



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

DINÂMICA DE ÍONS EM CÉLULAS ELETROLÍTICAS.

Fernando Carlos Messias Freire

Orientador: Luiz Roberto Evangelista

Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá
Avenida Colombo, 5790, 87020-900, Maringá - Paraná - Brasil

15 de fevereiro de 2008.

Sumário

1	Introdução	8
2	Íons imersos num fluido isotrópico: comportamento estático	11
2.1	Equação de Poisson-Boltzmann	11
2.1.1	Aproximação exponencial para o campo elétrico	13
2.1.2	Equação de Poisson-Boltzmann não-linear	15
2.2	Efeito do campo elétrico externo nas “vizinhanças” da superfície . .	19
2.2.1	Teoria de Poisson-Boltzmann para um líquido submetido a campo externo	19
2.2.2	Limites para alta e baixa voltagem aplicada	22
3	Comportamento dinâmico em células eletrolíticas	29
3.1	Equações Fundamentais	29
3.1.1	Equação da continuidade	30
3.1.2	Equação de difusão	31
3.1.3	Aplicação I – Difusão sem adsorção nas superfícies	32
3.1.4	Aplicação II – Com adsorção nas superfícies	34
3.2	Equações de conservação das cargas	37
4	Adsorção iônica e efeitos transitórios em células eletrolíticas	41
4.1	Introdução	41
4.2	Equações fundamentais	44
4.3	Análise linear	47
4.3.1	As componentes do equilíbrio	48

4.3.2	Relaxação das Componentes Transitórias	51
4.3.3	Discussão sobre os tempos de relaxação na ausência da camada dielétrica	53
4.4	Resultados e discussões	55
4.4.1	Comportamento sem a camada dielétrica	58
4.4.2	Análise na presença da camada dielétrica	60
4.4.3	Estimativa do tempo de decaimento na ausência da adsorção	63
4.4.4	Estimativa do tempo de decaimento na presença do fenômeno de adsorção	69
4.5	Conclusões	70
5	Impedância Elétrica	74
5.1	Introdução	74
5.2	Equações gerais	76
5.2.1	Análise linear	78
5.3	Desvio do regime linear com o aumento da voltagem aplicada	81
5.3.1	Resultados	82
5.3.2	Discussão	88
5.4	Análise do conceito de impedância elétrica	89
5.4.1	Quantificadores	89
5.4.2	Impedância generalizada	93
5.5	Conclusões	97
6	Considerações Finais	98
7	Apêndice	102
7.1	A aproximação de Gouy-Chapman	102
7.2	Nota Sobre os Procedimentos Numéricos	105
7.3	Adsorção	105
	Bibliografia	107

“Poiché è dando,
che si riceve;
Perdonando che
si è perdonati;
Morendo, che si
resuscita a Vita
Eterna”.

SAN FRANCESCO

A Salvação
não é para homens
comuns.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de apresentar aqui meus sinceros agradecimentos àqueles que, de forma direta ou indireta, estiveram ao meu lado na minha vida e, de modo especial, neste trabalho.

Começo citando minha querida Maraisa (*Anima dimidium mea*), que tem me incentivado em nunca desistir dos sonhos, que agora são nossos.

Agradeço ao Professor Luiz Roberto Evangelista por ser, em primeiro lugar um amigo, e depois por ser a pessoa que tem me mostrado, ao longo destes anos, as belezas e maravilhas de tentar desvendar a natureza através da Física. E também pela paciência em me orientar neste trabalho de Doutorado.

Merecidos agradecimentos devem ser dados as Professores Giovanni Barbero e Marco Scalerandi que estão diretamente relacionados às pesquisas desenvolvidas aqui. Tais agradecimentos também são pela acolhida e pelos cuidados que tiveram por nós, no período que estivemos na Itália desenvolvendo o estágio de doutoramento.

Nunca poderia esquecer meus queridos pais Dorvalina e Antonio, e Lourdes (esta última, minha querida sogra), que nos deram educação, amor e exemplos, para podermos chegar onde estamos hoje.

Não poderia de deixar de citar ainda outros nomes, a saber: Akiko Nisida, Cesar Yednak, Chiara Villa, Claudio e Rita Oldano, Fabiano Osca, Josiane Dias e Manoel de Jesus.

À CAPES, pelo apoio financeiro que permitiu a realização, além do doutorado pleno, de um estágio de doutoramento no Exterior (doutorado sanduíche).

Por fim, o mais importante, a Deus por acreditar em mim, por me perdoar, por me dar saúde e todas estas pessoas maravilhosas citadas acima.

ABSTRACT

We analyze the dynamical response of the influence of the ions present in a liquid crystal submitted to a steplike external voltage. The time evolution of the system is investigated by solving the continuity equation, for the bulk and surface densities, taking into account the current of drift and diffusion. As well as, the influence of the adsorption at the interfaces on the transient phenomena occurring is investigated. In the limit of small amplitude of the applied potential, where the equation of problem can be linearized, we obtain an analytical solution for the bulk and surface densities of the ions. We also obtain, in this limit, the relaxation time for the transient phenomena. In addition, we analyze too if the concept of electrical impedance can be useful for to analyze a electrolytic cell submitted to a external voltage. For this last, we assume a simple harmonic function of the time. In all situations, the analysis is formed by solving numerically the differential equations governing the phenomenon of the redistribution of the ions and comparing the results with the ones obtained analytically.

RESUMO

Analisamos a resposta dinâmica da influência dos íons presentes em um cristal líquido submetido a uma voltagem externa do tipo degrau. A evolução temporal do sistema é investigada resolvendo a equação da continuidade, para as densidades superficiais e as volumétricas, levando em conta a corrente de “drift” e de difusão. Também foi investigada a influência da adsorção nas interfaces onde o fenômeno transitório pode ocorrer. No limite de pequenas amplitudes do potencial aplicado, para o qual a equação do problema pode ser linearizada, obtemos uma solução analítica para as densidades superficiais e volumétricas de íons. Obtemos também, neste limite, o tempo de relaxação para o fenômeno transitório. Além disso, analisamos também se o conceito de impedância elétrica pode ser útil para analisar uma célula eletrolítica submetida a uma diferença de potencial. Para este último, usamos uma função simples dependente do tempo. Em todas as situações, resolvemos numericamente a equação diferencial que governa o fenômeno de re-distribuição de íons e comparamos com os resultados obtidos analiticamente.

NOMENCLATURAS E SÍMBOLOS

Símbolos	Variáveis	Unidades SI
q	Carga elétrica	C
d	Espessura da célula	m
h	Espessura das camadas dielétrica	m
D	Coefficiente de difusão	m^2/s
t	Tempo	s
V_0	Potencial externo	V
T	Temperatura	K
k_B	Constante de Boltzmann	J/K
μ	Mobilidade iônica	$\text{m}^2/(\text{s V})$
ε	Constante dielétrica no volume	F/m
ε_h	Constante dielétrica da camada	F/m
ε_0	Permissividade dielétrica no vácuo	F/m
ρ	Densidade volumétrica de partículas	m^{-3}
σ	Densidade superficial de partículas	m^{-2}
λ_0	Comprimento efetivo de Debye	m
κ	Coefficiente de adsorção	m/s
τ^{-1}	Coefficiente de dessorção	s^{-1}

Introdução

Cristais líquidos nemáticos são materiais orgânicos formados por moléculas anisotrópicas. Do ponto de vista ótico o meio é considerado uniaxial, cujo eixo ótico coincide com a média estatística molecular, descrita pelo vetor \mathbf{n} , chamado de diretor. A orientação de \mathbf{n} pode ser imposta pelas superfícies limítrofes ou com a aplicação de um campo elétrico externo. Sabemos que as moléculas têm características, localmente, dipolares ou até mesmo quadrupolares, podendo ser facilmente modificadas por um campo elétrico, que é o princípio básico usado na tecnologia empregada na fabricação de *displays*. Normalmente, os cristais líquidos nemáticos contêm íons e é importante saber como a presença destes íons modifica as propriedades da amostra quando submetida a uma voltagem externa, seja ela contínua ou alternada. Estes íons podem aparecer por dissociação, ou até mesmo ser colocados de propósito para melhorar a resposta eletro-ótica dos mostradores; podem, ainda, aparecer como impurezas dissolvidas que, por dissociação, os produzem [1]. Tais impurezas desempenham um papel importante na dinâmica do sistema no regime de baixa voltagem, onde o efeito flexo-elétrico é relevante [2].

De fato, um cristal líquido nemático que contenha íons pode ser considerado um eletrólito, pois, como se sabe, um eletrólito é toda substância que, dissociada ou ionizada, dá origem a íons positivos e íons negativos, pela adição de um solvente ou por aquecimento. Logo, uma solução que contém os íons livres derivados do eletrólito é chamada de solução eletrolítica. Quando o eletrólito se dissocia parcialmente, estes íons coexistem em equilíbrio com este eletrólito. Devido à existência de íons livres, a solução eletrolítica tem a capacidade de conduzir, bem ou mal, a corrente elétrica.

Nos cristais líquidos, tais íons podem ainda ser adsorvidos pelas superfícies que o contém. A presença deste fenômeno também modifica as propriedades elétricas do meio [3, 4, 5]. Portanto, conhecer os processos envolvidos na adsorção, tanto no que tange às propriedades estáticas quanto no que concerne às propriedades dinâmicas, faz-se completamente necessário [6].

As propriedades estáticas serão revisadas de maneira sucinta no Cap. 2, no contexto da teoria de Poisson-Boltzmann, para os limites de alta e baixa voltagem. Nos demais capítulos, a ênfase recai sobre as propriedades dinâmicas relacionadas à presença dos íons na amostra. Inicialmente, introduzimos, no Cap. 3, as equações fundamentais que governam a redistribuição iônica, apresentando a equação da continuidade e a equação de difusão, e discutimos sua aplicação por meio de duas aplicações simples: um processo de difusão com e sem adsorção nas superfícies; por fim, terminamos o capítulo introduzindo as equações de conservação de cargas.

No Cap. 4, analisamos com mais detalhes o fenômeno de adsorção e os efeitos transitórios. Existem modelos teóricos usados na interpretação dos dados experimentais que, visando a extrair o máximo de informação sobre uma célula eletrolítica submetida a um campo elétrico, devem levar em consideração, de forma correta, os efeitos transitórios [7, 8]. De fato, diversos estudos foram dedicados a analisar a resposta de uma célula eletrolítica condutora, quando um potencial do tipo degrau é aplicado [9, 10, 11, 12], na aproximação de Gouy-Chapman [13] (Apêndice 7.1), na qual se admite que os íons não tenham dimensão. Tal aproximação é definitivamente válida para cristais líquidos, ou seja, materiais isolantes nos quais a condução elétrica é principalmente de origem iônica [14]. Neste caso, o conhecimento da distribuição iônica, tanto no regime transitório quanto no equilíbrio, é fundamental para se interpretarem corretamente os resultados físicos. Por exemplo, a resposta ótica de um mostrador de cristal líquido nemático, como citado anteriormente, depende fortemente da carga iônica nele dissolvida [15]. Além disso, evidências experimentais da importância da carga iônica na energia de ancoramento na interface substrato – cristal líquido nemático foram recentemente apresentadas em [16]. Uma sugestão para a interpretação desta dependência com a espessura e com a voltagem aplicada na célula pode ser encontrada em [17, 18]. Enfim, o propósito do Cap. 4 é o de estender essas análises de modo a levar em conta o fenômeno de adsorção iônica [19].

No Cap. 5, analisamos o conceito de impedância elétrica e verificamos se, com os resultados obtidos, ele é útil para caracterizar propriedades elétricas do meio, do

1. Introdução

ponto de vista teórico e experimental. Uma análise necessária envolve a verificação da dependência com a frequência da impedância elétrica, e se esta pode ser útil para deduzir a constante dielétrica equivalente e a condutividade equivalente da amostra investigada. Em todo o trabalho, resolvemos numericamente as equações diferenciais que governam o fenômeno da redistribuição dos íons na presença de um campo elétrico externo e comparamos estes resultados com aqueles obtidos analiticamente.

Íons imersos num fluido isotrópico: comportamento estático

Neste capítulo, revisaremos os principais conceitos e as equações fundamentais para a obtenção da distribuição de cargas, potenciais e campos elétricos em uma amostra de um fluido isotrópico contendo íons. Particular ênfase é dada ao desenvolvimento da teoria de Poisson-Boltzmann e à análise da distribuição de campos na presença ou na ausência do fenômeno de adsorção seletiva de íons pelas superfícies que limitam a amostra. A exposição segue de perto o tratamento apresentado na Ref. [12].

2.1 Equação de Poisson-Boltzmann

Nesta seção, abordaremos o problema da adsorção iônica no contexto da teoria de Poisson-Boltzmann com particular atenção na influência do fenômeno de adsorção na orientação molecular de um sistema líquido – cristalino. A teoria foi desenvolvida para um fluido isotrópico mas, sob certas condições, pode ser aplicada aos cristais líquidos. Nosso sistema é formado por uma superfície plana em contato com a solução. Está configurado de tal forma que os íons estão imersos num meio dielétrico contínuo que representa o solvente (em nossa aplicação este é um sistema líquido-cristalino na fase nemática). Admitimos que a solução contenha íons positivos e negativos. Também escolhemos nosso sistema de coordenadas de modo tal que a superfície esteja situada no plano em $z = 0$, como mostrado na Fig. 2.1.

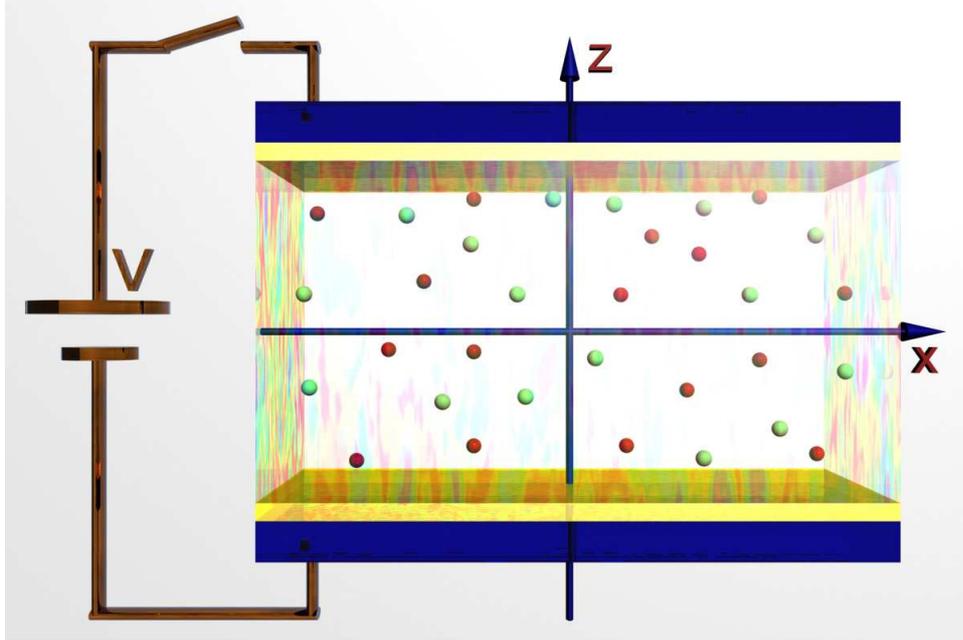


Figura 2.1: Representação esquemática de uma célula eletrolítica.

O deslocamento elétrico \mathbf{D} é dado por $\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho$, onde ρ é a densidade de cargas no volume. Esta quantidade é dada por

$$\rho(z) = q [n_+(z) - n_-(z)], \quad (2.1)$$

com $n_+(z)$ e $n_-(z)$ denotando as densidades de íons positivos e negativos, respectivamente, com carga $\pm q$. Para os sistemas que consideraremos neste trabalho, todas as quantidades físicas dependem somente da coordenada z . Assim sendo, a partir do deslocamento elétrico introduzido acima, fazendo uso da relação $\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} = -\varepsilon \nabla V$, o potencial elétrico dentro da amostra, escrito como $V(z)$, é obtido pela equação de Poisson em uma dimensão:

$$\frac{d^2V}{dz^2} = -\frac{\rho(z)}{\varepsilon}, \quad (2.2)$$

onde ε é o coeficiente dielétrico do meio. A densidade de íons depende do potencial $V(z)$. Escolhemos $V(\infty) = 0$ como valor de referência. De acordo com a estatística de Boltzmann, no equilíbrio termodinâmico a uma temperatura T , temos:

2.1. Equação de Poisson-Boltzmann

$$n_+(z) = n_0 e^{-qV(z)/k_B T} \quad \text{e} \quad n_-(z) = n_0 e^{+qV(z)/k_B T}, \quad (2.3)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e n_0 é a densidade volumétrica de impurezas iônicas de uma amostra infinita, isto é, quando $z \rightarrow \infty$, $V(z) \rightarrow 0$ e, conseqüentemente, $n_{\pm} \rightarrow n_0$. Substituindo a Eq. (2.3) na Eq. (2.1), e então usando a Eq. (2.2), obtemos

$$\frac{d^2 V(z)}{dz^2} = 2 \frac{q}{\varepsilon} n_0 \sinh \left[\frac{qV(z)}{k_B T} \right], \quad (2.4)$$

que é a equação diferencial não-linear que determina o potencial $V(z)$. Esta é a conhecida equação de Poisson-Boltzmann [8].

2.1.1 Aproximação exponencial para o campo elétrico

Nesta seção, seguimos a aproximação de Debye-Hückel e promovemos a linearização do lado direito da equação, desenvolvendo a função hiperbólica em primeira ordem, a saber

$$\frac{d^2 V}{dz^2} \simeq \frac{1}{\lambda_0^2} V(z), \quad (2.5)$$

onde

$$\lambda_0 = \left(\frac{\varepsilon k_B T}{2 n_0 q^2} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

é o comprimento de Debye, que dá a ordem de grandeza da distância de blindagem dos campos aplicados sobre a amostra. Assim, se $\lambda_0 \rightarrow \infty$, o meio é um isolante; se, por outro lado, $\lambda_0 \rightarrow 0$, o meio é um condutor.

Uma importante característica desta quantidade é o fato de depender da densidade volumétrica de íons. Mais adiante, introduziremos um outro comprimento

2.1. Equação de Poisson-Boltzmann

característico ligado à densidade superficial de íons. Estes dois comprimentos estão conectados por meio da relação que envolve a energia de ativação de uma reação química, dando origem à presença de íons na amostra, como se verá mais adiante (Seção 2.1.2).

A solução da equação (2.5), satisfazendo as equações de contorno $V(z \rightarrow \infty) \rightarrow 0$, tem a seguinte forma

$$V(z) = V_s e^{-z/\lambda_0}, \quad (2.7)$$

onde a constante V_s está fixada pela condição de conservação de carga, a saber:

$$\int_0^\infty \rho(z) dz = -\sigma, \quad (2.8)$$

pois σ é a densidade superficial de carga do substrato. Com esta aproximação, o problema pode ser resolvido formalmente. O perfil do potencial elétrico é obtido na forma

$$V(z) = \frac{\sigma}{\varepsilon} \lambda_0 e^{-z/\lambda_0}, \quad (2.9)$$

enquanto que a densidade de carga é obtida por meio da Eq. (2.1) na forma:

$$\rho(z) = -\frac{\sigma}{\lambda_0} e^{-z/\lambda_0}. \quad (2.10)$$

Desta maneira, o excesso de cargas na superfície está balanceado por uma camada de cargas, cuja espessura decai exponencialmente na solução (isto é, à medida que nos afastamos da superfície). Conseqüentemente, uma dupla camada é formada, como se mostra esquematicamente na Figura 2.2.

Uma boa indicação da validade desta aproximação linear é que ela funciona muito bem somente para $qV/k_B T \ll 1$, o que implica que $V \ll k_B T/q \approx 25$ mV para

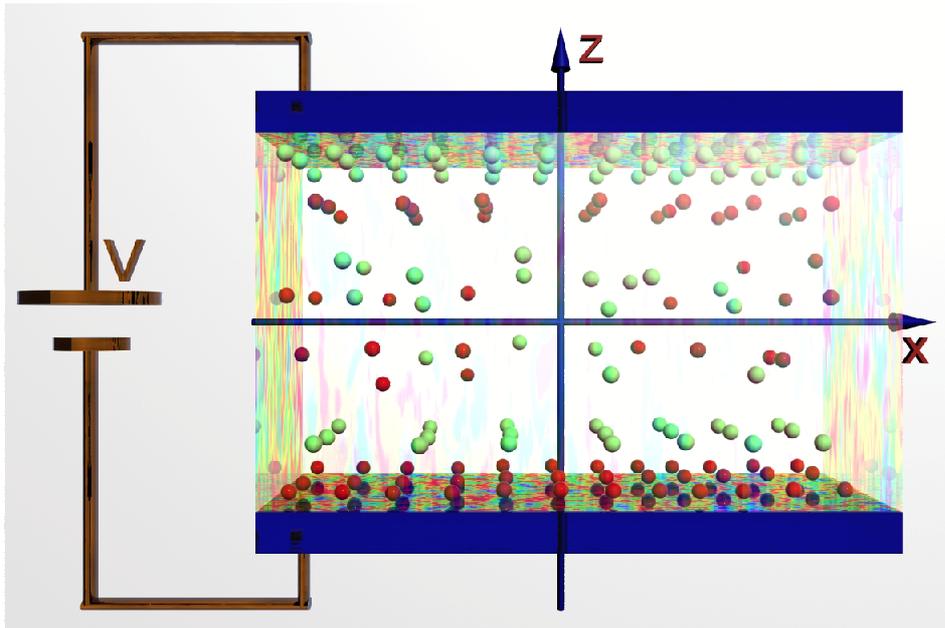


Figura 2.2: Representação esquemática de uma célula eletrolítica com excesso de cargas na superfície.

temperatura ambiente e íons monovalentes. Em amostras de cristais líquidos reais, podem aparecer potenciais elétricos maiores que este. Assim sendo, é necessário abordar o problema completo, i.e., a equação de Poisson-Boltzmann não-linear, objeto de análise da próxima seção.

