel, *Liq. Cryst.* **32**, 1285 (2005).
- [34] S. J .Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity* (Academic Press,1982).
- [35] J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science* (Elsevier Academic Press, 2005).
- [36] P. W. Atkins and J. de Paula, *Physical Chemistry* (Oxford University Press, Oxford, 2006) cap. 25.
- [37] G. W. Castellan, *Físico-Química* (Rio de Janeiro, 1973).
- [38] A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces* (Wiley, New York, 6th edition, 1997).

- [39] C. Garrod, *Statistical Mechanics and Thermodynamics* (Oxford University Press, Oxford, 1995).
- [40] R. Kubo, *Statistical Mechanics* (North Holland, Amsterdam, 1967).
- [41] S. R. Salinas, *Introdução à Física Estatística* (Edusp, São Paulo, 1997).
- [42] D. M. Rutheven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes* (John Wiley & Sons, 1984).
- [43] P. Debye and E. Hückel, *Phys. Z.*, **24**, 185 (1923).
- [44] E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* (Elsevier, New York, 1948).
- [45] H. R. Kruyt, *Colloid Science* (Elsevier, New York, 1952).
- [46] R. O. James and G. A. Parks, *Surface and Colloid Science* (Vol. 12, E. Matijevic, ed. Plenum, New York, 1982).
- [47] L. Blum, *Fluid Interfacial Phenomena* (C. A. Croxton, ed. Wiley, New York, 1986).
- [48] W. B. Russel, D. A Saville, and W. R Schowalter, *Colloidal Dispersion* (Cambridge University Press, 1989).
- [49] M. Drew, *Surfaces, Interfaces, and Colloids* (John Wiley & Sons, 1999).
- [50] D. Olivero, L. R. Evangelista, and G. Barbero, *Phys. Rev. E* **65**, 031721 (2002).
- [51] F. C. M. Freire, *Dinâmica de íons em células eletrolíticas* (Dissertação de Doutorado DFI/UEM 2008).
- [52] J. Israelachvili, *Intermolecular Forces* (Academic Press, London, 1985)
- [53] R. N. Thurston, J. Cheng, R. B. Meyer, and G. D. Boyd, *J. Appl. Phys.* **56**, 263 (1984).
- [54] K. B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.* **613**, 131 (2008).
- [55] T. Sluckin, *Fluidos Fora da Lei* ( Ed. Press. Southampton, Lisboa, 2007).
- [56] R. T. de Souza, *Reorientação Molecular, Corrente Elétrica e Energia de Ancoramento em Nemáticos* (Dissertação de Mestrado DFI/UEM 2009).
- [57] G. Vertogen and W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals* (Springer-Verlag, Germany, 1988).

- [58] E. B Priestley, P. J Wojtowicz and P. Sheng, *Introduction to Liquid Crystals* (Plenum Press, New York, cap. 6. 1979).
- [59] I. M. Gelfand and S. V. Fomim, *Calculus of Variations* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1963).
- [60] G. Barbero and L. R. Evangelista, *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystal* (World Scientific, Singapore, 2001).
- [61] G. Barbero and G. B. Barberi, *The Physics of Liquid Crystalline Materials* (Editado por J. C. Khoo e F. Simoni, Gordon e Breach, 1988).
- [62] F. C. Frank, *Discuss Faraday Soc.* **25**, 19, (1958).
- [63] I. C. Khoo, *Liquid Crystals - Physical Properties and Non Linear Optical Phenomena* (Ed. Wiley & Sons, Second Edition. New York 2007).
- [64] R. B. Meyer, *Appl. Phys. Lett* **12**, 281 (1969).
- [65] J. Prost and J. P. Macerou, *J. Physique* **38**, 315 (1977).
- [66] A. Derzhanski and A. G. Petrov, *Acta Phys. Polon. A*, **55**, 747 (1979).
- [67] A. Rapini and M. Papoular, *J. Phys. Paris Colloq.* **30**, C 4-54 (1969).
- [68] J. Prost and P. S. Pershan, *J. Appl. Physics.* **47**, 2298 (1976).
- [69] H. A. Pereira, *Efeito da Adsorção Iônica Seletiva na Energia de Ancoramento e na Orientação Molecular de Cristais Líquidos Nemáticos* (Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2003).
- [70] L. M. Blinov, A. Yu. Kabaenkov and A. A. Sonin, *Liq. Cryst.* **5**, 645 (1989).
- [71] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics* (McGraw-Hill Book Company, 1965).
- [72] B. Bergersen, *Statistical Mechanics* (World Scientific, 2001).
- [73] D. Chandler, *Introduction to Modern Statistical Mechanics* (New York, Oxford, 1987).