2.1.2 Equação de Poisson-Boltzmann não-linear

Consideremos um líquido neutro contendo n_0 íons por unidade de volume no limite termodinâmico (limite de amostra infinita) [20], mas agora limitado por duas superfícies planas, de área infinita, separadas por uma distância d . O líquido é globalmente neutro. Contudo, quando o fenômeno de adsorção seletiva de íons é levado em conta, o líquido será localmente carregado. Esta situação foi analisada em detalhes nas Refs. [21, 22] e a consideraremos mais adiante. Aqui, vamos nos concentrar inicialmente no problema de uma amostra cuja espessura d é muito grande em relação ao comprimento de Debye, λ_0 . Nessa situação, no meio da amostra o líquido será praticamente neutro [23]. Esse fato permite o desenvolvimento de uma análise particularizada, que representa uma boa aproximação para amostras comuns ($d \sim 10\mu\text{m}$), feitas com cristais líquidos nemáticos normais (tipi-

2.1. Equação de Poisson-Boltzmann

camente $\lambda_0 \sim 0.5\mu\text{m}$ [24]). Trata-se da aproximação de semi-espço, válida quando $d/\lambda_0 \gg 1$, pois é possível considerar somente o que ocorre em uma das superfícies localizada, por simplicidade, em $z = 0$, e caracterizada por uma densidade superficial de cargas $\sigma = n_{ad}q$, que representa a densidade superficial de íons adsorvidos. Para simplificar a notação, introduzimos a quantidade $V_T = k_B T/q$, conhecida como potencial elétrico térmico: ($V_T \sim 25$ mV para temperatura ambiente no caso de íons monovalentes). A quantidade

$$\psi(z) = \frac{qV(z)}{k_B T} = \frac{V(z)}{V_T} \quad (2.11)$$

representa a energia eletrostática dos íons, medida em unidades de $k_B T$, ou o potencial elétrico medido em unidades de V_T , que será chamado, quando não for possível a confusão com outra quantidade, simplesmente de potencial elétrico. Por fim, nesta seção admitiremos a chamada adsorção seletiva, i.e., somente os íons positivos podem ser adsorvidos (A Seção 7.3 é dedicada a uma rápida introdução ao fenômeno de adsorção).

As densidades de íons positivos e negativos são dadas pela Eq. (2.3), que aqui reescrevemos na forma

$$n_{\pm}(z) = n_0 e^{\mp\psi(z)}. \quad (2.12)$$

A equação de Poisson-Boltzmann, Eq. (2.4), também pode ser reescrita como

$$\frac{d^2\psi(z)}{dz^2} = \frac{1}{\lambda_0^2} \sinh\psi(z). \quad (2.13)$$

O campo elétrico superficial é dado por $E(0) = \sigma/\epsilon$, e dele podemos obter

$$\psi'(0) = -\frac{1}{l}, \quad (2.14)$$

onde

$$l = \frac{\epsilon k_B T}{\rho q} = \frac{\epsilon k_B T}{n_{ad} q^2} \quad (2.15)$$

2.1. Equação de Poisson-Boltzmann

é o novo comprimento conectado com o fenômeno de adsorção, introduzido em [25]. Note que $l \propto 1/n_{ad}$. Este, por sua vez, diverge para $n_{ad} \rightarrow 0$ (adsorção fraca) e tende a zero para $n_{ad} \rightarrow \infty$ (adsorção forte). Da Eq. (2.13), obtemos

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2 = \frac{1}{\lambda_0^2} \cosh \psi(z) + k, \quad (2.16)$$

onde k é uma constante de integração. Visto que no presente caso $\lim_{z \rightarrow \infty} \psi(z) = 0$ e $\lim_{z \rightarrow \infty} \psi'(z) = 0$, da Eq. (2.16) segue que $k = -\lambda_0^{-2}$ e, por isso,

$$\frac{d\psi(z)}{dz} = -\frac{2}{\lambda_0} \sinh \left[\frac{\psi(z)}{2} \right]. \quad (2.17)$$

A Eq. (2.17) pode ser integrada para fornecer

$$\psi(z) = 2 \ln \left(\frac{1 + \gamma e^{-z/\lambda_0}}{1 - \gamma e^{-z/\lambda_0}} \right), \quad (2.18)$$

onde $\gamma = \tanh(\psi_s/4)$ e $\psi_s = \psi(0)$, logo

$$E(z) = 2 \frac{V_T}{\lambda_0} \sinh \left[\frac{\psi(z)}{2} \right] \quad (2.19)$$

é o campo elétrico. Assim obtemos, em particular, a relação

$$E = E(0) = 2 \frac{V_T}{\lambda_0} \sinh \left[\frac{\psi_s}{2} \right], \quad (2.20)$$

que liga o campo elétrico na superfície com o potencial superficial ψ_s . Da condição de contorno (2.14) e da Eq. (2.20), obtemos

$$\sinh \left(\frac{\psi_s}{2} \right) = \Lambda, \quad (2.21)$$

2.1. Equação de Poisson-Boltzmann

onde $\Lambda = \lambda_0/2l$ é uma medida da importância do fenômeno de adsorção na distribuição do potencial elétrico através da amostra. Os casos de adsorção fraca e forte correspondem a um Λ pequeno e grande, respectivamente. Por meio da Eq. (2.21), o parâmetro γ , definido acima, pode ser escrito na forma:

$$\gamma = \tanh\left(\frac{\psi_s}{4}\right) = \sqrt{\frac{(1 + \Lambda^2)^{1/2} - 1}{(1 + \Lambda^2)^{1/2} + 1}}. \quad (2.22)$$

Portanto,

$$\psi_s = 2 \ln(\Lambda + \sqrt{1 + \Lambda^2}). \quad (2.23)$$

A equação (2.23) mostra que na aproximação de semi-espaco o potencial superficial depende somente de Λ , a razão entre os dois comprimentos intrínsecos do problema. Para $\Lambda \sim 10$ [26] se obtém $\psi_s \sim 6$. Note que se $\Lambda \ll 1$, então $\psi_s \ll 1$, ao passo que se $\Lambda \gg 1$, então $\psi_s \gg 1$. É possível escrever as desigualdades $\Lambda \ll 1$ e $\Lambda \gg 1$, correspondendo aos casos de adsorção fraca e forte, respectivamente, como $n_{ad} \ll 4n_0\lambda_0$ e $n_{ad} \gg 4n_0\lambda_0$, se as definições de Λ , λ_0 e l forem usadas. Das desigualdades escritas acima segue-se que há uma adsorção fraca quando o número de íons adsorvidos é pequeno em relação a $n_0\lambda_0$, isto é, em relação à densidade superficial de íons contidos na camada dielétrica cuja dimensão coincide com λ_0 , no equilíbrio termodinâmico.

Substituindo $\psi(z)$, dado pela Eq. (2.18), na expressão para $n_{\pm}(z)$, as densidades volumétricas de íons positivo e negativo são dadas por

$$n_{\pm}(z) = n_0 \left(\frac{1 \mp \gamma e^{-z/\lambda_0}}{1 \pm \gamma e^{-z/\lambda_0}} \right). \quad (2.24)$$

Até aqui, admitimos que o nosso sistema é um líquido isotrópico. Contudo, mesmo se o líquido fosse um nemático, em uma primeira aproximação seria possível considerar a distribuição dos íons como a que acabamos de apresentar.

2.2 Efeito do campo elétrico externo nas “vizinhanças” da superfície

Nesta seção, analisaremos a influência do campo elétrico externo na distribuição do potencial elétrico no interior da amostra quando o fenômeno de adsorção seletiva de íons puder ser ignorado [27]. A separação de carga induzida pelo campo externo implica um efeito similar àquele ligado à adsorção seletiva de íons. Esta é responsável por uma dependência da energia superficial efetiva com a voltagem aplicada. Para realizar esta análise, consideraremos, mais uma vez, a teoria de Poisson-Boltzmann para um líquido isotrópico e, depois, os resultados serão considerados para uma amostra, cujos parâmetros são de cristal líquido real.

2.2.1 Teoria de Poisson-Boltzmann para um líquido submetido a campo externo

Consideremos um meio isotrópico limitado por duas superfícies não adsorvedoras, separadas por uma distância d . O eixo z é normal às superfícies, com a origem no centro da amostra. Suporemos que o líquido contenha íons. Na presença do campo elétrico externo, o líquido é local e globalmente neutro, isto é, $n_+(z) = n_-(z) = n_0$. Se U for a diferença de potencial na amostra devido à fonte de energia externa, a Eq. (2.12) poderá ser reescrita como

$$n_{\pm}(z) = n e^{\mp\psi(z)}, \quad (2.25)$$

onde, agora, n é a densidade de íons para $\psi = 0$. A Eq. (2.25) foi obtida admitindo que $V(\pm d/2) = \pm U/2$, isto é, $V(z) = -V(-z)$. Na Eq. (2.25), $n = n_{\pm}(0)$ tem que ser determinado impondo-se a conservação do número de íons. A densidade volumétrica de cargas é a mesma que a encontrada em (2.1), mas com n no lugar de n_0 . Um simples cálculo nos permite concluir que

$$\int_{-d/2}^{d/2} \rho(z) dz = -2 n q \int_{-d/2}^{d/2} \sinh\psi(z) dz = 0, \quad (2.26)$$

2.2. Efeito do campo elétrico externo nas “vizinhanças” da superfície

conforme é necessário para um sistema neutro. A conservação do número de íons implica que

$$n_0 d = \int_{-d/2}^{d/2} n_+(z) dz. \quad (2.27)$$

A distribuição de $\psi(z)$ na amostra é obtida resolvendo a equação de Poisson que, levando em conta a Eq. (2.1), se torna

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{1}{\lambda^2} \sinh\psi(z), \quad (2.28)$$

com as condições de contorno

$$\psi(\pm d/2) = \pm \frac{U}{2V_T} = \pm u. \quad (2.29)$$

Observe que na Eq. (2.28), λ é o comprimento de Debye efetivo do líquido quando a voltagem aplicada é U (que é diferente daquele definido em (2.13)). Com efeito, o comprimento de Debye efetivo agora é dado por

$$\lambda^2 = \frac{\varepsilon k_B T}{2q^2 n} = \frac{n_0}{n} \lambda_0^2. \quad (2.30)$$

No presente problema, λ depende da voltagem aplicada, que não foi o caso da seção anterior. Usando a Eq. (2.28), facilmente obtemos

$$\frac{d\psi}{dz} = \frac{\sqrt{2}}{\lambda} \sqrt{\cosh\psi + k}, \quad (2.31)$$

onde k é, novamente, uma constante de integração cujo valor está diretamente ligado ao campo elétrico em $z = 0$ por meio da relação

2.2. Efeito do campo elétrico externo nas “vizinhanças” da superfície

$$k = \frac{\lambda^2}{2} \left(\frac{d\psi}{dz} \right)_0^2 - 1. \quad (2.32)$$

Em particular, se $(d\psi/dz)_0 = 0$ então $k = -1$ e a Eq. (2.31) pode ser facilmente integrada. Por meio das Eqs. (2.31) e (2.6), podemos reescrever as Eqs. (2.27) e (2.29), respectivamente, na forma

$$I(k, u) = \sqrt{2} \frac{d}{\lambda} \quad \text{e} \quad J(k, u) = \sqrt{2} \frac{d\lambda}{\lambda_0^2}, \quad (2.33)$$

onde

$$\begin{aligned} J(k, u) &= \int_{-u}^u \frac{e^{-\psi}}{\sqrt{\cosh \psi + k}} d\psi \quad \text{e} \\ I(k, u) &= \int_{-u}^u \frac{1}{\sqrt{\cosh \psi + k}} d\psi. \end{aligned} \quad (2.34)$$

As Eqs. (2.33) implicam que

$$I(k, u)J(k, u) = 2 \left(\frac{d}{\lambda_0} \right)^2 \quad (2.35)$$

o que permite determinar $k = k(U)$. Quando esta quantidade é conhecida, o comprimento efetivo de Debye é dado por

$$\lambda = \sqrt{2} \frac{d}{I(k, u)}. \quad (2.36)$$

Na Figura 2.3, é mostrado o gráfico de $k = k(U)$ para $d = 10 \mu\text{m}$ e $\lambda_0 = 0.36 \mu\text{m}$, tipicamente valores de uma célula de cristal líquido comercial [24, 28]. Como podemos ver nesta figura, para valores da voltagem aplicada no intervalo de $0 \leq U \leq$

2.2. Efeito do campo elétrico externo nas “vizinhanças” da superfície

0.2 V, $(d\psi/dz)_0 \approx 0$, que implica que o campo elétrico para $z = 0$ se anula. Isto significa que para pequenas voltagens aplicadas, as cargas iônicas blindam completamente o campo produzido pela fonte externa. O líquido se comporta como um condutor: os íons movem-se até que o campo elétrico dentro da amostra se anule. Neste caso, o campo elétrico está localizado muito próximo da superfície, em uma camada que tem dimensão da ordem de $\lambda_0 = \lambda(0)$.

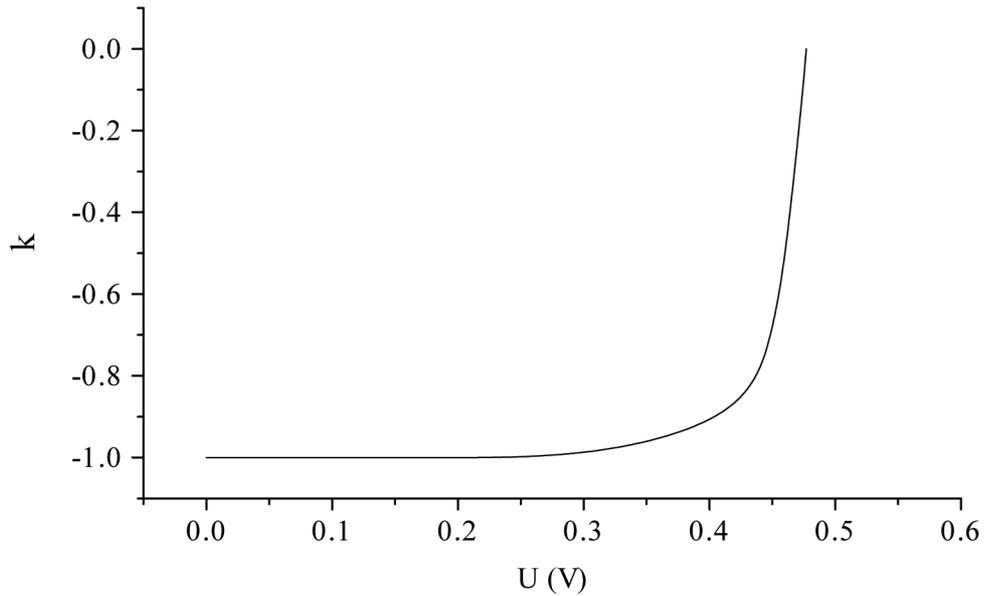


Figura 2.3: Constante de integração k versus a voltagem aplicada U . Para U pequeno, $k \rightarrow -1$. Nesta situação, o campo elétrico em $z = 0$ se anula. Para $d = 10 \mu\text{m}$ e $\lambda_0 = 0.36 \mu\text{m}$, isso acontece para $U < 0.2$ V.

A Fig. 2.4 mostra $\lambda = \lambda(U)$. Como era esperado, para $U \rightarrow 0$, $\lambda \rightarrow \lambda_0$. Por outro lado, para U grande, $\lambda \rightarrow \infty$ porque todos os íons são empurrados para as superfícies e, portanto, não há mais íons no líquido, que se torna um verdadeiro material isolante.

2.2.2 Limites para alta e baixa voltagem aplicada

A voltagem na amostra, $\psi(z)$, para valores arbitrários da voltagem aplicada, pode ser obtida integrando-se a Eq. (2.31), na seguinte forma

2.2. Efeito do campo elétrico externo nas “vizinhanças” da superfície

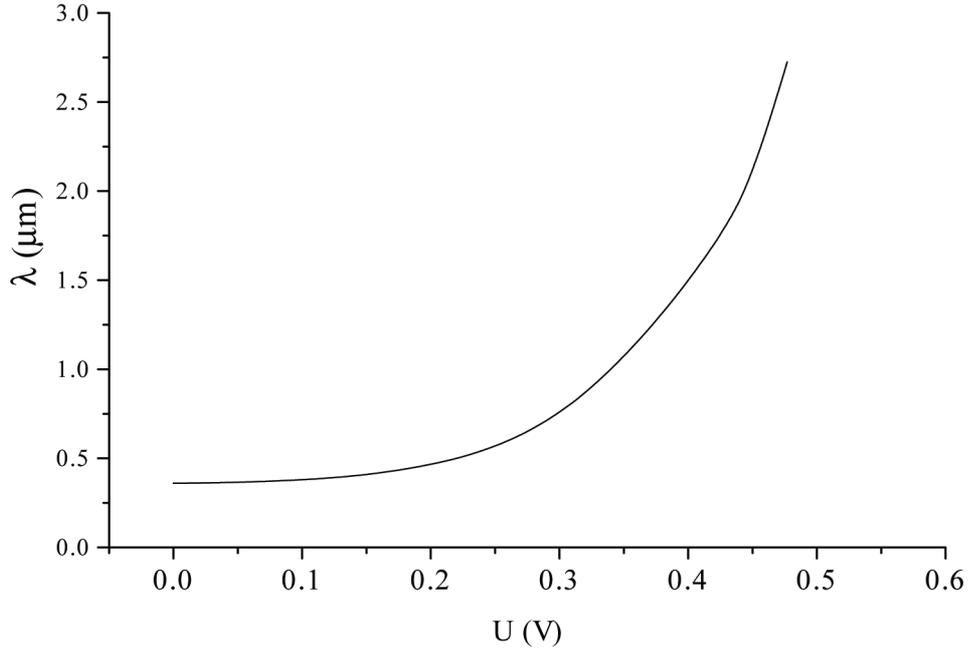


Figura 2.4: Comprimento de Debye efetivo, λ , versus a voltagem aplicada, U . Para $U \rightarrow 0$, $\lambda \rightarrow \lambda_0$; para U grande, todos os íons são empurrados para as paredes, e o líquido se comporta como um perfeito isolante, para o qual $\lambda \rightarrow \infty$. As curvas se referem a $d = 10 \mu\text{m}$ e $\lambda_0 = 0.36 \mu\text{m}$.

$$\int_{-u}^{\psi(z)} \frac{d\psi}{\sqrt{\cosh \psi + k}} = \frac{\sqrt{2}}{\lambda} \left(z + \frac{d}{2} \right). \quad (2.37)$$

Agora, consideraremos os limites de alta e baixa voltagem. No caso de baixa voltagem aplicada ($u = qU/2V_T \ll 1$), $|\psi(z)| \leq u \ll 1$. Conseqüentemente, a solução da Eq. (2.28), com as condições de contorno (2.29), será:

$$\psi(z) = u \frac{\sinh(z/\lambda)}{\sinh(d/2\lambda)}. \quad (2.38)$$

Neste caso,

$$e^{-\psi(z)} \approx 1 - \psi(z) = 1 - u \frac{\sinh(z/\lambda)}{\sinh(d/2\lambda)}, \quad (2.39)$$

2.2. Efeito do campo elétrico externo nas “vizinhanças” da superfície

e a Eq. (2.27) nos dá $n \approx n_0$, implicando que

$$\lambda = \lambda_0 + \mathcal{O}(u^2). \quad (2.40)$$

Isto mostra que, no limite considerado, a Eq. (2.38) nos leva a

$$\psi(z) = u \frac{(z/\lambda_0)}{\sinh(d/2\lambda_0)}. \quad (2.41)$$

As distribuições de cargas no presente caso são

$$n_{\pm}(z) = n_0 \left[1 \mp u \frac{\sinh(z/\lambda_0)}{\sinh(d/2\lambda_0)} \right]. \quad (2.42)$$

Como esperado, os íons positivos são movidos para perto do eletrodo negativo, e os negativos para perto do eletrodo positivo em camadas superficiais cujas dimensões são da ordem de λ_0 . Um outro caso importante é aquele em que k está muito próximo de -1 . Como mostrado acima, nesta situação o campo elétrico no meio da amostra se anula. Admitindo que $k = -1$, a solução da Eq. (2.28), com as condições de contorno (2.29), será:

$$\psi(z) = \psi_-(z) + \psi_+(z), \quad (2.43)$$

onde

$$\psi_{\pm}(z) = 2 \ln \left[\frac{1 \pm \tanh(u/4)e^{(z \mp d/2)/\lambda_0}}{1 \mp \tanh(u/4)e^{(z \mp d/2)/\lambda_0}} \right]. \quad (2.44)$$

Neste limite, o potencial elétrico total, $\psi(z)$, é obtido adicionando-se os potenciais $\psi_-(z)$ e $\psi_+(z)$ criados pelas duas superfícies separadamente. Isto significa que a

2.2. Efeito do campo elétrico externo nas “vizinhanças” da superfície

amostra é formada por dois semi-espacos. Esta aproximação é razoável se $d/2\lambda_0$ for muito grande.

Consideremos, por fim, o caso de alta voltagem aplicada ($u = U/2V_T \gg 1$). Nesta situação, praticamente todos os íons acumulam-se nas proximidades das superfícies e o volume da amostra (ou célula) pode ser considerado como um perfeito isolante. Numa primeira aproximação, o potencial ao longo da amostra é dado por

$$\psi_0(z) \approx 2u \frac{z}{d}. \quad (2.45)$$

Substituindo (2.45) em Eq. (2.27), obtemos

$$n = 2u n_0 e^{-u} \quad (2.46)$$

e, usando a Eq. (2.30), o comprimento de Debye efetivo é dado por:

$$\lambda^2 = \lambda_0^2 \frac{e^u}{2u}, \quad (2.47)$$

mostrando que para $u \rightarrow \infty$, $\lambda \rightarrow \infty$ também. Por meio da Eq. (2.46) as distribuições de cargas na amostra são

$$n_{\pm}(z) = 2u n_0 e^{[-u(1 \pm 2z/d)]}. \quad (2.48)$$

Em particular, $n_+(-d/2) = n_-(d/2) = 2n_0u$. A Eq. (2.48) mostra que, no limite de alta voltagem, as cargas iônicas estão confinadas numa camada superficial de dimensão da ordem de $d/2u$. Portanto, para $d/2u \approx \lambda_0$, isto é, $u \approx d/2\lambda_0$, a largura da camada superficial é comparável com o comprimento de Debye.

Escrevendo $\psi(z) = \psi_0(z) + \psi_1(z)$ e substituindo-o em (2.28), levando em conta a Eq. (2.47) com as condições de contorno (2.29), obtemos

$$\psi_1(z) = 2 \frac{e^{-u}}{u} \left(\frac{d}{2\lambda_0} \right)^2 \operatorname{senhu} \left[-2 \frac{z}{d} + \frac{\operatorname{senh}(2uz/d)}{\operatorname{senhu}} \right]. \quad (2.49)$$

Conseqüentemente, já que $u \gg 1$ e, portanto, $\operatorname{senhu} \approx e^u/2$, temos para $\psi(z)$ a expressão

$$\psi(z) = 2u \frac{z}{d} \left[1 - \frac{1}{u^2} \left(\frac{d}{2\lambda_0} \right)^2 \right] + 2 \frac{e^{-u}}{u} \left(\frac{d}{2\lambda_0} \right)^2 \operatorname{senh} \left(\frac{2uz}{d} \right). \quad (2.50)$$

Portanto, no caso considerado, o potencial elétrico no volume é aproximadamente dado por:

$$\psi_B(z) = 2u \frac{z}{d} \left[1 - \frac{1}{u^2} \left(\frac{d}{2\lambda_0} \right)^2 \right]. \quad (2.51)$$

A Eq. (2.51) mostra que a presença de cargas iônicas reduz o potencial efetivo. O comportamento de $\psi(z)$ difere de $\psi_B(z)$, principalmente nas vizinhanças das superfícies em $z = \pm d/2$, por uma quantidade

$$\Delta\psi(z) = 2 \frac{e^{-u}}{u} \left(\frac{d}{2\lambda_0} \right)^2 \operatorname{senh} \left(\frac{2uz}{d} \right). \quad (2.52)$$

Como podemos ver em (2.50), a análise apresentada vale para $(d/2\lambda_0 u)^2 \ll 1$, que implica $u \gg d/2\lambda_0$ ou, se $d \approx 10 \mu m$ e $\lambda_0 \approx 0.36 \mu m$, então $U \gg 0.8 \text{ V}$.

Na Fig. 2.5, o potencial na amostra, calculado numericamente por meio da Eq. (2.31), com k e λ obtidos das Eqs. (2.35) e (2.36), respectivamente, é mostrado para diferentes valores da voltagem aplicada. O comportamento exibido concorda com a discussão qualitativa apresentada acima.

Na Fig. (2.6), mostramos o campo elétrico no volume $E_B = E(0)$ para dois valores diferentes de λ_0 . Como esperado, a presença de cargas superficiais de origem iônica reduz o campo elétrico no volume. Esta redução é substancial para um cristal líquido comercial. De fato, para uma voltagem aplicada da ordem de 1 V o campo

2.2. Efeito do campo elétrico externo nas “vizinhanças” da superfície

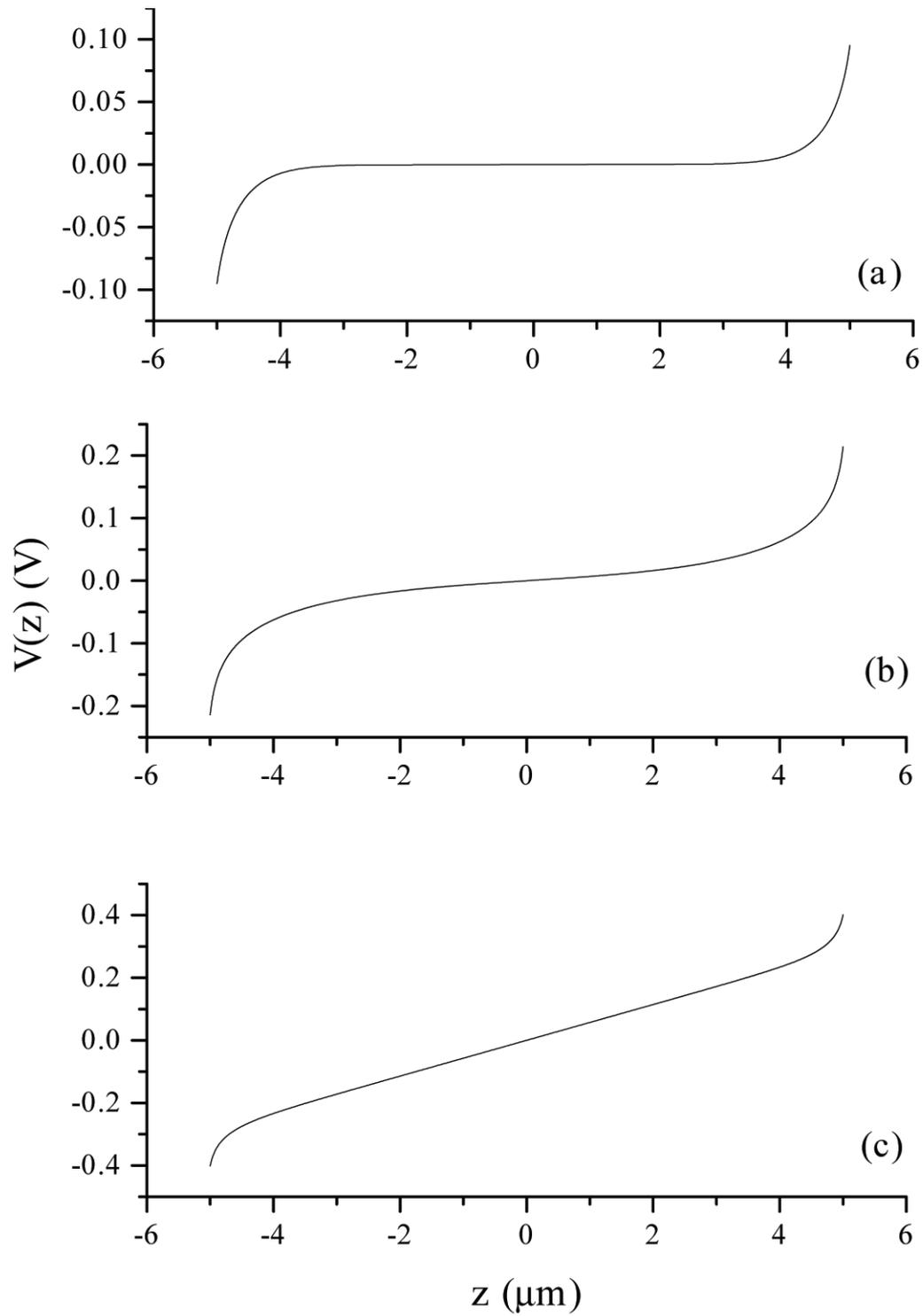


Figura 2.5: Voltagem $V(z)$ versus z para $d = 10\mu\text{m}$ e $\lambda = 0.36\mu\text{m}$. Para U pequeno, E se anula para $z = 0$. (a) $U = 0.2$ V, (b) $U = 0.4$ V, e (c) $U = 0.8$ V.

2.2. Efeito do campo elétrico externo nas “vizinhanças” da superfície

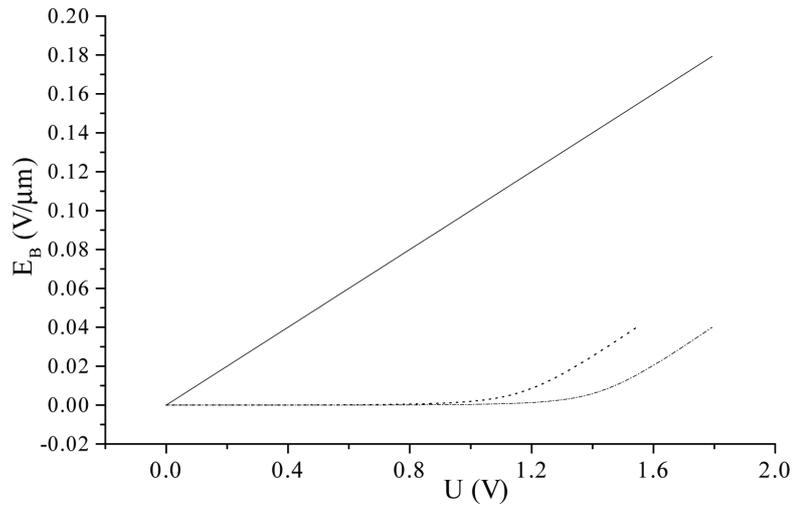


Figura 2.6: Campo elétrico no volume, $E_B = E(0)$, versus a voltagem aplicada, U , para $d = 10 \mu\text{m}$, $\lambda_0 \rightarrow \infty$ (linha sólida), $\lambda_0 = 0.36 \mu\text{m}$ (linha pontilhada), $\lambda_0 = 0.1 \mu\text{m}$ (linha traço-pontilhada).

elétrico efetivamente presente na amostra é desprezível em relação à aquele que se faz sentir na ausência de íons. Isto mostra que identificar o campo elétrico no volume com o valor do campo elétrico aplicado não é correto.

Comportamento dinâmico em células eletrolíticas

A eletrodinâmica clássica trata dos campos elétricos e magnéticos e das interações causadas por distribuições (macroscópicas) de cargas e correntes. Isto significa que o conceito de cargas localizadas e correntes tem validade somente em certos casos limites nos quais é considerado possível que distribuições de cargas e correntes estejam localizadas em um volume infinitesimal no espaço. Esta é uma óbvia contradição em escala microscópica, onde cargas e correntes são conhecidas como sendo objetos espaciais com dimensões bem determinadas. De qualquer forma, os limites considerados no processo de cálculo nos levam a resultados que são corretos em escala macroscópica.

Portanto, neste capítulo apresentamos o conjunto de equações que utilizaremos em todo o trabalho e que governam o comportamento dinâmico dos íons no sistema.

3.1 Equações Fundamentais

As próximas seções, então, serão dedicadas à obtenção das equações fundamentais que governam a distribuição de cargas e do campo na célula eletrolítica que estamos investigando.

3.1.1 Equação da continuidade

Para um meio contínuo (exemplo: um fluido puro) há uma equação fundamental que confirma a conservação do número de partículas e é chamada de equação da continuidade. Indicaremos por $\rho(\mathbf{r}, t)$ a densidade de partículas em torno do ponto \mathbf{r} em um certo tempo t . Para deduzir a equação da continuidade, consideramos um volume Ω limitado por uma superfície $S(\Omega)$. O número de partículas contidas em Ω é dado por

$$\mathcal{N} = \iiint_{\Omega} \rho \, d\Omega. \quad (3.1)$$

A variação temporal de \mathcal{N} é dada por

$$\frac{d\mathcal{N}}{dt} = \frac{d}{dt} \iiint_{\Omega} \rho \, d\Omega = \iiint_{\Omega} \frac{\partial \rho}{\partial t} \, d\Omega. \quad (3.2)$$

Se a indicarmos por $\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}$, onde \mathbf{v} é a velocidade, a densidade de corrente pode ser usada para escrever

$$\frac{d\mathcal{N}}{dt} = - \oint_{S(\Omega)} \mathbf{j} \cdot \boldsymbol{\nu} \, dS = - \iiint_{\Omega} \nabla \cdot \mathbf{j} \, d\Omega, \quad (3.3)$$

onde $\boldsymbol{\nu}$ é a normal a $S(\Omega)$ dirigida para fora, e o teorema da divergência foi aplicado. As Eqs. (3.2) e (3.3) juntas implicam que

$$\iiint_{\Omega} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} \right) \, d\Omega = 0. \quad (3.4)$$

Já que Ω é um volume arbitrário, da Eq. (3.4) segue que

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad (3.5)$$

que é a bem conhecida *equação da continuidade*. Dependendo do contexto, pode ser uma expressão para a conservação da massa [30, 31].

Uma interpretação comum é que a densidade de corrente é o movimento da densidade de cargas. A equação da continuidade diz que se cargas estiverem em movimento para fora do volume diferencial (isto é, se a divergência da densidade de corrente for positiva) então, a quantidade de carga dentro daquele volume começa a decrescer. Logo, a equação da continuidade nos leva à conservação de carga [32].

3.1.2 Equação de difusão

Na investigação da difusão de algumas substâncias em um meio contínuo, como a difusão de nêutrons em um reator nuclear, a difusão de um produto químico em um solvente, ou a difusão de íons em um meio, a equação de difusão desempenha um papel fundamental. A maior parte dos fenômenos de difusão obedece a uma relação linear da Lei de Fick:

$$\mathbf{j} = -D \nabla \rho, \quad (3.6)$$

onde D é o coeficiente de difusão, que depende das propriedades do meio. Esta expressão é válida na hipótese em que $|\nabla \rho|$ é uma quantidade pequena. Por outro lado, outros termos de ordem superior na derivada têm que ser levados em consideração. Se supusermos que as substâncias difundidas não são absorvidas nem emitidas pelo meio, a Eq. (3.5) tem de ser verificada. Invocando a Lei de Fick, introduzida acima, a Eq. (3.5) se torna

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - D \nabla^2 \rho = 0, \quad (3.7)$$

e esta é conhecida como *equação de difusão*.

Podemos tratar problemas idealizados, com densidades (ou concentrações) dependendo somente de uma coordenada espacial, tais que $\rho = \rho(z, t)$. Neste caso, a Eq. (3.7) se reduz a

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - D \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} = 0. \quad (3.8)$$

Uma situação prática é considerar o processo de difusão em uma célula de placas paralelas de espessura d , cujas superfícies limitantes são colocadas em $z = \pm d/2$, como será a geometria mais empregada neste trabalho. Para esta geometria, às vezes, é conveniente introduzir uma coordenada re-escalada $\zeta = z/d$, de modo tal que $-1/2 \leq \zeta \leq 1/2$. Desse modo, a Eq. (3.8) se torna

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{1}{\tau_D} \frac{\partial^2 \rho}{\partial \zeta^2} = 0, \quad (3.9)$$

onde $\tau_D = d^2/D$ tem dimensão de tempo e é conhecido como *tempo de difusão*. Este é um tempo característico de um processo particular de difusão.

3.1.3 Aplicação I – Difusão sem adsorção nas superfícies

Para obter o perfil da densidade (ou concentração) $\rho = \rho(z, t)$, para o caso em que as superfícies não são adsorventes, temos que procurar soluções da Eq. (3.8). Nesse caso, a corrente reduz-se à *corrente de difusão*

$$j = -D \frac{\partial \rho}{\partial z}. \quad (3.10)$$

Antes de considerarmos as condições de contorno e as condições iniciais, é necessário destacar dois requisitos gerais que têm de ser satisfeitos pela quantidade flutuante, a saber

$$\rho(z, t) = \rho(-z, t), \quad (3.11)$$

imposto pela simetria do problema, e

3.1. Equações Fundamentais

$$\int_{-d/2}^{d/2} \rho(z, t) dz = \rho_0 d, \quad (3.12)$$

onde $\rho_0 = \rho(z, t = 0)$ é a densidade inicial homogênea através da amostra. Como a condição inicial já é a situação de equilíbrio (pois não há adsorção) não há variação temporal de ρ e portanto $\rho_{eq} = \rho_0$. A Eq. (3.12) é a expressão para a conservação do número de partículas por unidade de área. Para as condições de contorno na ausência de adsorção foi considerado que

$$j(\pm d/2, t) = 0, \quad (3.13)$$

qualquer que seja t . A solução da Eq. (3.8) será procurada na forma

$$\rho(z, t) = \rho_{eq}(z) + \delta\rho(z, t), \quad (3.14)$$

onde

$$\rho_{eq}(z) = \lim_{t \rightarrow \infty} \rho(z, t) \quad (3.15)$$

é a solução da distribuição de partículas no estado estacionário. O sub-índice ($_{eq}$) significa equilíbrio. Portanto,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \delta\rho(z, t) = 0. \quad (3.16)$$

A substituição da Eq. (3.14) em (3.8) nos leva a

$$\frac{d^2 \rho_{eq}(z)}{dz^2} = 0 \quad (3.17)$$

e

$$\frac{\partial \delta\rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \delta\rho}{\partial z^2}. \quad (3.18)$$

3.1. Equações Fundamentais

Da Eq. (3.17) temos

$$\rho_{eq}(z) = \rho_{eq} + a z, \quad (3.19)$$

onde, da equação Eq. (3.11), $a = 0$. Portanto,

$$\rho_{eq}(z) = \rho_{eq} = \text{constante}. \quad (3.20)$$

A Eq. (3.18) pode ser resolvida por meio da separação de variáveis, admitindo que $\delta\rho(z, t) = Z(z)T(t)$. Uma solução geral, explorando a linearidade da Eq. (3.8), pode ser obtida na forma

$$\delta\rho(z, t) = \sum_{\beta} C_{\beta} \cos(\omega_{\beta} z) e^{-\beta^2 t}, \quad (3.21)$$

onde $\omega_{\beta} = \beta/\sqrt{D}$. Substituindo as equações (3.20) e (3.23) nas equações (3.12) e (3.13), qualquer que seja t , obtemos

$$\sum_{\beta} C_{\beta} \frac{\text{sen}(\omega_{\beta} d/2)}{\omega_{\beta} d/2} e^{-\beta^2 t} = \rho_0 - \rho_{eq}, \quad (3.22)$$

e

$$\sum_{\beta} C_{\beta} (\omega_{\beta} d/2) \text{sen}(\omega_{\beta} d/2) e^{-\beta^2 t} = 0. \quad (3.23)$$

A solução óbvia é $\rho_{eq} = \rho_0$ e $C_{\beta} = 0$. Isto indica que a presença da superfície não perturba a distribuição se não houver adsorção nas superfícies.

3.1.4 Aplicação II – Com adsorção nas superfícies

Neste caso, a equação de volume ainda é a Eq. (3.8) e, para superfícies idênticas, vale a Eq. (3.11). A densidade superficial de partículas adsorvidas será denotada

3.1. Equações Fundamentais

por $\sigma = \sigma(t)$. Os requerimentos que faltavam para se levar em conta a adsorção agora são expressos por meio da equação:

$$2\sigma(t) + \int_{-d/2}^{d/2} \rho(z, t) dz = \rho_0 d \quad (3.24)$$

ou

$$j(-d/2, t) = -D \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)_{z=-d/2} = \frac{d\sigma}{dt}, \quad (3.25)$$

e há uma outra equação semelhante para $z = d/2$. Para investigar as conseqüência do fenômeno de adsorção, uma equação cinética nas superfícies deve ser considerada. Uma equação de equilíbrio, amplamente usada nos contornos, é da forma [33]

$$\frac{d\sigma}{dt} = \kappa \rho(-d/2, t) - \frac{1}{\tau} \sigma(t), \quad (3.26)$$

onde κ e τ são os novos parâmetros que descrevem o fenômeno de adsorção, cujo significado físico será discutido mais adiante. A Eq. (3.26) simplesmente declara que a variação temporal da densidade superficial de partículas adsorvidas depende da densidade volumétrica de partículas diante das superfícies adsorvedoras e da densidade superficial de partículas já adsorvidas. Na Eq. (3.26), τ tem dimensão de tempo, e κ de comprimento sobre tempo. Conseqüentemente, se o fenômeno de adsorção está presente na amostra, da equação cinética (3.26) decorre que um comprimento intrínseco $\kappa\tau$ associado ao fenômeno pode ser introduzido. Isso se torna mais evidente se reescrevermos a Eq. (3.26) na forma

$$\tau \frac{d\sigma}{dt} = \kappa \tau \rho(-d/2, t) - \sigma(t). \quad (3.27)$$

Espera-se que $\kappa\tau$ esteja ligado ao alcance das forças superficiais responsáveis pelo fenômeno de adsorção [34].

Para resolver este problema, admitimos novamente que $\rho(z, t)$ tenha a forma dada em (3.14), junto com as Eqs. (3.15) e (3.16). Em analogia à Eq. (3.14), temos

3.1. Equações Fundamentais

$$\sigma(t) = \sigma_{eq} + \delta\sigma(t), \quad (3.28)$$

onde

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \delta\sigma(t) = 0. \quad (3.29)$$

No limite em que $t \rightarrow \infty$, levando-se em conta as Eqs. (3.15), (3.16), (3.28) e (3.29), da Eq. (3.26) obtemos

$$\kappa \rho_{eq} - \frac{1}{\tau} \sigma_{eq} = 0, \quad (3.30)$$

e, assim,

$$\sigma_{eq} = \kappa \tau \rho_{eq}. \quad (3.31)$$

A Eq. (3.24), no limite de $t \rightarrow \infty$, se torna

$$2\sigma_{eq} + \rho_{eq} d = \rho_0 d. \quad (3.32)$$

Se fizermos uso da Eq. (3.31), ρ_{eq} e σ_{eq} podem ser encontrados como sendo [12]

$$\rho_{eq} = \frac{\rho_0}{1 + 2\kappa\tau/d} \quad \text{e} \quad \sigma_{eq} = \frac{\kappa\tau/d}{1 + 2\kappa\tau/d} \rho_0 d. \quad (3.33)$$

A análise da evolução temporal das densidades $\rho(z, t)$ e $\sigma(t)$ para este problema foi apresentada em detalhes na Ref. [35]. Ali se mostra que a densidade $\rho(t)$ é dada por

$$\frac{2\rho(t^*)}{d} = \rho_0 \frac{r_1/r_2}{1 + r_1/r_2} - \sum_{\beta} \frac{\text{sen} X_{\beta}}{X_{\beta}} C_{\beta} e^{-X_{\beta} t^*}, \quad (3.34)$$

3.2. Equações de conservação das cargas

onde $X_\beta = \omega_\beta d/2$, $r_1 = \tau_D/4\tau_k$, $r_2 = \tau_D/4\tau$, e $t^* = 4t/\tau_D$. De igual maneira, a densidade de partículas no volume é dada por:

$$\rho(Z, t^*) = \rho_0 \frac{1}{1 + r_1/r_2} + \sum_{\beta} C_{\beta} \cos(X_{\beta} Z) e^{-X_{\beta}^2 t^*}, \quad (3.35)$$

onde $-1 \leq Z = 2z/d \leq 1$.

Na Fig. 3.1, o comportamento de $\rho(z, t^*)/\rho_0$ versus Z é mostrado para um conjunto significativo de parâmetros que fixam as razões entre os tempos característicos envolvidos no problema. As curvas mostram que à medida que r_2 cresce em relação a r_1 (isto é, à medida que a importância de k decresce quando comparada com τ) há uma crescente acumulação de partículas nas proximidades das superfícies, localizadas em $Z = \pm 1$. Isso indica que o tempo que caracteriza o fenômeno de adsorção, representado por τ_k , torna-se progressivamente maior, levando a uma acumulação de partículas não adsorvidas nas proximidades das superfícies.

3.2 Equações de conservação das cargas

A presença de íons modifica profundamente as propriedades elétricas do meio quando um campo externo é aplicado na amostra, porque o potencial elétrico não é mais uma função harmônica. Este aspecto já foi discutido nas seções anteriores na parte estática. De fato, na presença do campo elétrico externo, os íons movem-se sob o efeito da força elétrica até que uma distribuição de equilíbrio seja alcançada. Nesta situação, a densidade volumétrica de íons positivos, $n_+(z, t)$, é diferente da densidade volumétrica de íons negativos, $n_-(z, t)$. Alguns íons podem ser adsorvidos, por exemplo, em camadas dielétricas depositadas sobre os eletrodos. Neste caso, a conservação do número de íons requer que

$$\begin{aligned} \sigma_{1+}(t) + \sigma_{2+}(t) + \int_{-d/2}^{d/2} n_+(z, t) dz &= n_0 d + \sigma_{1+}(0) + \sigma_{2+}(0), \\ \sigma_{1-}(t) + \sigma_{2-}(t) + \int_{-d/2}^{d/2} n_-(z, t) dz &= n_0 d + \sigma_{1-}(0) + \sigma_{2-}(0), \end{aligned} \quad (3.36)$$

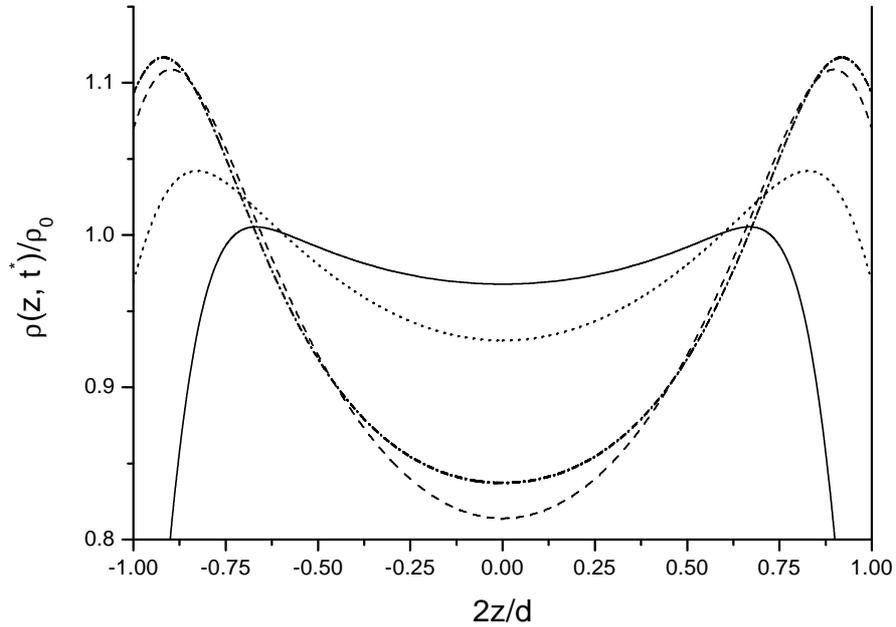


Figura 3.1: Comportamento de $\rho(z, t^*)/\rho_0$ versus $2z/d$, como previsto pela Eq. (3.35) para $t^* = 4t/\tau_D = 0.01$. As diversas curvas são para um conjunto de parâmetros r_1 e r_2 . A linha sólida corresponde a $r_1 = 10.0$ e $r_2 = 1.0$, linha pontilhada para $r_1 = 1.0$ e $r_2 = 1.0$, linha tracejada para $r_1 = 1.0$ e $r_2 = 5.0$, e a linha pontilhada e tracejada corresponde a $r_1 = 1.0$ e $r_2 = 10.0$.

onde $\sigma_{1\pm}$ e $\sigma_{2\pm}$ são as densidades superficiais de íons positivos e negativos adsorvidos nas superfícies em $z = \mp d/2$, respectivamente. As Eqs. (3.36) são, portanto, a generalização da Eq. (3.24) para o caso em que as superfícies não são idênticas e as duas espécies iônicas podem ser adsorvidas.

As densidades de corrente de cargas positivas e negativas são

$$\begin{aligned} j_+ &= -\mu_+ q \left\{ n_+ \frac{\partial V}{\partial z} + \frac{k_B T}{q} \frac{\partial n_+}{\partial z} \right\} \quad \text{e} \\ j_- &= -\mu_- q \left\{ n_- \frac{\partial V}{\partial z} - \frac{k_B T}{q} \frac{\partial n_-}{\partial z} \right\}, \end{aligned} \quad (3.37)$$

onde, por simplicidade, $j_{\pm} = j_{\pm}(z, t)$, $n_{\pm} = n_{\pm}(z, t)$ e $V = V(z, t)$. Nas Eqs. (3.37)

3.2. Equações de conservação das cargas

os primeiros termos representam a densidade de corrente devida à corrente ligada ao campo elétrico, ao passo que os outros termos são as densidades de corrente de difusão. Os parâmetros μ_{\pm} são as mobilidades de íons positivos e negativos e $D_{\pm} = (k_B T/q)\mu_{\pm}$ são os coeficientes de difusão para os dois tipos de íons [28].

As equações de conservação das cargas podem ser escritas como

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_+}{\partial t} - \mu_+ q \left\{ n_+ \frac{\partial V}{\partial z} + \frac{k_B T}{q} \frac{\partial n_+}{\partial z} \right\} &= 0 \quad \text{e} \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} + \mu_- q \left\{ n_- \frac{\partial V}{\partial z} - \frac{k_B T}{q} \frac{\partial n_-}{\partial z} \right\} &= 0. \end{aligned} \quad (3.38)$$

As Eqs. (3.38) têm de ser resolvidas juntamente com a equação de Maxwell introduzida na Seção 2.1. Nas duas camadas dielétricas, de espessura h e constante dielétrica ε_h , depositadas sobre os eletrodos para evitar a injeção de cargas, a carga líquida é nula. Finalmente, quando a carga iônica for levada em conta, o campo elétrico deverá satisfazer à equação de Poisson-Boltzmann.

Para terminar com a apresentação das principais equações, com as quais o trabalho foi desenvolvido, reescreveremos a equação de Poisson

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon}(n_+ - n_-), \quad (3.39)$$

e o potencial total que atravessa a amostra é

$$V_0 = -2E_h(t)h - \int_{-d/2}^{d/2} E_B(z, t) dz, \quad (3.40)$$

onde E_h é o campo dentro da camada dielétrica e E_B , que é o campo elétrico no volume, é dado da seguinte forma

$$\begin{aligned} E_B(z, t) &= \frac{q}{\varepsilon_{\perp}} \left(\int_{-d/2}^z n(z', t) dz' - \frac{\gamma}{d} \int_{-d/2}^{d/2} \left(\int_{-d/2}^z n(z'', t) dz'' \right) dz \right) \\ &- \gamma \frac{V_0}{d} - \frac{\gamma - 1}{\varepsilon_{\perp}} \sigma_1 q, \end{aligned} \quad (3.41)$$

3.2. Equações de conservação das cargas

onde $\gamma^{-1} = 1 + 2(\lambda\varepsilon_{\perp}/d\varepsilon_S)$. A obtenção da equação acima pode ser encontrada em [12]. A Eq. (3.41) nos dá o campo elétrico em termos da distribuição da carga iônica e, em função da voltagem aplicada.

Para se determinar a evolução temporal da distribuição iônica quando um potencial V_0 externo é aplicado, é necessário resolver a Eq. (3.38), onde $E_B = -\partial V/\partial z$ obtido da Eq. (3.41). As condições de contorno da Eq. (3.38) são $n_+(z, 0) = n_-(z, 0) = n_0$; isto significa que, antes da aplicação do campo elétrico externo a distribuição iônica está espalhada de forma homogênea por toda a amostra. As outras condições de contorno dependem do fenômeno de adsorção nas superfícies do eletrodo. Se cargas iônicas do cristal líquido não são adsorvidas pela superfície, $\sigma_1 = \sigma_2 = 0$, e a densidade de corrente se anula em $z = \pm d/2$, neste caso especial, as condições de contorno para a Eq. (3.38) são

$$\begin{aligned} j_+ &= -\mu_+q \left\{ n_+ \frac{\partial V}{\partial z} + \frac{k_B T}{q} \frac{\partial n_+}{\partial z} \right\} = 0, & \text{para } z = \pm d/2 & \text{ e} \\ j_- &= -\mu_-q \left\{ n_- \frac{\partial V}{\partial z} + \frac{k_B T}{q} \frac{\partial n_-}{\partial z} \right\} = 0, & \text{para } z = \pm d/2. & \end{aligned} \quad (3.42)$$

Por outro lado, quando há adsorção de íons nas superfícies, é necessário formular uma equação que descreva o balanço de cargas nas superfícies. Então admitimos que [36]

$$\begin{aligned} j_{\pm} &= \pm \frac{d\sigma_{1\pm}}{dt} = \pm q \left(\kappa_{t\pm} n_{t\pm} - \frac{1}{\tau_{t\pm}} \sigma_{1\pm} \right) & \text{para } z = -d/2 & \text{ e} \\ j_{\pm} &= \pm \frac{d\sigma_{2\pm}}{dt} = \pm q \left(\kappa_{t\pm} n_{t\pm} - \frac{1}{\tau_{t\pm}} \sigma_{2\pm} \right) & \text{para } z = +d/2, & \end{aligned} \quad (3.43)$$

onde $\kappa_{t\pm}$ e $\tau_{t\pm}$ são parâmetros fenomenológicos que descrevem os fenômenos de adsorção e de dessorção para íons positivos e negativos.

A justificativa desta última seção é que estas equações são a base para os cálculos futuros, apresentadas aqui por questão de comodidade.

Capítulo 4

Adsorção iônica e efeitos transitórios em células eletrolíticas

Este capítulo está dedicado ao estudo da influência da adsorção iônica sobre os fenômenos transitórios em uma célula eletrolítica submetida a uma diferença de potencial do tipo degrau. No limite de baixas voltagens, as equações podem ser linearizadas e assim podemos obter a solução analítica para as densidades de íons volumétrica e superficial, e para o comportamento do potencial elétrico no volume. Nesse limite, obtemos também o tempo de relaxação para o fenômeno transitório. Para uma voltagem aplicada $V_0 \leq 25$ mV, o tempo de relaxação é da ordem de décimos de segundos, característico de um cristal líquido nemático comercial. Para grandes valores do potencial aplicado, o tempo de relaxação é uma função decrescente de V_0 . Este resultado é interpretado com um modelo simples, de acordo com a idéia de que as cargas iônicas estão localizadas em uma camada superficial, cuja espessura depende do potencial aplicado [19, 10].

4.1 Introdução

Para simplificar ao máximo nosso problema, suporemos, como temos feito até aqui, que na ausência do campo elétrico externo o líquido seja local e globalmente neutro. Neste caso, na ausência da diferença de potencial aplicada, o potencial elétrico na célula é independente da posição, e o campo elétrico é zero. Esta hipótese implica que a energias de adsorção dos íons positivos e negativos nas paredes dos

eletrodos são as mesmas. Como a energia de adsorção pode ser identificada com a energia de interação eletrostática de um dado íon com sua imagem no substrato, admitimos que os íons tenham carga q e dimensão geométrica ℓ [65, 66]. Como na Ref. [9], admitiremos que: 1) os íons estão dispersos em um líquido isotrópico isolante cuja constante dielétrica é ε ; 2) a voltagem externa é do tipo degrau de amplitude V_0 e aplicada em $t = 0$; 3) os eletrodos são perfeitamente bloqueantes, mas podem adsorver íons; 4) a mobilidade iônica, μ , e o coeficiente de difusão, D , não são independentes um do outro, ou seja, $D/\mu = (k_B T)/q$; 5) a densidade de íons, no equilíbrio termodinâmico e na ausência das superfícies limítrofes e do campo elétrico externo, é N .

Mostraremos como resolver as equações fundamentais que governam a redistribuição dos íons num líquido submetido a uma diferença de potencial (ver Fig. 4.1) e, por conseguinte, como determinar o tempo de relaxação na presença do fenômeno de adsorção nas superfícies. Este problema é de alguma importância, tanto do ponto de vista experimental quanto do ponto de vista teórico [39, 40, 41]. Um exemplo ilustrativo é a determinação da frequência para a qual o movimento dos íons começa a desempenhar um papel importante na dinâmica do sistema, quando uma voltagem de forma sinusoidal é aplicada à célula [42, 43, 44].

Na análise que apresentaremos a seguir, admitiremos que o processo de adsorção-dessorção é bem descrito pela equação cinética (3.26) que aparece no modelo de Langmuir [45] e que se baseia nas seguintes hipóteses: 1) todos os *sítios* capazes de adsorver íons são equivalentes; 2) a superfície é uniforme; 3) somente uma monocamada de partículas adsorvidas é possível e, por fim, 4) a probabilidade de uma partícula ser adsorvida é independente da densidade de partículas já adsorvidas. As hipóteses 1, 2, e 3 são verificadas no sistema em consideração. Contudo, quando as partículas adsorvidas são íons – portanto, partículas carregadas – a validade da hipótese 4 é bastante questionável. De qualquer modo, como trabalharemos no limite de baixa voltagem e supondo que a densidade de íons no equilíbrio termodinâmico seja pequena, a dependência dos coeficientes de adsorção-dessorção com a densidade superficial de partículas adsorvidas pode ser negligenciada. Assim, o modelo de Langmuir que empregaremos para analisar o fenômeno de adsorção-dessorção pode funcionar bem para o sistema considerado na nossa análise. Uma análise mais rigorosa, válida no caso em que a adsorção de íons seja grande, requer uma descrição do fenômeno de adsorção-dessorção por meio de um modelo como o

proposto por Temkin [45]. Uma análise da influência da voltagem externa numa célula eletrolítica, usando o modelo de Temkin, foi proposta tempos atrás por Delahay e outros [46, 47, 48], mas sem levar em conta a influência da camada dielétrica entre os eletrodos e a célula, como fazemos aqui.

A parte final do capítulo é dedicada aos efeitos transitórios, que nos últimos anos têm sido objeto de crescente interesse [9], principalmente no estudo de deposição eletroforética, dieletroforese, auto-montado, gravação de memória, cristais líquidos nemáticos e outros campos [7].

Por meios da solução numérica, analisamos a dependência do tempo característico do transitório com a amplitude do potencial aplicado no regime de pequenos e grandes valores do potencial aplicado (o último da ordem de alguns volts). Também introduzimos a hipótese que ambos os eletrodos estão no potencial sem carga [49]. Além disso, omitimos a capacitância das camadas superficiais [50]. Embora esta hipótese seja bastante restritiva para aplicações práticas, acreditamos que a análise apresentada aqui pode ser considerada como uma aproximação de ordem zero de um sistema real e pode também estimular futuras investigações nesta direção. O limite de $V \gg 25$ mV é discutido com bastante cuidado.

As equações fundamentais do problema são discutidas e revisadas na Sec. 4.2. O caso em que o potencial aplicado é pequeno em relação à voltagem térmica, $V_T = k_B T/q$, de modo que as equações possam ser linearizadas, é assunto da Sec. 4.3. Ali, determinamos os perfis da densidade volumétrica de íons e do potencial elétrico através da célula. Também obtemos a equação de autovalores que determina os tempos de relaxação da redistribuição de íons. Na Sec. 4.4, comparamos soluções analíticas com os resultados obtidos por meio de análise numérica, mostrando que o acordo entre os resultados analíticos e numéricos é muito bom. Algumas conclusões são apresentadas na Sec. 4.5. Por fim, no Apêndice 7.1 analisamos em quais condições a camada superficial de Stern pode ser omitida [7, 8]. Mostramos que, no caso em que a aproximação linear funciona bem, não há necessidade de se introduzir a camada de Stern, ligada às dimensões finitas dos íons.

4.2 Equações fundamentais

Como temos feito até aqui, admitiremos que a célula tenha a forma de um *slab*. O sistema de referência, usado na descrição, tem como normal às superfícies o eixo z e origem no centro da amostra. As quantidades físicas, mais uma vez, têm dependência espacial somente em z e temporal em t . A célula eletrolítica tem espessura d com constante dielétrica ε , e tem depositada sobre suas superfícies, camadas dielétricas de espessura h e constante dielétrica ε_h , como podemos ver na Fig. 4.1.

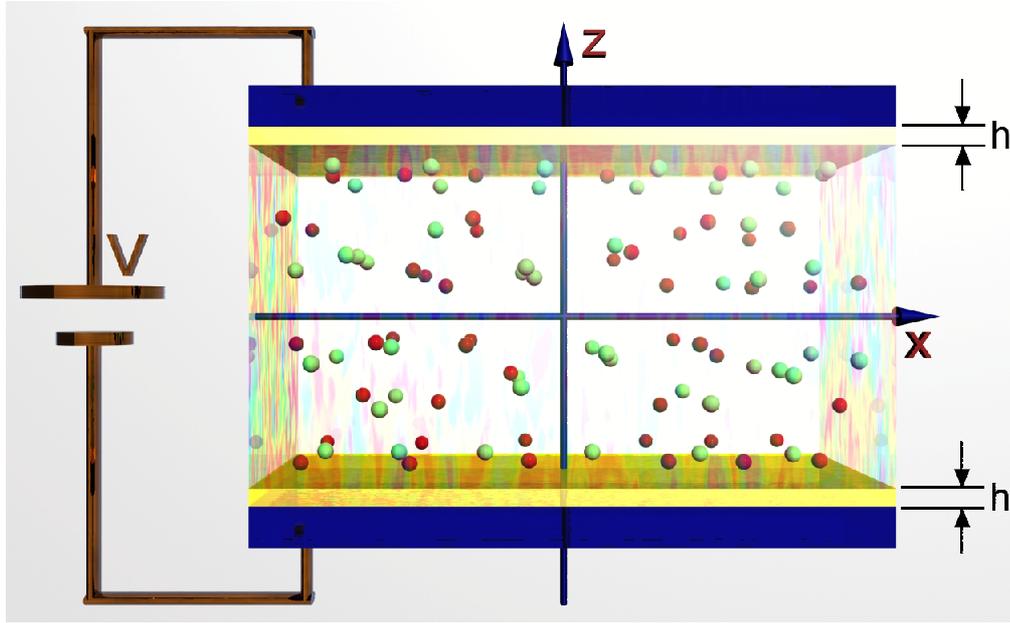


Figura 4.1: Representação esquemática de uma célula eletrolítica com camadas dielétricas depositadas sobre as superfícies internas dos eletrodos.

No capítulo 3, foram introduzidas as principais equações a serem utilizadas no trabalho. Para começar, faremos uso da equação que determina a densidade de corrente iônica, introduzida em (3.37), aqui reescrita de forma mais simplificada, a saber

$$j_r = -D \left(\frac{\partial n_r}{\partial z} \pm \frac{q n_r}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right), \quad (4.1)$$

onde $r = +$ ou $r = -$, o sinal \pm no interior da equação será $+$ quando $r = +$ e $-$

4.2. Equações fundamentais

quando $r = -$ (daqui em diante esta notação será bastante útil para compactar as equações quando os dois tipos de íons forem considerados). Precisaremos também da equação da continuidade, Eq. (3.38), que, nesta notação simplificada, se torna:

$$\frac{\partial n_r}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial n_r}{\partial z} \pm \frac{q n_r}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right), \quad (4.2)$$

onde $D = \mu (k_B T)/q$. Por fim, a equação de Poisson (3.39) completa o conjunto de equações a serem resolvidas para o volume da amostra. Para a superfície, usaremos a equação cinética (3.26), proposta por Langmuir [33], também aqui reescrita em forma compactada:

$$\frac{d\sigma_r}{dt} = \kappa n_r - \frac{1}{\tau} \sigma_r. \quad (4.3)$$

As condições de contorno para a densidade de íons, na presença do fenômeno de adsorção, são expressas por

$$j_r = \pm \frac{d\sigma_r}{dt}, \quad (4.4)$$

mas aqui o sinal é $-$ quando $z = -d/2$, e $+$ quando $z = d/2$. Esta equação satisfaz a conservação do número de íons, Eq. (3.36), e é reescrita aqui como

$$\sigma_r(-d/2, t) + \sigma_r(+d/2, t) + \int_{-d/2}^{d/2} n_r(z, t) dz = N d. \quad (4.5)$$

Usando a Eq. (4.4), as condições de contorno (4.3) se tornam

$$\begin{aligned} + D \left(\frac{\partial n_r}{\partial z} \pm \frac{q}{k_B T} n_r \frac{\partial V}{\partial z} \right) &= \kappa n_r - \frac{1}{\tau} \sigma_r, \\ - D \left(\frac{\partial n_r}{\partial z} \pm \frac{q}{k_B T} n_r \frac{\partial V}{\partial z} \right) &= \kappa n_r - \frac{1}{\tau} \sigma_r, \end{aligned} \quad (4.6)$$

4.2. Equações fundamentais

para $z = -d/2$ e $z = d/2$, respectivamente.

Agora, nas condições de contorno para o potencial, temos que levar em conta a presença das camadas dielétricas. A diferença de potencial nos eletrodos deve ser igual ao potencial aplicado V_0 e admitiremos que a voltagem no centro da célula seja a voltagem de referência. Portanto,

$$V(z = \pm d/2 \pm h) = \pm \frac{V_0}{2}, \quad (4.7)$$

e o campo elétrico está direcionado ao longo de $-z$, indicado por $-E$, onde $E > 0$. Além disso, o campo elétrico deve obedecer à condição de continuidade proposta, na interface célula-dielétrico (3.41), que fornece:

$$\varepsilon E(-d/2, t) = \varepsilon_h E_h(t) + q\sigma, \quad (4.8)$$

onde $\sigma = \sigma_+ - \sigma_-$ e $E_h(t)$ é o campo elétrico no interior da camada dielétrica. Se, nas camadas dielétricas, não houver cargas livres, o campo elétrico E_h será independente da posição. Isto nos mostra que, em $z = -d/2$, podemos ter

$$\begin{aligned} V_h(t) &= V(-d/2, t) = -V_0/2 - hE_h(t) \\ &= -\frac{V_0}{2}\gamma + q\sigma \frac{h\gamma}{\varepsilon_h} + q \frac{h\gamma}{d\varepsilon_h} \int_{-d/2}^{d/2} dz' \int_{-d/2}^{z'} n(z'', t) dz'', \end{aligned} \quad (4.9)$$

onde $n = n_+ - n_-$ e $\gamma = d\varepsilon_h / (d\varepsilon_h + 2h\varepsilon)$.

A condição inicial (i.e., para $t = 0$) pode ser obtida diretamente das Eqs. (4.3) e (4.5), pois, nesse caso,

$$2\sigma_{\text{eq}} + n_{\text{eq}}d = Nd, \quad (4.10)$$

e

$$\kappa n_{\text{eq}} - \frac{1}{\tau} \sigma_{\text{eq}} = 0, \quad (4.11)$$

onde n_{eq} e σ_{eq} são as densidades de volume e de superfície no estado de equilíbrio, respectivamente, que podem obtidas das Eqs. (4.10) e (4.11) como

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{eq}} &= \frac{1}{2} N d \frac{1}{1 + d/(2\kappa\tau)}, \\ n_{\text{eq}} &= N \frac{d/(2\kappa\tau)}{1 + d/(2\kappa\tau)},\end{aligned}\tag{4.12}$$

na ausência de um campo elétrico. Vale a pena observar que as equações acima são as Eqs. (3.33), obtidas no Capítulo 3. Lá, essas equações de equilíbrio eram obtidas no limite em que $t \rightarrow \infty$. Aqui, estamos considerando que a situação de partida, antes da aplicação do campo elétrico, é já a de equilíbrio.

4.3 Análise linear

Para linearizar as equações acima, admitimos que a presença de um campo elétrico externo fraco produza apenas pequenas perturbações na distribuição de íons [43]. Desse modo, temos

$$\begin{aligned}n_r(z, t) &= n_{\text{eq}} + \delta n_r(z, t), \\ \sigma_r(t) &= \sigma_{\text{eq}} + \delta \sigma_r(t),\end{aligned}\tag{4.13}$$

onde $\delta n_r(z, t) \ll n_{\text{eq}}$, o que nos permite escrever a seguinte relação:

$$\frac{q}{k_B T} n_r \frac{\partial V}{\partial z} \sim \frac{q}{k_B T} n_{\text{eq}} \frac{\partial V}{\partial z}.\tag{4.14}$$

Portanto, usando as Eqs. (4.13), a equação da continuidade, Eq. (3.38), e a equação de Poisson, Eq. (3.39), se tornam, respectivamente,

$$\frac{\partial \delta n_r}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \delta n_r}{\partial z} \pm \frac{q}{K_B T} n_{\text{eq}} \frac{\partial V}{\partial z} \right),\tag{4.15}$$

e

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon}(\delta n_+ - \delta n_-), \quad (4.16)$$

e as condições de contorno (4.6) são simplificadas, adquirindo as formas:

$$\begin{aligned} +D \left(\frac{\partial(\delta n_r)}{\partial z} \pm \frac{q}{k_B T} n_{eq} \frac{\partial V}{\partial z} \right) &= k\delta n_r - \frac{1}{\tau} \sigma_r, \\ -D \left(\frac{\partial(\delta n_r)}{\partial z} \pm \frac{q}{k_B T} n_{eq} \frac{\partial V}{\partial z} \right) &= k\delta n_r - \frac{1}{\tau} \sigma_r, \end{aligned} \quad (4.17)$$

para $z = -d/2$ e para $z = d/2$, respectivamente.

As quantidades que devemos determinar – a saber, as quantidades (δn_r) que modificam as distribuições iônicas do sistema –, podem ser separadas em duas partes, em componentes transitórias e em componentes de equilíbrio, denotadas pelos sub-índices t e e , respectivamente, na forma abaixo:

$$\delta n_r(z, t) = \delta n_r^t(z, t) + \delta n_r^e(z), \quad (4.18)$$

onde, agora, equilíbrio se refere a $t \rightarrow \infty$. A mesma idéia pode ser usada para escrever as componentes do potencial elétrico e para as densidades superficiais de cargas:

$$V(z, t) = V^t(z, t) + V^e(z), \quad (4.19)$$

$$\delta \sigma_r(t) = \delta \sigma_r^t(t) + \delta \sigma_r^e. \quad (4.20)$$

4.3.1 As componentes do equilíbrio

Num primeiro instante, antes de iniciar (ou ligar) o nosso sistema, a densidade volumétrica de íons é $n_r(z, 0) = n_{eq}$, e a densidade superficial é $\sigma_r(\pm d/2, 0) =$

4.3. Análise linear

$\sigma_{\text{eq}}(\pm d/2)$, Portanto, $\delta n_r(z, 0) = 0$ e $\delta \sigma_r(\pm d/2, 0) = 0$. Levando em conta que as componentes transitórias se anulam para $t \rightarrow \infty$ e substituindo as Eqs. (4.18) e (4.20), em (4.15) e (4.16), descobrimos que as soluções para as componentes do equilíbrio satisfazem as equações

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\delta n_r^e)}{\partial z} &\pm \frac{q}{k_B T} n_{\text{eq}} \frac{\partial V^e}{\partial z} = 0, \\ \frac{\partial^2 V^e}{\partial z^2} &= -\frac{q}{\varepsilon}(\delta n_+^e - \delta n_-^e). \end{aligned} \quad (4.21)$$

De igual maneira, da equação (4.20), usada em (4.17), segue que:

$$\kappa \delta n_r^e - \frac{1}{\tau} \delta \sigma_r^e = 0, \quad (4.22)$$

para $z = \pm d/2$ ou, mais simplesmente,

$$\delta \sigma_r^e = \kappa \tau \delta n_r^e. \quad (4.23)$$

Da Eq. (4.21), obtemos

$$\delta n_r^e(z) = \mp \frac{q}{k_B T} n_{\text{eq}} V^e(z). \quad (4.24)$$

Substituindo a Eq. (4.23) na Eq. (4.21), temos

$$\frac{d^2 V^e}{dz^2} = 2 \frac{n_{\text{eq}} q^2}{\varepsilon k_B T} V^e(z) = \frac{1}{\lambda_{\text{eq}}^2} V^e(z). \quad (4.25)$$

A quantidade

$$\lambda_{\text{eq}}^2 = \frac{\varepsilon k_B T}{2 n_{\text{eq}} q^2}, \quad (4.26)$$

4.3. Análise linear

é o comprimento efetivo de Debye [8] quando o fenômeno de adsorção é levado em consideração.

A solução da Eq. (4.25) é

$$V^e(z) = C_1 \sinh(z/\lambda_{\text{eq}}). \quad (4.27)$$

Assim, das Eqs. (4.23) e (4.24), obtemos

$$\delta n_r^e(z) = \mp \frac{qn_{\text{eq}}}{k_B T} C_1 \sinh(z/\lambda_{\text{eq}}), \quad (4.28)$$

$$\delta \sigma_r^e = \kappa \tau \frac{qn_{\text{eq}}}{k_B T} C_1 \sinh(d/2\lambda_{\text{eq}}), \quad (4.29)$$

e, na última equação, escolhemos $z = -d/2$ por simplicidade.

Podemos determinar o coeficiente C_1 , impondo as condições de contorno para o potencial aplicado e usando o método perturbativo. Note que no caso em que não existam camadas dielétricas ($h = 0$), o potencial nas bordas é $V(\pm d/2) = \pm V_0/2$; assim, temos a solução exata:

$$C_1 = \frac{V_0}{2} \sinh(d/2\lambda_{\text{eq}}). \quad (4.30)$$

As Eqs. (4.27), (4.28), (4.29) e (4.9) devem ser resolvidas para definir a constante de integração C_1 quando $h \neq 0$. Na aproximação de ordem zero, admitimos que $n = n_+^e - n_-^e = 0$ e $\sigma = \sigma_+^e - \sigma_-^e = 0$. Segue que

$$C_1^{(0)} = \frac{V_0}{2} \frac{\gamma}{\sinh(d/2\lambda_{\text{eq}})}. \quad (4.31)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} n^{e(0)} &= n_+^{e(0)} - n_-^{e(0)} \\ &= \frac{V_0 q}{k_B T} n_{\text{eq}} \gamma \frac{\sinh(z/\lambda_{\text{eq}})}{\sinh(-d/2\lambda_{\text{eq}})}, \end{aligned} \quad (4.32)$$

onde $\gamma = d\varepsilon_h/(d\varepsilon_h + 2h\varepsilon)$.

Introduzindo a solução de ordem zero para a densidade volumétrica de íons, (4.28), e para a densidade superficial, (4.29), na Eq. (4.9), obtemos a solução de primeira ordem

$$C_1 = -\frac{V_0\gamma}{2X} \left[1 - \frac{hk\tau\gamma\varepsilon}{\varepsilon_h\lambda_{\text{eq}}^2} \right] - \frac{V_0h\gamma^2\varepsilon}{2\lambda_{\text{eq}}X^2d\varepsilon_h} [2\lambda_{\text{eq}}X + dY], \quad (4.33)$$

onde $X = \sinh(-d/2\lambda_{\text{eq}})$ e $Y = \cosh(-d/2\lambda_{\text{eq}})$. Outras correções (iniciando em segunda ordem h^2) podem ser encontradas iterativamente. Para obter uma convergência razoável, são necessárias diversas iterações para se determinar C_1 .

4.3.2 Relaxação das Componentes Transitórias

Usando as Eqs. (4.18)–(4.20) e as Eqs. (4.15)–(4.17), obtemos para as componentes transitórias as seguintes expressões:

$$\frac{\partial(\delta n_r^t)}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial(\delta n_r^t)}{\partial z} \pm \frac{q}{k_B T} n_{\text{eq}} \frac{\partial V^t}{\partial z} \right), \quad (4.34)$$

$$\frac{\partial^2 V^t}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon} (\delta n_+^t - \delta n_-^t), \quad (4.35)$$

e as condições de contorno

$$D \left(\frac{\partial(\delta n_r^t)}{\partial z} \pm \frac{q}{k_B T} n_{\text{eq}} \frac{\partial V^t}{\partial z} \right) = \kappa \delta n_r^t - \frac{1}{\tau} \delta \sigma_r^t, \quad (4.36)$$

$$-D \left(\frac{\partial(\delta n_r^t)}{\partial z} \pm \frac{q}{k_B T} n_{\text{eq}} \frac{\partial V^t}{\partial z} \right) = \kappa \delta n_r^t - \frac{1}{\tau} \delta \sigma_r^t, \quad (4.37)$$

para $z = \pm d/2$.

Buscamos soluções para as equações de volume da seguinte forma:

$$\delta n_r^t(z, t) = \psi_r(z) e^{-at} \quad \text{e} \quad V^t(z, t) = \phi(z) e^{-at}, \quad (4.38)$$

4.3. Análise linear

onde $a > 0$, pois procuramos soluções que se anulem quando $t \rightarrow \infty$. Levando em conta a equação para a densidade de corrente, Eq. (4.4), podemos reescrever as condições de contorno (4.36) e (4.37) como

$$\frac{d\delta\sigma_r^t(t)}{dt} = \kappa\delta n_r^t(t) - \frac{1}{\tau}\delta\sigma_r^t(t), \quad \text{para } z = \pm d/2. \quad (4.39)$$

Como resultado da Eq. (4.38) aplicadas na equação cinética nas interfaces, Eq. (4.37), obtemos a solução

$$\delta\sigma_r^t(t) = M_{\pm} e^{-t/\tau} + \frac{\kappa\tau}{1-a\tau}\psi_r(\pm d/2)e^{-at}, \quad (4.40)$$

onde M_{\pm} são constantes de integração a serem determinadas pelas condições de contorno. Substituindo as Eqs. (4.38) e (4.40) nas Eqs. (4.36) e (4.37), obtemos

$$\begin{aligned} \left(\psi_r' \pm \frac{qn_{eq}}{k_B T}\phi'\right) e^{-at} &= -\frac{\kappa}{D} \frac{a\tau}{1-a\tau}\psi_r e^{-at} - \frac{1}{D\tau}M_{-} e^{-t/\tau}, \\ \left(\psi_r' \pm \frac{qn_{eq}}{k_B T}\phi'\right) e^{-at} &= +\frac{\kappa}{D} \frac{a\tau}{1-a\tau}\psi_r e^{-at} + \frac{1}{D\tau}M_{+} e^{-t/\tau}, \end{aligned} \quad (4.41)$$

para $z = -d/2$ e $z = d/2$, respectivamente. As Eqs. (4.41) devem ser válidas para todo t e, portanto, $M_{+} = M_{-} = 0$.

Das Eqs. (4.35), levando em conta a simetria do problema, obtemos

$$\psi_r(z) = \pm B_1 \sinh(\nu_1 z) + B_3 \sinh(\nu_3 z), \quad (4.42)$$

$$\phi(z) = A_1 z - \frac{2q}{\varepsilon\nu_1^2} B_1 \sinh(\nu_1 z), \quad (4.43)$$

onde

$$\nu_1 = (1/\lambda_{eq}) \sqrt{1 - (a/D)\lambda_{eq}^2} \quad \text{e} \quad \nu_3 = i\sqrt{a/D}. \quad (4.44)$$

A condições de contorno para o potencial são

$$\phi(-d/2, t)e^{-at} - V^e(-d/2) = V_h(t). \quad (4.45)$$

Substituindo a Eq. (4.43) na Eq. (4.45), temos

$$A_1 = \frac{2B_1}{d} \left[-\frac{2q}{\varepsilon\nu_1^2} X_d - \frac{2q\kappa\tau}{1-a\tau} \frac{h\gamma}{\varepsilon_h} X_d + \frac{2qh\gamma}{d\varepsilon_h} \left(\frac{2X_d}{\nu_1^2} + \frac{dY_d}{\nu_1} \right) \right], \quad (4.46)$$

onde

$$X_d = -\sinh(d/(2\lambda_{\text{eq}})) \quad \text{e} \quad Y_d = \cosh(d/(2\lambda_{\text{eq}})).$$

Impondo as condições de contorno (4.41), obtemos $B_3 = 0$ e

$$\begin{aligned} & \left(1 - \frac{\kappa a \tau}{D(1-a\tau)} \nu_1^2 \lambda_{\text{eq}}^2 \frac{d}{2} + \frac{h\gamma\varepsilon}{d\varepsilon_h} \left(\frac{d\kappa\tau\nu_1^2}{1-a\tau} - 2 \right) \right) = \\ & = \coth \left(-\nu_1 \frac{d}{2} \right) \left(-1 + \nu_1^2 \lambda_{\text{eq}}^2 + \frac{2h\gamma\varepsilon}{d\varepsilon_h} \right) \nu_1 \frac{d}{2} \end{aligned} \quad (4.47)$$

que é a equação de autovalores do presente problema.

4.3.3 Discussão sobre os tempos de relaxação na ausência da camada dielétrica

Considerando o caso particular em que o sistema não tenha a camada dielétrica, isto é, que $h = 0$, podemos reescrever a Eq. (4.47) na seguinte forma [10]:

$$\left(1 - \frac{\kappa a \tau}{D(1-a\tau)} \nu_1^2 \lambda_{\text{eq}}^2 \frac{d}{2} \right) \tanh \left(\nu_1 \frac{d}{2} \right) = (1 - \nu_1^2 \lambda_{\text{eq}}^2) \nu_1 \frac{d}{2}. \quad (4.48)$$

Por simplicidade, consideraremos, separadamente, as soluções da equação acima na ausência e na presença do efeito de adsorção.

Sem o efeito de adsorção ($\kappa = 0$)

Se $\kappa = 0$, então $n_{\text{eq}} = N$ e $\lambda_{\text{eq}} = \lambda = \sqrt{\varepsilon k_B T / (2Nq^2)}$. Quando ν_1 é real, isto é, para $a \leq D/\lambda^2$, uma das soluções da Eq. (4.48) é $\nu_1 = 0$, ou seja, $a = D/\lambda^2$. Este primeiro autovalor não tem significado físico. Portanto, corresponde ao caso em que não há separação dos íons (veja-se a Eq.(4.42)). Então, procuraremos por um segundo tempo de relaxação da forma $a = bD/(\lambda d)$, onde b é um coeficiente numérico a ser determinado. Depois de um cálculo simples, obtemos a forma adimensional

$$\tanh\left(\frac{\sqrt{1-b\gamma}}{2\gamma}\right) = \frac{1}{2}b\sqrt{1-b\gamma}, \quad (4.49)$$

onde $\gamma = \lambda/d$. Levando em conta que $\lambda \ll d$, podemos encontrar a solução substituindo $b = b_0 + \delta b$ e desenvolvendo em série de potências de δb a equação de autovalores. Este procedimento nos dá $b_0 = 2$ e

$$\delta b = 2\sqrt{1-2\gamma} \frac{\tanh\left(\frac{\sqrt{1-2\gamma}}{2\gamma}\right) - \sqrt{1-2\gamma}}{1-3\gamma + (1/2)\text{sech}^2\left(\frac{\sqrt{1-2\gamma}}{2\gamma}\right)}. \quad (4.50)$$

Conseqüentemente, o autovalor é $\nu_1 \sim (1/\lambda)\sqrt{1-2(\lambda/d)}$. Portanto, obtemos $a = bD/(\lambda d)$ e o tempo de relaxação relevante é

$$t_d = \frac{\lambda d}{bD} \sim \frac{\lambda d}{2D}, \quad (4.51)$$

de acordo com a Ref. [9].

Note que são possíveis outras soluções com tempos de relaxação muito curtos quando $a > D/\lambda^2$ e ν_1 é imaginário. O autovalor da equação é

$$\tan(|\nu_1|d/2) = (1 + \lambda^2|\nu_1|^2)|\nu_1|d/2, \quad (4.52)$$

onde

$$|\nu_1| = \frac{1}{\lambda_{\text{eq}}}\sqrt{\frac{a}{D}\lambda^2 - 1}. \quad (4.53)$$

Neste caso, temos soluções oscilatórias.

Com o efeito de adsorção ($\kappa \neq 0$)

A Eq. (4.48) tem um número infinito de soluções, correspondendo a um infinito número de tempos de relaxação da componente transitória da solução, definido como $t_d = 1/a$. Entretanto, nem todos têm significado físico. Isto significa que a solução do problema é obtida pela superposição de soluções da forma das Eqs. (4.38) somente com valores aceitáveis de ν_1 .

A primeira solução é facilmente encontrada como sendo $\nu_1 = 0$, que significa que $a = \lambda_{\text{eq}}^2/D$. De qualquer forma, esta solução não é interessante porque corresponde ao caso em que não existe separação de cargas. O mais importante são as outras soluções, que podem ser encontradas numericamente. Note que soluções com t_d menores que τ , que é um típico tempo na escala de fenômenos de adsorção, também não são interessantes. De fato, os transitórios no volume não podem ser maiores que aqueles do fenômeno de adsorção nas superfícies. Uma regra geral para as propriedades da solução é que, no limite de pequenas amplitudes da voltagem aplicada, t_d é, praticamente, independente de V_0 .

4.4 Resultados e discussões

Consideramos, sempre, uma célula eletrolítica cujos valores das variáveis e das constantes (os parâmetros físicos usados para o cálculo) podem ser vistos na tabela 4.1.

Os parâmetros usados aqui correspondem àqueles de um cristal líquido dopado [70]. Espera-se que os resultados sejam qualitativamente similares ao caso em que a concentração de íons é muito baixa. Finalmente, admitimos que a adsorção ocorra nas superfícies que separam a célula das camadas dielétricas, com κ e τ adquirindo valores como aqueles citados na tabela 4.1, a não ser em algum caso que necessite um limite especial.

As soluções analíticas são encontradas usando a análise linear apresentada na seção anterior, para as componentes transitórias e de equilíbrio. Como a linearização é válida somente quando o potencial aplicado é pequeno, fizemos também simulações numéricas para estudar a dinâmica do sistema. Detalhes do cálculo numérico podem ser vistos no Apêndice 7.2.

Como mencionado anteriormente, a resposta do sistema (ao aplicar um poten-

4.4. Resultados e discussões

Tabela 4.1: Valores dos parâmetros físicos usados na simulação. Unidades no (SI).

Símbolo	Variáveis	Valores/Unidades
q	Carga elétrica	$1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$
d	Espessura da célula	$25 \mu\text{m}$
h	Espessura das camadas dielétricas	$0 - 2 \times 10^{-8} \text{ m}$
N	Densidade total de íons monovalentes	$4.2 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$
D	Coefficiente de difusão	$8.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$
T	Temperatura	300 K
ε	Constante dielétrica do volume	$6.7 \varepsilon_0$
ε_h	Constante dielétrica das camadas	$2.1 \varepsilon_0$
ε_0	Permissividade dielétrica no vácuo	$8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$
V_0	Potencial externo	$0.1 - 25 \text{ mV}$
κ	Constante de adsorção	$10^{-6} - 10^{-2} \text{ m/s}$
τ	Constante de desorção	$10^{-6} - 10^{-2} \text{ s}$

cial do tipo degrau) é um decaimento exponencial até atingir o estado de equilíbrio, como mostrado como exemplo na Fig. 4.2. Mostramos a evolução temporal de $n_p(\zeta, t)$, $V(\zeta, t)$ em $\zeta = -d/2 + l/2$ e de $\sigma_p(-d/2, t)$, para $V_0 = 0.1 \text{ mV}$ e $h = 0$. O potencial aplicado causa uma acumulação de íons perto da superfície, que é a responsável por gerar um campo elétrico oposto àquele aplicado. Como consequência, o potencial aplicado no volume diminui com o passar do tempo, como esperado. Todas as quantidades, depois do período transitório (geralmente de forma exponencial, atingem um estado estacionário, cujos valores de equilíbrio estão de acordo com aqueles obtidos na análise linear. Naturalmente, os acordos se tornam sempre piores quando começamos a aumentar o potencial aplicado, embora o comportamento qualitativo (isto é, o transitório exponencial seguido da condição estacionária) seja sempre o mesmo, ao menos no intervalo de valores para o potencial considerado aqui.

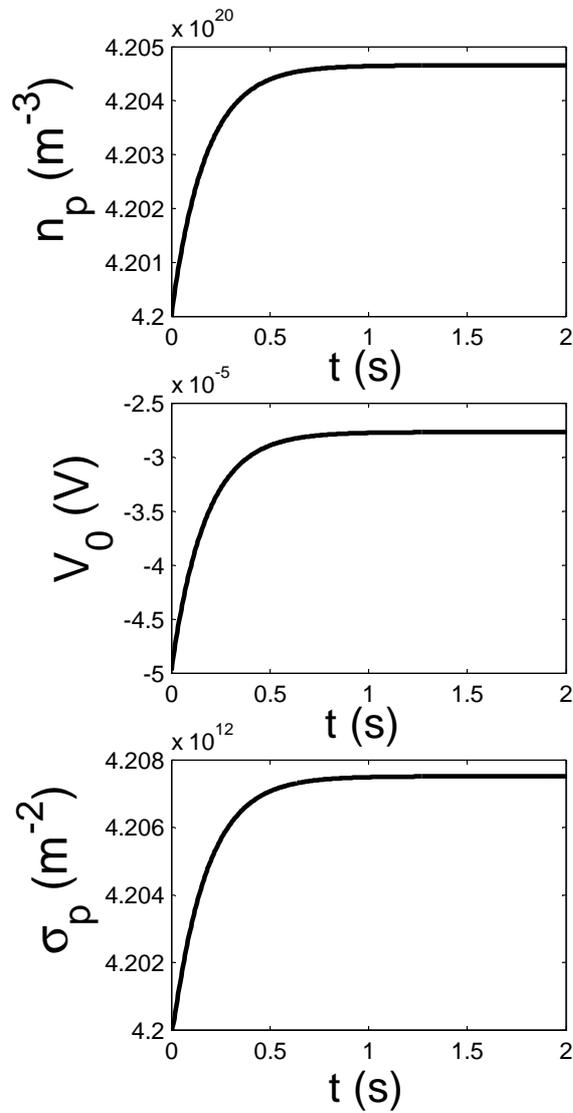


Figura 4.2: a) densidade de íons perto da superfície em $z = -d/2 + l/2$ versus o tempo; b) potencial elétrico perto da superfície em $z = -d/2 + l/2$ versus o tempo; c) densidade superficial de íons positivo em $z = -d/2$.

4.4.1 Comportamento sem a camada dielétrica

No equilíbrio

Na Fig. 4.3 comparamos os resultados analíticos e numéricos para $\delta\sigma^e(-d/2)$ como sendo função dos parâmetros de adsorção κ e τ . Consideramos um regime de baixa voltagem ($V_0 = 0.1$ mV). O acordo entre os resultados analíticos e numéricos é muito bom. A densidade de íons no equilíbrio cresce muito rapidamente com o crescimento do coeficiente de adsorção ou com o decréscimo do coeficiente de dessorção.

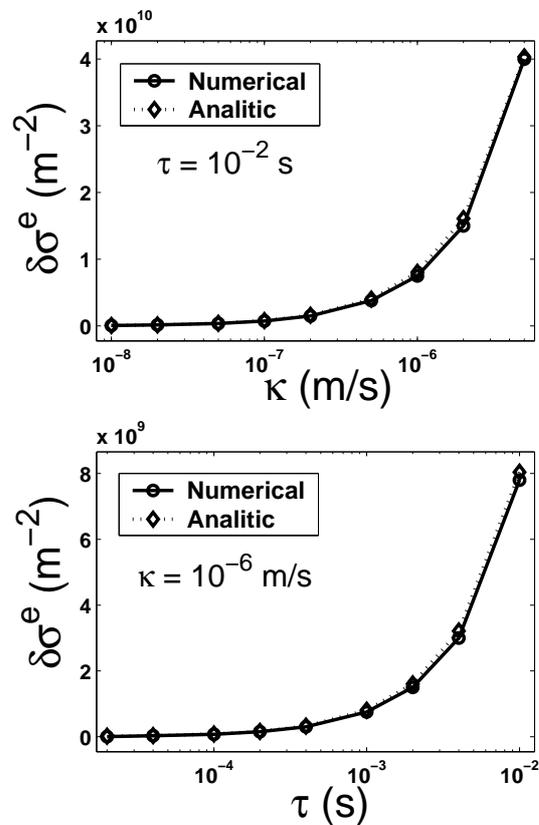


Figura 4.3: Previsões analíticas e numéricas para a densidade líquida de íons no equilíbrio perto da camada superficial no caso em que $h = 0$, em função dos parâmetros de adsorção.

Como esperado, o acordo é realmente muito bom quando diminuimos o potencial, mostrando que a aproximação linear tem uma curta validade, como mostrado na Fig. 4.4. Ali, a densidade de íons adsorvidos na superfície inferior na camada ($\delta\sigma^e$) está apresentada como função do potencial aplicado V_0 para $\kappa = 10^{-6}$ (m/s) e

4.4. Resultados e discussões

$$\tau = 10^{-2} \text{ s.}$$

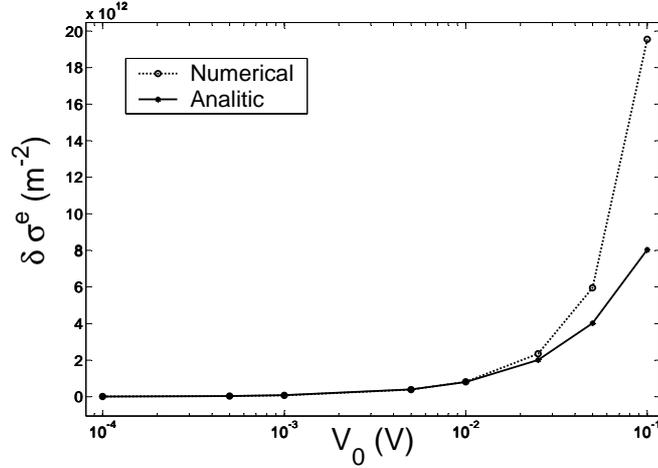


Figura 4.4: Previsões analíticas e numéricas para a densidade superficial líquida de íons adsorvidos no equilíbrio, no caso $h = 0$, em função da voltagem aplicada.

Componentes transitórias

Os tempos de decaimento t_d das componentes transitórias em função dos parâmetros de adsorção κ e τ estão exibidos nas Figs. 4.5 e 4.6, respectivamente, para diferentes valores do potencial aplicado, a saber: $V_0 = 0.1, 1, 10$ e 25 mV. Como esperado, para valores pequenos de V_0 o tempo de decaimento não depende da amplitude do potencial aplicado. Neste caso, o acordo com os resultados analíticos, como podemos ver na Eq. (4.47), é muito bom.

Contudo, já em $V_0 = 10$ mV a análise linear deixa de valer, embora a dependência do tempo de decaimento com κ e τ permaneça qualitativamente a mesma. Para grandes valores do potencial aplicado, a parte da solução relacionada à componente transitória apresenta comportamento mais complexo que um simples decaimento exponencial. Esta parte será investigada mais adiante. De qualquer forma, os resultados são similares àqueles obtidos na ausência do fenômeno de adsorção/dessorção [10]. Note que o tempo de decaimento na presença do fenômeno de adsorção é maior que aquele esperado quando $\kappa = 0$ (m/s).

4.4. Resultados e discussões

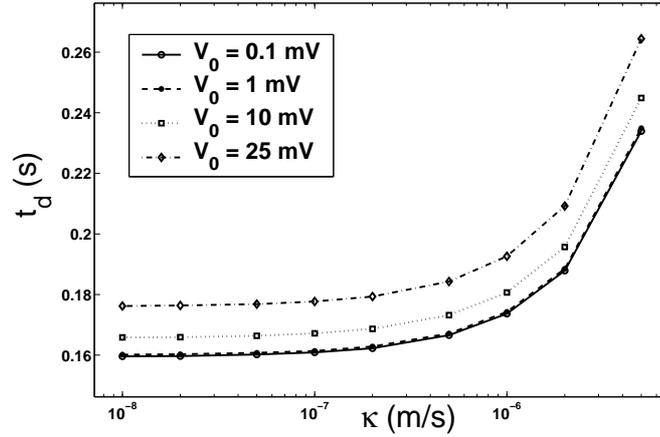


Figura 4.5: Tempo de decaimento versus o coeficiente de adsorção para $\tau = 10^{-2}$ s e $V_0 = 0.1, 1, 10, 25$ mV. A solução analítica coincide perfeitamente com a curva em $V_0 = 0.1$ mV mas esta não depende de V_0 .

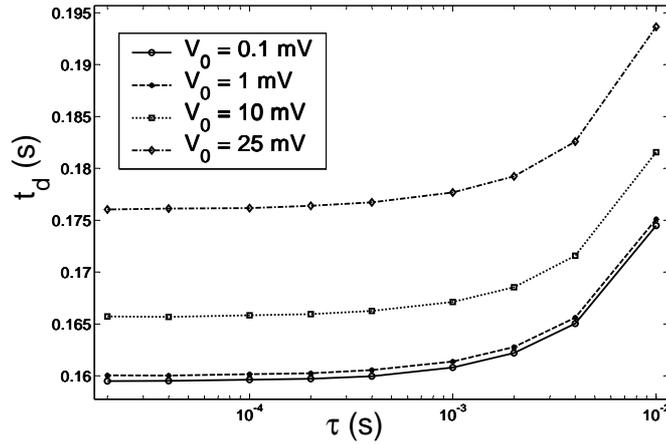


Figura 4.6: Tempo de decaimento versus o coeficiente de dessorção com os seguintes valores fixos: $\kappa = 10^{-6}$ (m/s) e $V_0 = 0.1, 1, 10, 25$ mV.

4.4.2 Análise na presença da camada dielétrica

No equilíbrio

Como vimos, a solução analítica para as componentes no equilíbrio é obtida somente de forma implícita e pode ser obtida iterativamente até quanto for necessário para a convergência desejada, usando o cálculo perturbativo desenvolvido na Sec. 4.3. Na Fig. 4.7, analisamos o comportamento do potencial elétrico e da densidade de íons perto da superfície em ($\zeta = -d/2 + l/2$) e para a densidade líquida

de íons adsorvidos em função da espessura da camada dielétrica h . Os gráficos indicam que aumentando o número de iterações para o cálculo de C_1 , acima de 15 iterações, o acordo entre as soluções numéricas e analíticas melhora sempre mais para valores pequenos de h .

Quando aumentamos muito a espessura da camada dielétrica, a solução analítica, mesmo aumentando a precisão para determinar C_1 , já não concorda muito bem com os resultados numéricos. Portanto, para analisar o comportamento do sistema para grandes valores de h , Fig. 4.8, consideramos somente os resultados numéricos. O gráfico da densidade de íons adsorvidos em função de h indica que a presença das camadas dielétricas contribui para com uma redução razoável do número de íons que participam da dinâmica do sistema. Efetivamente, este é um resultado esperado já que a presença das camadas dielétricas causa a redução da amplitude do campo elétrico aplicado na célula eletrolítica.

No Transitório

Na Fig. 4.9, representamos o tempo de decaimento (ambos os resultados, numéricos e analíticos) em função de h para diferentes valores do potencial aplicado e para $\kappa = 10^{-6}$ (m/s) e $\tau = 0.01$ s. A relaxação, até alcançar o equilíbrio, é rápida (isto é, o tempo de decaimento é muito pequeno) para valores grandes de h , de acordo com o fato de que somente poucos íons participam da dinâmica do sistema. De igual maneira, o tempo de decaimento cresce com a amplitude do potencial aplicado. Contudo, observamos um bom acordo entre a solução analítica e a numérica para pequenas amplitudes do potencial efetivo aplicado na célula, isto é, quando V_0 é pequeno ou quando h é grande. Por outro lado, as duas soluções diferem (mas não o comportamento qualitativo) quando o potencial se torna grande. Para h pequeno, discrepâncias já são visíveis mesmo para $V_0 = 10$ mV.

Finalmente, na Fig. 4.10, o tempo de decaimento é apresentado como uma função de h para $V_0 = 0.1$ mV e para diferentes valores dos parâmetros de adsorção. O tempo de decaimento é sensível aos parâmetros de adsorção somente para valores pequenos da espessura das camadas dielétricas. Aumentando h , a adsorção se torna cada vez menos importante para a determinação da solução transitória. Mas, o acordo entre as soluções analíticas e numéricas se torna deficiente com o aumento de h e (ou) com o aumento dos parâmetros de adsorção.

4.4. Resultados e discussões

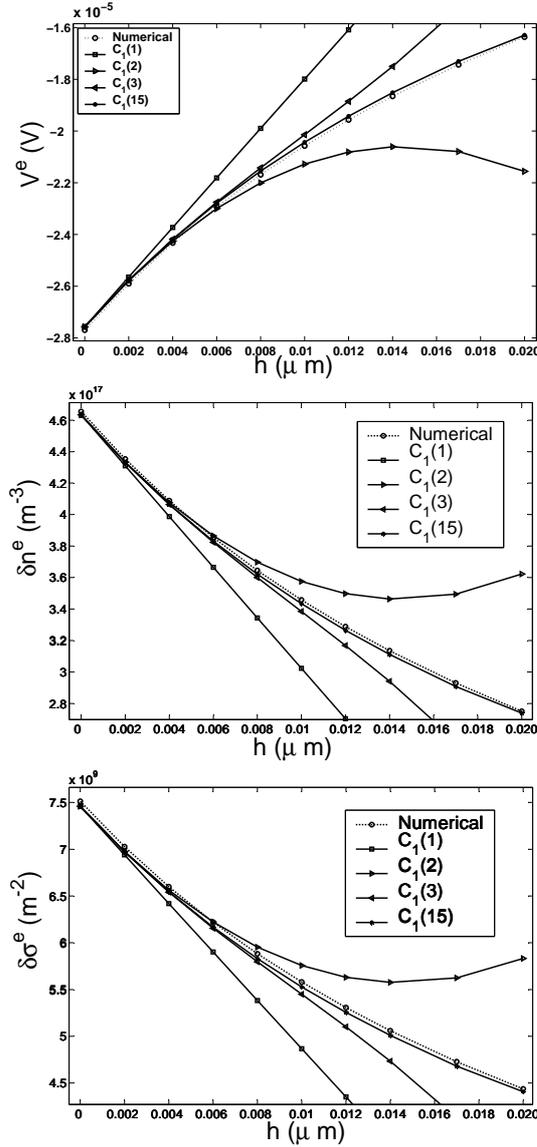


Figura 4.7: Solução analítica e numérica para as componentes do equilíbrio do potencial elétrico (a) e para a densidade líquida de íons (b) perto da superfície como função de h . A densidade líquida de íons adsorvidos é apresentada no gráfico (c). As soluções são rotuladas com $C_1(n)$, que denota a solução analítica calculada usando n iterações para a determinação de C_1 . As curvas foram feitas para $V_0 = 0.1$ mV, $\kappa = 10^{-6}$ m/s e $\tau = 10^{-2}$ s.

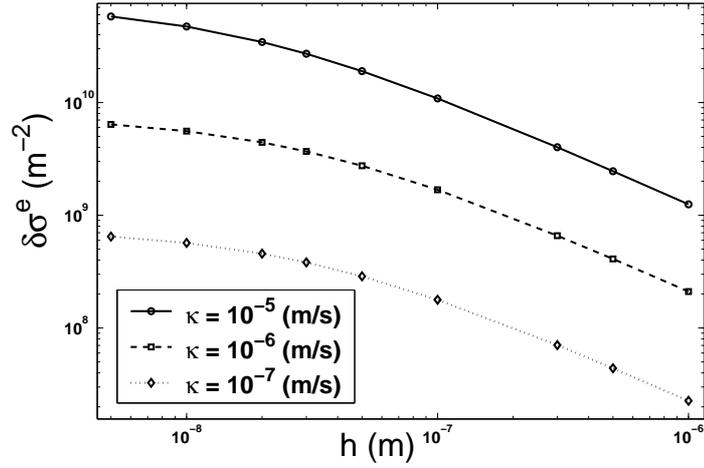


Figura 4.8: Solução numérica para a densidade líquida de íons adsorvidos em função de h para grandes valores de h e para diferentes valores do coeficiente de adsorção, κ , quando $V_0 = 0.1$ mV.

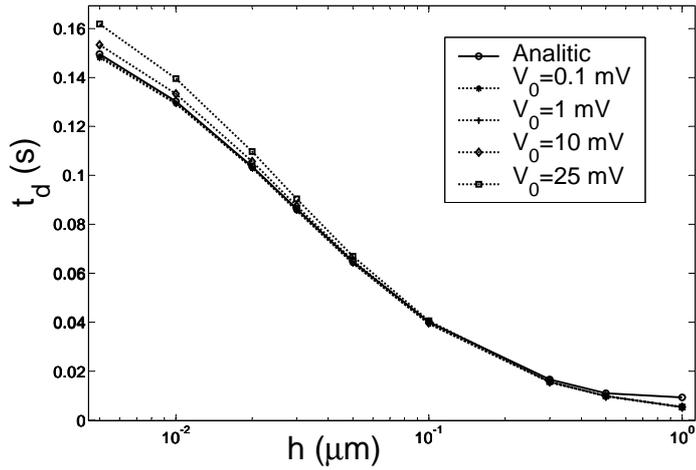


Figura 4.9: Tempo de decaimento em função de h para diferentes valores do potencial aplicado. Comparação entre as soluções analíticas e numéricas.

4.4.3 Estimativa do tempo de decaimento na ausência da adsorção

Aqui fazemos $\kappa = 0$ ($n_{\text{eq}} = N$) e analisamos primeiramente o caso para baixa amplitude do potencial aplicado, ou seja, potencial pequeno em relação a $V_T = k_B T/q \sim 25$ mV. Então, nossa análise numérica será usada para obter os tempos de relaxação para potenciais da ordem de poucos volts.

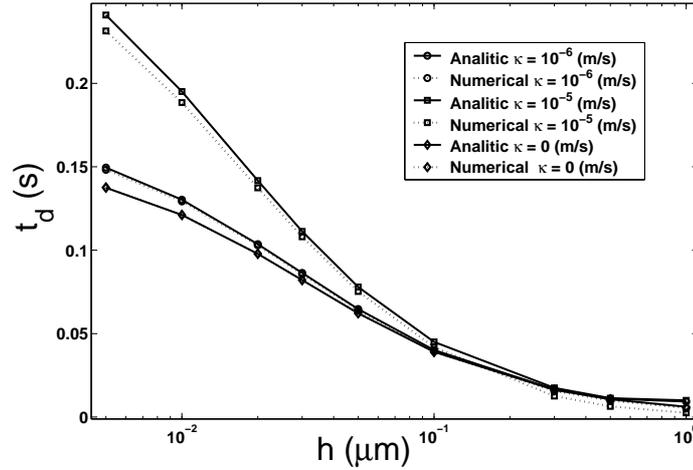


Figura 4.10: Tempo de decaimento em função de h para diferentes valores dos parâmetros de adsorção. Comparação entre as soluções analíticas e numéricas. Para o caso $\kappa = 0$ e $\tau = 0$ as curvas analíticas e numéricas coincide perfeitamente para pequenos valores de h . Com $\tau = 10^{-2}$ s.

Comportamento a baixa voltagem

Nossos resultados sugerem que somente um tempo de relaxação tem sentido na dinâmica do sistema. É o que podemos ver nas Figs. 4.11a e 4.11b onde mostramos, na escala semi-logarítmica, $p^t(t)$ e $V^t(t)$. O intervalo do potencial aplicado é bastante grande e, exceto para valores maiores do potencial ($V_0 = 25$ mV), a linha reta no gráfico semi-log é uma indicação do decaimento puramente exponencial. A inclinação da reta, que indica o tempo de decaimento t_d , é independente do potencial aplicado, de acordo com a análise linearizada apresentada acima. No caso de $V_0 = 0.1$ mV, o tempo de relaxação é $t_d = 0.15$ s, muito próximo daquele dado pela Eq. (4.51). Como esperado da análise linear, o tempo de decaimento é o mesmo para ambos, o potencial e densidade de íons.

Na Fig. 4.12, mostramos o tempo de relaxação versus a espessura da amostra para diferentes valores do potencial aplicado. O tempo de relaxação é proporcional à espessura da amostra, de acordo com Eq. (4.51) e é independente da amplitude do potencial aplicado. Também este resultado está de acordo com a análise linearizada. Usando os parâmetros físicos, para uma célula, como aqueles apresentados na Tabela 4.1, a Eq. (4.50) nos dá $\delta b = 0.0081$. Conseqüentemente, $b = 2.0081$. A inclinação de τ versus d é $\lambda/(bD) \sim 6.4 \cdot 10^3$ s/m, em bom acordo com os resultados

4.4. Resultados e discussões

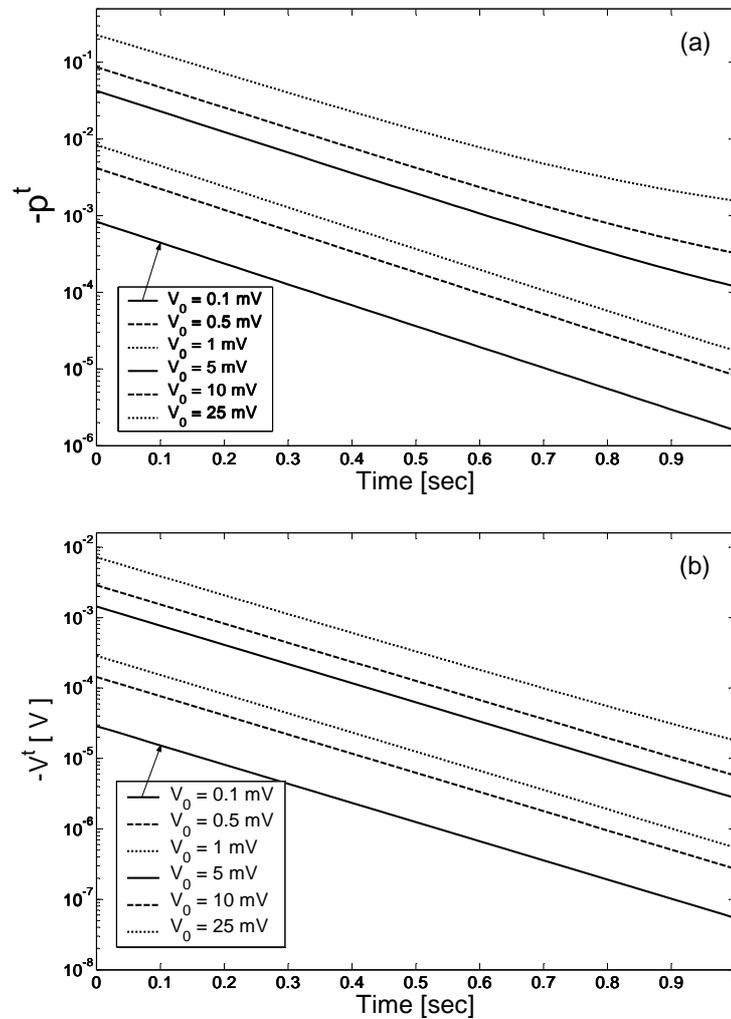


Figura 4.11: Componente de transição da densidade líquida de íons positivos (a) e do potencial elétrico (b) em $z^* = -d/2 + 0.1 \mu\text{m}$ para diferentes valores do potencial aplicado V_0 . As linhas são quase paralelas para valores do potencial acima de $V_0 = 10$ mV. Distorções ligeiras são visíveis a $V_0 = 25$ mV.

numéricos.

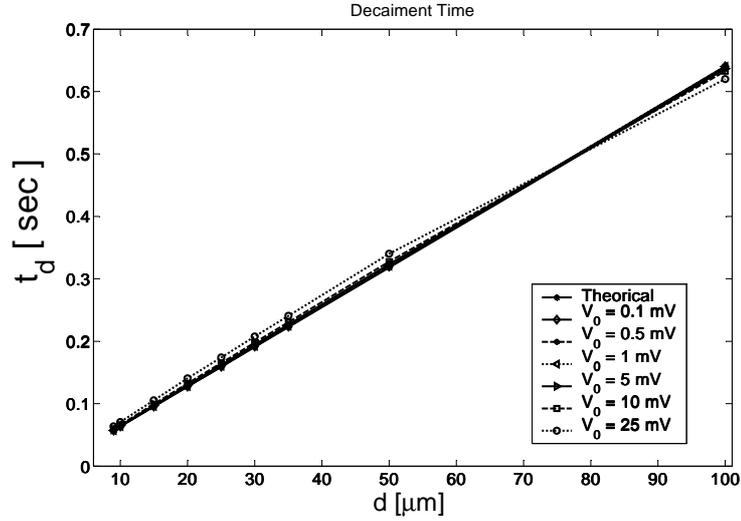


Figura 4.12: Tempo de decaimento, das componentes do potencial elétrico, versus a espessura da camada dielétrica d .

Comportamento para grandes valores do potencial aplicado

Quando o potencial aplicado é maior do que a voltagem térmica, $V_T \sim 25$ mV, a análise linear perde sua validade. Neste caso, o tempo de relaxação depende da voltagem aplicada e, aumentando V_0 , as curvas se comportam cada vez menos com um decaimento exponencial simples e a multi-relaxação se torna importante. Isto é particularmente verdadeiro para a densidade de íons, ao passo que, apesar do acordo não ser muito bom para $V_0 < V_T$, a função exponencial permanece uma razoável aproximação para a dependência temporal do potencial. Desse modo, t_d pode ainda ser interpretado como o tempo de relaxação do sistema.

Portanto, aqui extraímos o tempo de decaimento das curvas $v^t = V^t(t)/V_0$ versus t , que resulta num comportamento não trivial em função do potencial aplicado, como apresentado na Fig. 4.13 para diferentes valores da espessura da amostra. Quatro regiões podem ser identificadas no gráfico:

- no limite de grandes amplitudes do potencial aplicado, t_d é, praticamente, independente de V_0 . Aqui, a análise linear é válida e o valor do tempo de decaimento t_d , para $V_0 \rightarrow 0$, coincide com aquele obtido na análise linear;

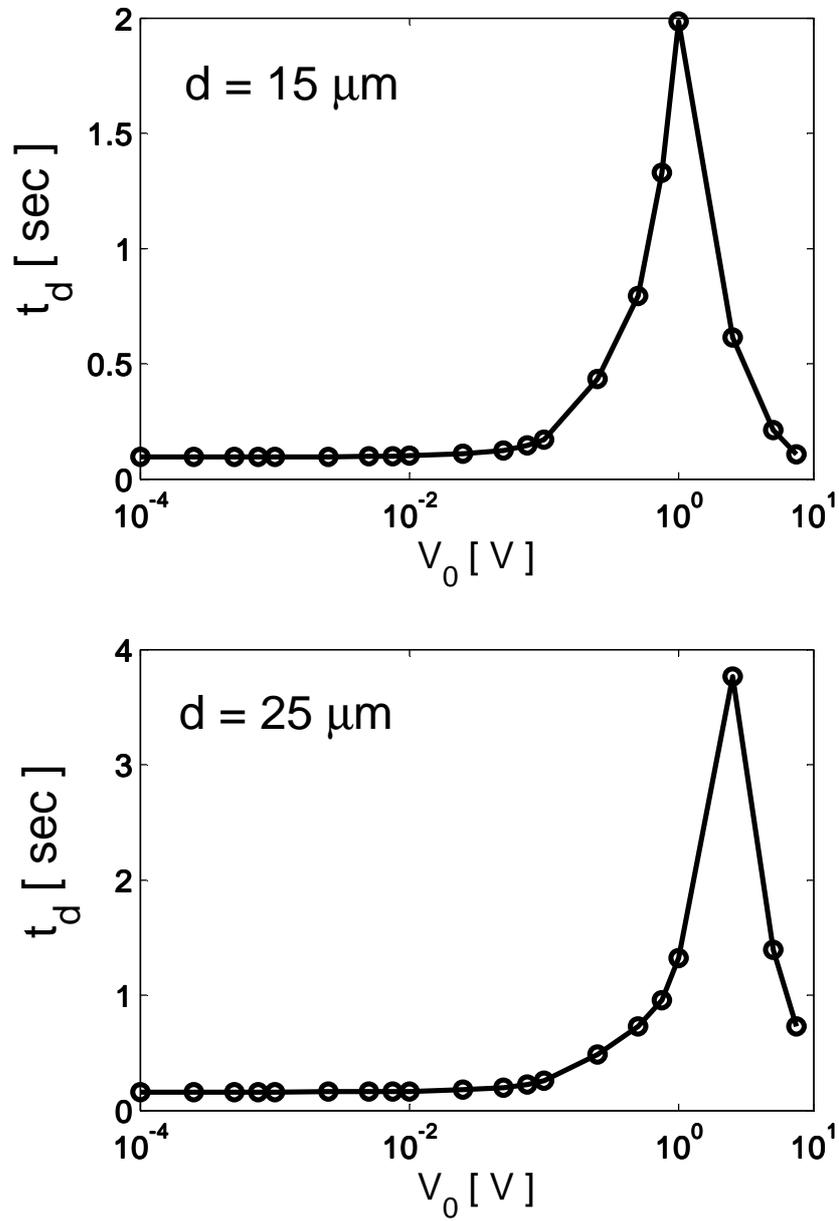


Figura 4.13: Tempo de decaimento versus o potencial aplicado V_0 para diferentes valores da espessura da célula eletrolítica d .

4.4. Resultados e discussões

- com o aumento de V_0 , t_d começa a crescer também. Isto indica que a redução do campo elétrico na amostra, para valores moderados de V_0 , desempenha um importante papel: com o aumento do campo externo, cresce a coleta de íons nos eletrodos e, como conseqüência, o campo elétrico na amostra é reduzido e a relaxação é muito mais lenta;
- para valores de V_0 próximos do valor de pico (que se movem para a esquerda com a diminuição da espessura da amostra), o tempo de relaxação é definido somente de forma aproximada. Aqui, outros fenômenos desempenham um papel importante e devem ser investigados.
- para grandes valores de V_0 , o tempo de relaxação é uma função decrescente de V_0 .

A dependência do tempo de relaxação em d e V_0 , para grandes valores do potencial aplicado, pode ser interpretada admitindo-se que os íons que vieram para perto da parede estão confinados em uma camada superficial de espessura $\ell \ll d$. Como discutido em [52], para $V_0 \gg V_T$, temos $\ell \sim d(V_T/V_0)$. No volume, o sistema permanece eletricamente neutro. Isto significa que o desequilíbrio elétrico de cargas na camada superficial é equivalente a uma densidade superficial de cargas $q\sigma$, responsável por um contra-campo $E_c = q\sigma/\varepsilon$. O campo elétrico líquido no volume é então $E = (V_0/d) - q\sigma/\varepsilon$. Os íons presentes no volume estão submetidos a uma força do tipo $F = qE$, que é a responsável por uma corrente elétrica em direção aos eletrodos $j \propto \mu n q E$, onde μ é a mobilidade dos íons na solução, e n a densidade volumétrica de portadores de carga. Da conservação do número de íons, temos $n = N - \sigma/d$. Impondo que o aumento da densidade superficial de cargas por unidade de tempo, $q d\sigma/dt$, seja igual a carga elétrica proveniente do volume, $j dt$, temos a equação diferencial

$$\frac{d\sigma}{dt} \propto \mu \left(N - \frac{\sigma}{d} \right) \left(\frac{V_0}{d} - \frac{q\sigma}{\varepsilon} \right). \quad (4.54)$$

Da Eq. (4.54), a evolução temporal da densidade superficial de íons, e portanto da densidade volumétrica de íons e o potencial elétrico, é caracterizada por um tempo de relaxação [53]

$$t_d = \frac{A}{V_0 - V_c}, \quad (4.55)$$

onde $A \propto d^2/\mu$ e $V_c \sim \ell N q d/\varepsilon$. Logo, para V_0 grande, quando $V_c \sim (d/\lambda)^2 (V_T^2/V_0)$ [52], se espera que o tempo de relaxação seja dado por

$$t_d = \alpha \frac{d^2}{\mu[V_0 - \beta(d/\lambda)^2 (V_T^2/V_0)]} \quad (4.56)$$

onde α e β são duas constantes numéricas, que não podem ser determinadas por meio do modelo simples apresentado acima. Na Fig.4.14 , mostramos $t_d = t_d(V_0)$ no intervalo de $V_0 \gg V_T$. Como discutido anteriormente, t_d é determinado analisando $v^t(t, z^*)$. Na mesma figura mostramos os ajustes dos dados numéricos por meio de t_d , dado pela Eq. (4.56), para $\alpha = 1$ e $\beta = 0.5$. O acordo é razoavelmente bom para as duas espessuras consideradas.

4.4.4 Estimativa do tempo de decaimento na presença do fenômeno de adsorção

A análise do tempo de decaimento t_d em função dos parâmetros de adsorção κ e τ , está mostrada nas Figs. 4.15a e 4.15b, respectivamente, para diferentes valores do potencial aplicado: $V_0 = 0.1, 1, 10$ e 25 mV. Como esperado, para valores pequenos de V_0 o tempo de decaimento não depende da amplitude do potencial. Neste caso, o acordo com os resultados analíticos da Eq. (4.48) é muito bom. Por outro lado, mesmo a $V_0 = 10$ mV, a análise linear deixa de ter validade, se bem que a dependência do tempo de decaimento com κ e τ permaneça qualitativamente a mesma. Note que o tempo de decaimento na presença do fenômeno de adsorção é, em geral, muito maior que aquele esperado quando $\kappa = 0$.

Para grandes valores do potencial aplicado, a parte transitória da solução é mais complexa que um decaimento exponencial simples, como na ausência da adsorção. O tempo de decaimento primeiramente aumenta e depois diminui com V_0 , como mostrado na Fig. (4.16). Note que a posição do pico está deslocada para valores maiores do potencial aplicado quando a adsorção está presente (compare com a

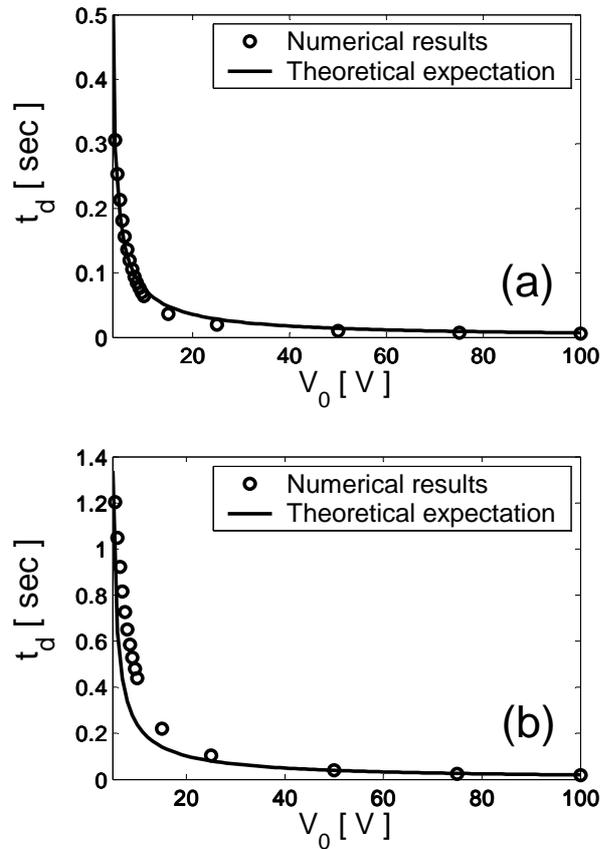


Figura 4.14: Tempo de decaimento versus o potencial aplicado, para grandes valores de V_0 . Comparação dos resultados numéricos com aqueles teóricos. Em a) $d = 15\mu\text{m}$ e em b) $d = 25\mu\text{m}$.

Fig. (4.13)b). Isto é compatível com a análise teórica desenvolvida acima, para o comportamento a grandes amplitudes. De fato, a adsorção proporciona uma coleta de íons em uma pequena camada perto dos eletrodos.

4.5 Conclusões

Neste capítulo, investigamos a influência da adsorção nas interfaces onde ocorrem os fenômenos transitórios de uma célula eletrolítica submetida a uma diferença de potencial externa do tipo degrau, no limite de baixas voltagens. Na nossa análise, sempre para uma amostra na forma de um (*slab*) de espessura d , admitimos como hipótese de trabalho que os eletrodos são revestidos com um filme fino de espes-

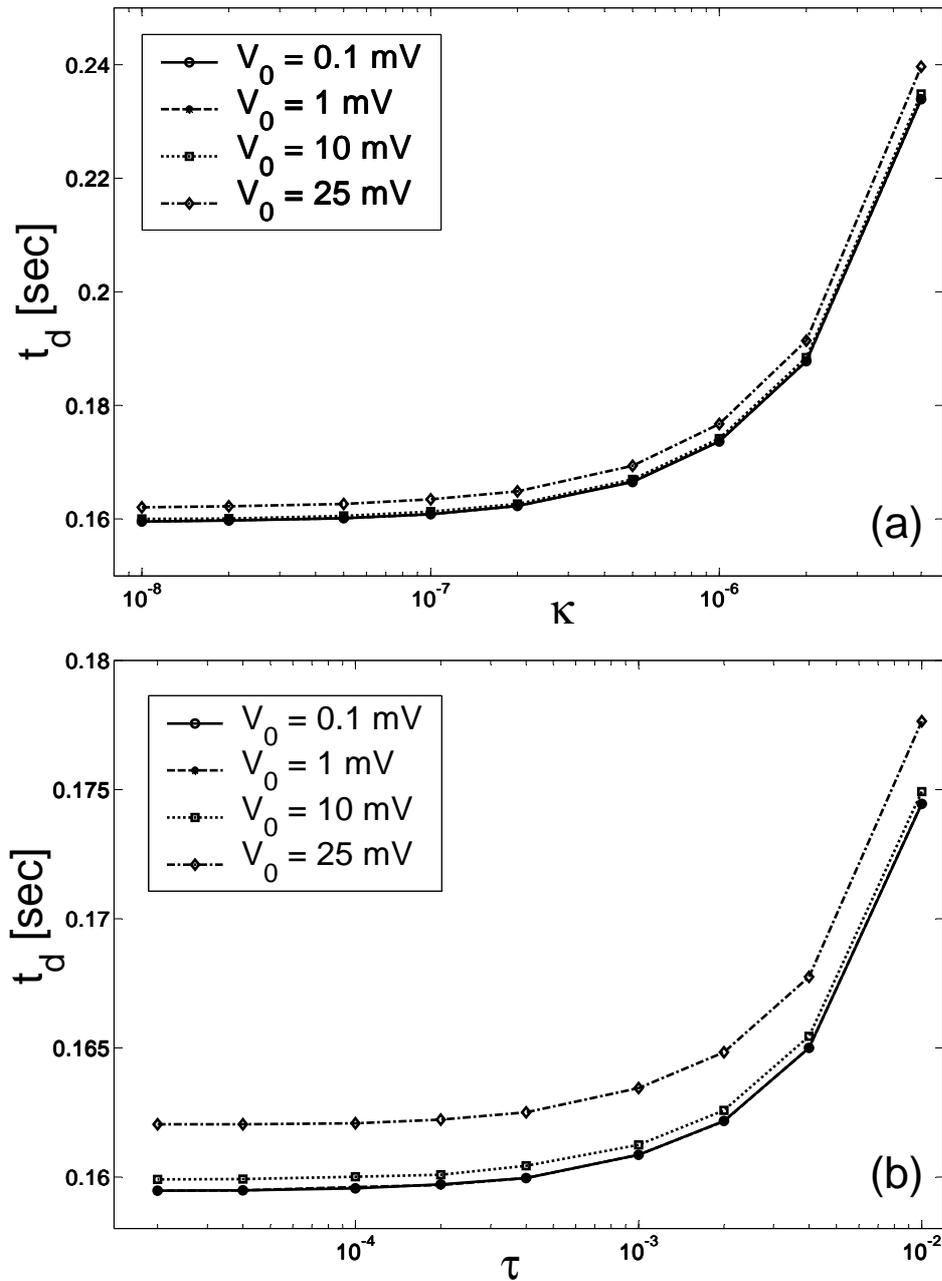


Figura 4.15: a) Tempo de decaimento versus o coeficiente de adsorção com $\tau = 10^{-2}$ e em b) mostramos também o tempo de decaimento versus o coeficiente de desorção com $\kappa = 10^{-6}$.

sura h , que os “obriga” a serem bloqueantes, isto é, não permitem injeção de cargas externas ao sistema. As equações fundamentais do problema foram resolvidas numericamente, considerando que o fluido eletrolítico seja um cristal líquido e a

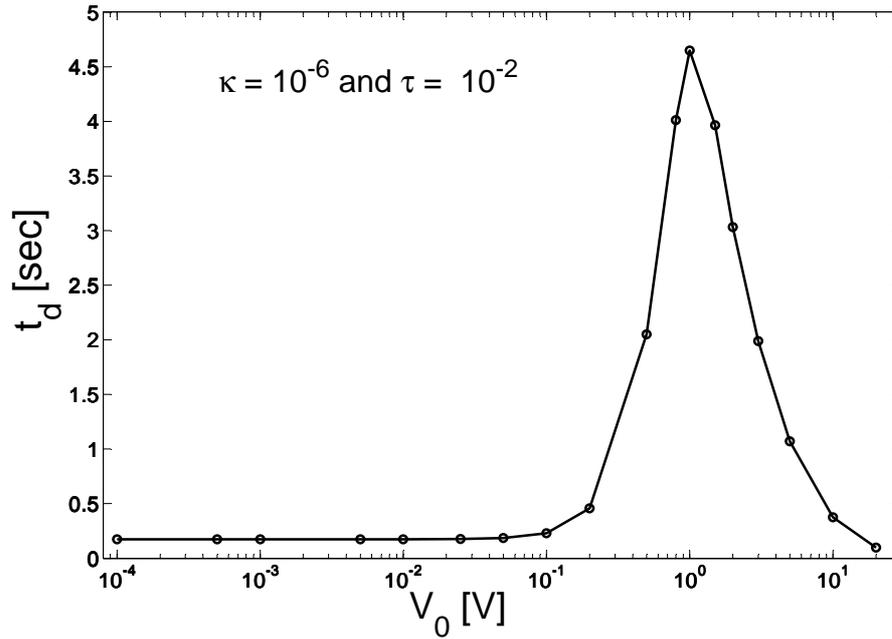


Figura 4.16: Tempo de decaimento versus o potencial aplicado, que varre o intervalo de pequenos e grandes valores do potencial aplicado, com $d = 25 \mu\text{m}$.

espessura da amostra foi escolhida como sendo $25 \mu\text{m}$, um valor muito próximo daqueles empregados em mostradores digitais. Seguindo o procedimento padrão, resolvemos o problema linearizado e obtivemos solução analítica tanto para a densidade volumétrica de íons quanto para a densidade superficial, assim como para o potencial elétrico. Por fim, obtivemos, também, o tempo de relaxação para o fenômeno transitório.

Nossa análise foi desenvolvida com base na aproximação de Gouy-Chapman, onde a camada superficial de Stern é omitida. Para o conjunto de parâmetros físicos considerados, no limite de baixo potencial aplicado, estamos longe dos problemas relacionados com o aumento da densidade superficial de íons nas proximidades dos eletrodos. Nesse último caso, a introdução da camada de Stern torna-se obrigatória. Desse modo, nossas previsões analíticas vão muito bem para limites de baixas voltagens aplicadas, ou seja, menores do que ou da ordem da voltagem térmica. Para voltagens aplicadas maiores que 0.1 V, o modelo de Gouy-Chapman ainda funciona bem para o conjunto de parâmetros de adsorção/dessorção utilizados, mas a análise linear já não é uma boa aproximação para o problema.

Também investigamos o problema difusivo (na presença de arraste) dessa mesma

célula eletrolítica e, mais uma vez, consideramos que a camada superficial de Stern pudesse ser omitida. Neste contexto, levamos em conta a presença de um contra-campo devido à separação de íons. De acordo com a nossa análise, o tempo de relaxação, no intervalo de baixas amplitudes do potencial aplicado e na ausência do fenômeno de adsorção, pode ser dado por $t_d = \lambda d / (2D)$, que, para um cristal líquido comercial, é da ordem de 0.1 s, quando a espessura $d \sim 25 \mu\text{m}$. O tempo de decaimento é maior quando o fenômeno de adsorção está presente.

Para o caso de grandes amplitudes do potencial aplicado, mostramos que, na ausência da adsorção, o tempo de relaxação é proporcional a $d^2 / \mu(V_0 - V_c)$, onde V_c depende do comprimento de Debye, da espessura da amostra e do potencial aplicado. Um comportamento parecido com este pode ser encontrado na presença da adsorção. Tais resultados são apenas uma indicação do comportamento real de uma amostra de cristal líquido nemático submetido a uma diferença de potencial.

Impedância Elétrica

Neste capítulo, analisamos em quais condições experimentais o conceito de impedância elétrica é útil para uma célula eletrolítica. A análise é desenvolvida resolvendo numericamente as equações diferenciais que governam o fenômeno da redistribuição dos íons na presença de um campo elétrico externo, comparando os resultados com aqueles obtidos resolvendo a versão linearizada destas equações. O parâmetro de controle é a amplitude da voltagem aplicada, usando para ela uma simples função harmônica no tempo. Nós mostramos que a distribuição iônica perto dos eletrodos difere daquela obtida por meio da análise linear mesmo para pequenas amplitudes do voltagem aplicada. Mesmo assim, o conceito de impedância elétrica permanece válido. Para grandes amplitudes da voltagem aplicada, a corrente no circuito já não é mais harmônica na frequência da voltagem aplicada. Portanto, o conceito de impedância elétrica, neste caso, não tem muito significado.

5.1 Introdução

A técnica de espectroscopia de impedância é um poderoso método para caracterizar diversas propriedades elétricas do meio [54]. De acordo com esta técnica, a amostra de um material a ser caracterizado é submetida a uma voltagem elétrica externa de amplitude V_0 e frequência $f = \omega/(2\pi)$, e então a corrente elétrica no circuito I é medida. Admitindo que o sistema é linear, a corrente I é harmônica como a voltagem aplicada, e a amplitude da corrente é proporcional a V_0 [55, 44]. Neste contexto, a impedância elétrica \mathcal{Z} , definida como a voltagem aplicada divi-

didada pela corrente, é independente da amplitude do potencial aplicado. Da análise da dependência da frequência de \mathcal{Z} , é possível deduzir a constante dielétrica equivalente e a condutividade equivalente [56], ou as partes real e imaginária da constante dielétrica [57, 58], da amostra investigada. Estas quantidades não são propriedades moleculares do material a ser investigado mas dependem, normalmente, da espessura da amostra. Os verdadeiros parâmetros fenomenológicos que caracterizam o meio, do ponto de vista dielétrico, são obtidos por meio de um modelo teórico [59].

A técnica de espectroscopia de impedância é baseada na hipótese fundamental de que o sistema se comporta como um sistema linear [60]. Somente neste caso o conceito de impedância elétrica pode ser definido. Quando o sistema se comporta de forma não-linear, mesmo se a voltagem aplicada é harmônica, a corrente elétrica no circuito contém todos os harmônicos de ordem superior. A presença dos harmônicos de segunda e terceira ordem é responsável pela deformação na forma elipsoidal da curva paramétrica que representa a corrente versus a voltagem. Conseqüentemente, a impedância elétrica depende da amplitude da voltagem aplicada e do tempo. Neste caso, na nossa opinião, já não é mais possível obter as propriedades dielétricas do meio somente com a análise da impedância elétrica.

Nosso objetivo aqui é investigar as condições sob as quais o conceito de impedância elétrica pode ser útil do ponto de vista experimental. Para esse fim, consideramos o caso de uma célula eletrolítica submetida a uma diferença de potencial [61]. Neste caso, as equações fundamentais, que descrevem a redistribuição de íons na presença do campo elétrico, são a equação da continuidade e a equação de drift-difusão para os íons, e a equação de Poisson para descrever o potencial elétrico [1]. Estas equações são apresentadas na Sec. 5.2 na forma geral. O conceito de impedância elétrica é discutido para o caso em que as equações do problema podem ser linearizadas. Na Sec. 5.3, comparamos a solução numérica para as densidades volumétricas de íons e para o potencial através da amostra, com a solução obtida por meio das equações linearizadas. Como esperado, os dois procedimentos resultam em soluções que estão em bom acordo quando a amplitude da voltagem aplicada é pequena em relação à voltagem térmica, isto é, da ordem de 25 mV para íons monovalentes a temperatura ambiente. Aumentando a amplitude do potencial aplicado o acordo tende a piorar.

Ainda assim, o conceito de impedância elétrica permanece válido para grandes amplitudes. De acordo com nossa análise, isto se deve ao fato de que a densidade

(atual) de íons é fortemente perturbada somente nas duas camadas superficiais de espessuras comparáveis com o comprimento de Debye. Como este comprimento, para materiais usuais, está numa escala sub-microscópica, a não-linearidade nos dá uma contribuição para a variação da impedância da ordem do comprimento de Debye dividido pela espessura da amostra e é, portanto, desprezível. Aumentando ainda mais a amplitude do potencial aplicado, a aproximação linear falha na determinação da corrente no circuito. Por isso, pode-se duvidar do significado da impedância, embora na literatura seja freqüente ver definições de impedância mesmo para grandes valores do potencial aplicado [62, 63, 64].

Finalmente, na Sec. 5.4 definimos um certo número de quantificadores para discutir o desvio da solução da aproximação linear. Nós também introduzimos o conceito de impedância “generalizada”, que corresponde à impedância elétrica no limite linear para pequenas amplitudes, e mostramos seu comportamento em função do parâmetro de controle (voltagem aplicada). Mostramos que o conceito de impedância elétrica permanece bom para amplitudes da voltagem aplicada bem além daquela na qual é razoável o acordo entre a da densidade volumétrica de íons determinada numericamente e aquela obtida por meio das equações linearizadas.

5.2 Equações gerais

Vamos considerar, sempre o mesmo tipo de amostra, a saber um *slab* de espessura d preenchido com um eletrólito. Supomos que no equilíbrio termodinâmico a densidade de íons dissociados é N e que a dissociação e a recombinação podem ser descartadas. Admitimos, também, que a energia de adsorção para os íons positivos e negativos [65, 66] é igual e consideramos os eletrodos como perfeitamente bloqueantes. Neste contexto, na ausência do campo externo, o líquido é localmente neutro, mas quando o campo elétrico é aplicado, os íons são redistribuídos para as proximidades dos eletrodos.

A equação para a densidade corrente de íons é a mesma de (3.37). A mobilidade dos íons está definida como $\mu = Dq/k_B T$. Utilizaremos a equação diferencial que descreve a densidade volumétrica de íons (3.38) escrita aqui numa forma mais compacta (como vista na Eq. 4.2, mas vale lembrar), como sendo

$$\frac{\partial n_r}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial n_r}{\partial z} \pm \frac{q}{k_B T} n_r \frac{\partial V}{\partial z} \right), \quad (5.1)$$

onde $r = \pm$ e ainda precisaremos da equação de Poisson (3.39). Na equação de Poisson, (3.39), ε é a constante dielétrica de um líquido puro. Neste capítulo, admitimos que não exista adsorção nas superfícies, isto é, os íons permanecem sempre no volume [67].

Escrevemos a densidade volumétrica de íons n_r , da seguinte forma $n_r = N + \delta n_r$. N é a densidade volumétrica de íons na ausência de campo externo e δn_r representa uma perturbação na densidade devido à presença do campo elétrico externo. Em termos de δn_r , podemos escrever a Eq. (5.1) e a equação de Poisson como

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta n_r}{\partial t} &= D \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \frac{\partial \delta n_r}{\partial z} \pm \frac{q}{k_B T} (N + \delta n_r) \frac{\partial V}{\partial z} \right\}, \\ \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} &= -\frac{q}{\varepsilon} (\delta n_+ - \delta n_-), \end{aligned} \quad (5.2)$$

onde $\delta n_r = \delta n_r(z, t)$ e $V = V(z, t)$, de maneira análoga ao que fizemos em (4.15) e (4.16).

Consideramos a voltagem aplicada à célula na forma de uma função harmônica de amplitude V_0 e frequência $f = \omega/(2\pi)$. Portanto,

$$\Delta V(t) = V(d/2, t) - V(-d/2, t) = V_0 e^{i\omega t}.$$

As equações (5.2) devem ser resolvidas com as condições de contorno

$$\delta n_+(z, 0) = \delta n_-(z, 0) = 0,$$

$$\frac{\partial \delta n_r}{\partial z} \pm \frac{q}{k_B T} (N + \delta n_r) \frac{\partial V}{\partial z} = 0, \quad (5.3)$$

$$V(\pm d/2, t) = \pm (V_0/2) e^{i\omega t}.$$

A primeira condição de contorno das equações acima implica o equilíbrio da célula antes da aplicação do potencial elétrico externo. A segunda condição descreve eletrodos perfeitamente bloqueantes, isto é, a densidade de corrente se anula em $z = \pm d/2$. Por fim, a terceira condição vem da hipótese de que a fonte de alimentação esteja conectada de modo tal que os eletrodos tenham potenciais elétricos opostos.

O conjunto das equações (5.2) e (5.3) é um sistema de equações não-lineares por causa do termo $(N + \delta n_r) \partial V / \partial z$ na equação da continuidade. Conseqüentemente, mesmo quando a voltagem elétrica aplicada for harmônica, $\delta n_r(z, t)$ e $V(z, t)$ conterão todos os harmônicos de ordem superior.

5.2.1 Análise linear

Se aplicamos um campo elétrico fraco, este produz somente pequenas perturbações nas densidade dos íons, isto é, $\delta n_r \ll N$. Neste caso, é possível linearizar as equações (5.2) e (5.3) e assim obtemos, para a densidade volumétrica, a expressão:

$$\frac{\partial \delta n_r}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \frac{\partial \delta n_r}{\partial z} \pm \frac{qN}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right\}, \quad (5.4)$$

e, portanto,

$$\frac{\partial \delta n_r}{\partial z} \pm \frac{qN}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial z} = 0, \quad \text{em } z = \pm d/2. \quad (5.5)$$

As equações (5.4) e (5.5) agora são lineares. Conseqüentemente, se a voltagem aplicada for harmônica, $\delta n_r(z, t)$ e $V(z, t)$ serão harmônicas também.

Neste caso, como é mostrado em [68], $\delta n_r(z, t)$ e $V(z, t)$ são dadas por

$$\begin{aligned} \delta n_r(z, t) &= \eta_r(z) e^{i\omega t}, \\ V(z, t) &= \phi(z) e^{i\omega t}, \end{aligned} \quad (5.6)$$

onde

$$\begin{aligned}\eta_r(z) &= \pm p_0 \sinh(\beta z), \\ \phi(z) &= -2 \frac{q}{\varepsilon \beta^2} p_0 \sinh(\beta z) + cz,\end{aligned}\tag{5.7}$$

com $r = +$ e $r = -$. As constantes p_0 e c que aparecem nas Eqs. (5.7) são dadas como [68]

$$\begin{aligned}p_0 &= -\frac{Nq\beta}{2k_B T} \frac{1}{(1/\lambda^2\beta) \sinh(\beta d/2) + i(\omega d/2D) \cosh(\beta d/2)} V_0, \\ c &= i \frac{\omega}{D} \frac{\cosh(\beta d/2)}{(1/\lambda^2\beta) \sinh(\beta d/2) + i(\omega d/2D) \cosh(\beta d/2)} V_0,\end{aligned}\tag{5.8}$$

onde $\lambda = \sqrt{\varepsilon k_B T / (2Nq^2)}$ é o comprimento de Debye desta célula [8] e

$$\beta = \frac{1}{\lambda} \sqrt{1 + i \frac{\omega}{D} \lambda^2}.\tag{5.9}$$

O campo elétrico é dado pela equação $E = -\partial V / \partial z$. Segue, portanto, que

$$E(z, t) = -\phi'(z) e^{i\omega t},\tag{5.10}$$

onde ϕ' significa a primeira derivada em z . Em particular, o campo superficial elétrico é dado por

$$E(d/2, t) = -\phi'(d/2) e^{i\omega t}.\tag{5.11}$$

Por meio do teorema de Gauss, a densidade superficial de carga, enviada pela fonte de alimentação aos eletrodos, pode ser calculada como $\Sigma(t) = -\varepsilon E(d/2, t)$. A carga elétrica total na superfície é $Q = \Sigma S$, onde S é a área superficial dos eletrodos. A

5.2. Equações gerais

corrente elétrica complexa num circuito externo é $\mathcal{I} = dQ/dt$. Usando os resultados apresentados acima obtemos:

$$\mathcal{I}(t) = i\omega\varepsilon S \left\{ -2 \frac{q}{\varepsilon\beta} p_0 \cosh(\beta d/2) + c \right\} e^{i\omega t}. \quad (5.12)$$

A impedância elétrica de uma célula é definida como $\mathcal{Z} = \Delta V(t)/\mathcal{I}(t)$. Logo, chegamos a

$$\mathcal{Z} = -i \frac{2}{\omega\varepsilon\beta^2 S} \left\{ \frac{1}{\lambda^2\beta} \tanh(\beta d/2) + i \frac{\omega d}{2D} \right\}. \quad (5.13)$$

A análise linear apresentada acima é válida sempre que $|\delta n_r(z, t)| \ll N$, porque somente neste caso $n_r(z, t) = N + \delta n_r(z, t)$ pode ser aproximado por N , como declarado acima. Levando em conta as Eqs. (5.6)-(5.8), a condição $|\delta n_r(z, t)| \ll N$ é equivalente a $V_0 \ll U$, com

$$U = V_T \left| \frac{1}{\lambda^2\beta^2} + i \frac{\omega d}{2D\beta} \coth\left(\frac{\beta d}{2}\right) \right|. \quad (5.14)$$

Concluimos que a solução linearizada da equação que governa o fenômeno de redistribuição iônica na presença de um campo elétrico vale somente se a amplitude for desprezável em relação à amplitude U , definida pela Eq. (5.14). Desta equação, podemos ver que no limite de $\omega \rightarrow 0$, $U \rightarrow V_T$, como era esperado [54]. Por outro lado, quando $\omega \rightarrow \infty$, U diverge com $\sqrt{\omega}$. Esta divergência não é surpreendente. De fato, para ω grande, os íons não devem acompanhar as rápidas variações da voltagem aplicada, e o meio se comporta como um verdadeiro material dielétrico.

A existência de uma voltagem intrínseca U no problema é importante do ponto de vista básico, como foi discutido recentemente em diferentes situações [69]. Entretanto, do ponto de vista prático, é fundamental conhecer quando U é relevante para a determinação do erro cometido quando são feitas medidas de espectroscopia de impedância. Em particular, é relevante determinar quando já não é mais possível linearizar as equações do problema, com a resultante dependência da impedância elétrica com a amplitude da voltagem aplicada e com o tempo.

5.3 Desvio do regime linear com o aumento da voltagem aplicada

O conceito de impedância elétrica, como definido na seção 5.2.1, tem significado somente para sistemas lineares. Então, é importante definir sob quais condições a aproximação linear das equações de evolução é um conceito aceitável. Em particular, aqui estamos interessados na análise do parâmetro de controle, que foi escolhido como sendo a amplitude do potencial aplicado V_0 . Com este objetivo, nesta seção apresentaremos uma comparação dos resultados numéricos com aqueles obtidos a partir da solução analítica para o caso linearizado.

Na nossa análise, consideramos os seguintes parâmetros e constantes, típicos de um cristal líquido comercial [70]:

Tabela 5.1: Valores dos parâmetros físicos usados na simulação. Unidade no SI.

Símbolos	Variáveis	Valores/Unidades
d	Espessura da célula	$25 \mu\text{m}$
q	Carga dos íons monovalentes	$1.6 \times 10^{-19} \text{ A} \cdot \text{s}$
N	Densidade total de íons	$4.2 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$
T	Temperatura	300 K
D	Coeficiente de difusão	$8.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$
S	Área superficial	$2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$
ε	Constante dielétrica no volume	$6.7\varepsilon_0$
ε_h	Constante dielétrica nas camadas	$2.1\varepsilon_0$
ε_0	Permissividade elétrica no vácuo	$8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$
V_0	Potencial elétrico externo	0.1 até 5 V

Com estes parâmetros, o comprimento de Debye é $\lambda \sim 0.1 \mu\text{m}$. Além disso, V_0 é escolhido neste intervalo para varrer uma ampla faixa de valores usados nos experimentos feitos para baixa e alta voltagem [62, 63, 64]. A frequência angular é fixada como $\omega = 10 \text{ rad/s}$. Na próxima seção, sob as mesmas condições experimentais, a frequência será variada.

5.3.1 Resultados

Nas Figuras 5.1 e 5.2, comparamos a solução numérica para a distribuição de íons (somente os positivos) com os resultados obtidos a partir da análise linear. Com este propósito, introduzimos a função

$$f_p(z, t) = \frac{\delta n_p(z, t)}{N} = \frac{n_p(z, t)}{N} - 1$$

isto é, o desequilíbrio na distribuição iônica. Primeiro, na Fig. 5.1 mostramos $f_p(z = -d/2, t)$, que é a evolução temporal para um ponto perto do eletrodo. Nos quatro gráficos está claro como a solução numérica (linha sólida), depois de um breve transitório, chega muito rapidamente a uma condição estacionária. Portanto, depois de um ciclo, já é possível compara-la com a solução linearizada (linha pontilhada) que não descreve as condições transitórias. Como esperado, o acordo é muito bom para $V_0 = 0.1$ mV, mas diferenças já aparecem para voltagens em torno de 25 mV. Note que aqui δn_p é por volta de 20% de N , isto é, já é relativamente grande para justificar a aproximação linear. Para grandes amplitudes, as duas soluções divergem rapidamente. O efeito de retificação, que indica a presença de harmônicos de ordem superior, é completamente perdido na solução linearizada, que certamente prevê valores negativos para n_+ , que não tem significado físico. É interessante observar o retardo na solução numérica a 5 V.

O perfil de $f_p(z, t = t_0)$ num tempo fixo é mostrado na Fig. 5.2 para $t_0 = 1.6$ s e $t_0 = 1.9$ s, isto é, próximos de um máximo e de um mínimo, respectivamente, do número de íons perto dos eletrodos (veja Fig. 5.1). A distribuição de íons é perturbada somente até uma distância comparável com o comprimento de Debye ($0.1 \mu\text{m}$). Nesta região, a solução numérica e a solução linearizada divergem rapidamente com o crescimento do potencial aplicado. Note que a distribuição de íons no volume é, para qualquer tempo, quase não modificada pela presença do campo externo (exceto em 5 V). Logo, o acordo entre as duas soluções é sempre muito bom.

Semelhante é o acordo encontrado quando analisamos o potencial. Ambas, a evolução temporal (Fig. 5.3) próximo ao centro $V(z = -d/10, t)$ e o perfil (Fig. 5.4) para tempos selecionados $V(z, t = t_0)$ indicam a validade do processo de linearização para pequenas amplitudes do potencial aplicado. Em ambas as figuras (Figs. 5.3 e

5.3. Desvio do regime linear com o aumento da voltagem aplicada

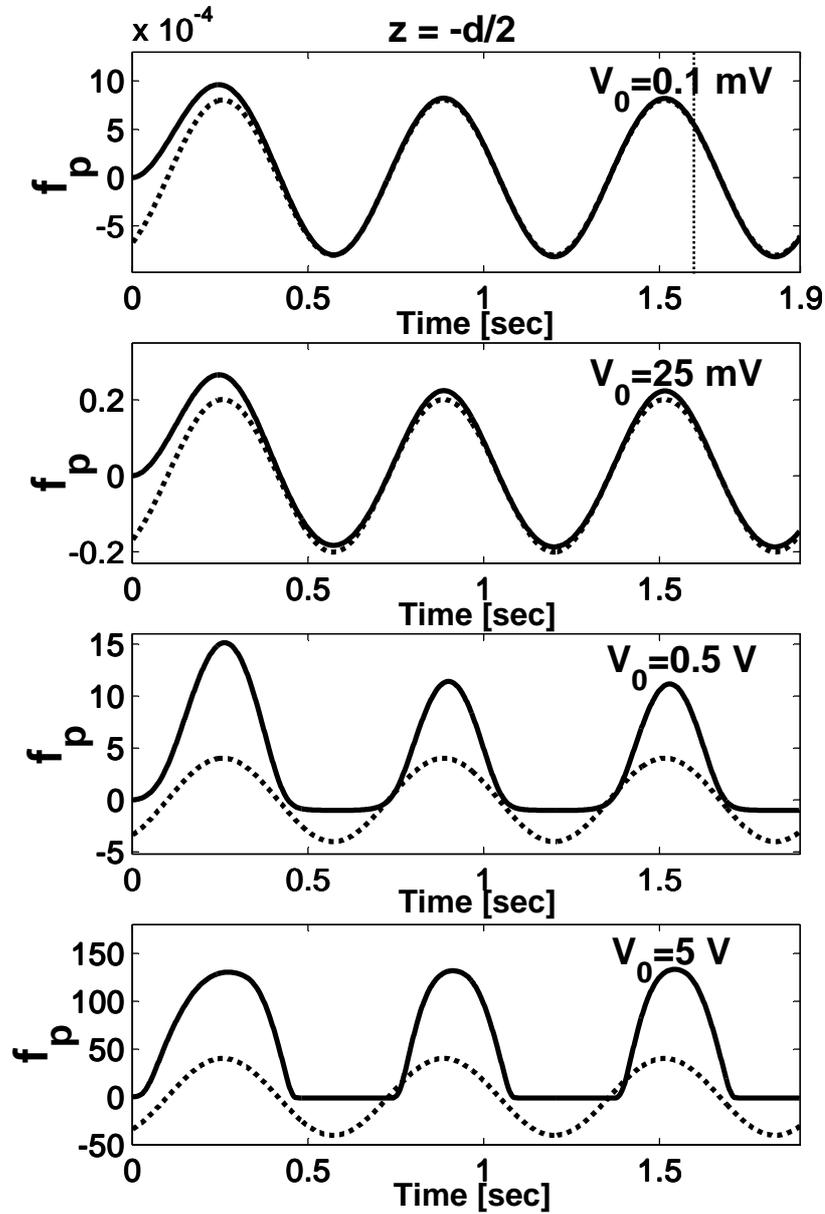


Figura 5.1: Evolução temporal da densidade de íons positivos perto do eletrodo para diferentes valores do potencial aplicado. A solução numérica (linha sólida) é comparada com a aproximação linear (linha pontilhada).

5.3. Desvio do regime linear com o aumento da voltagem aplicada

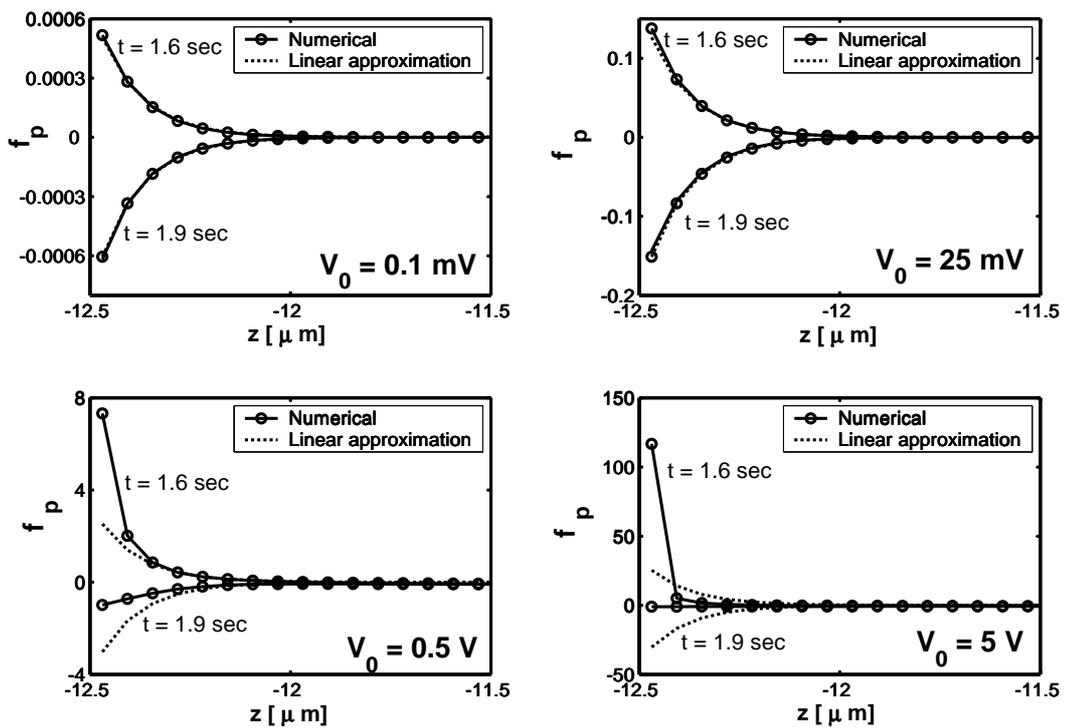


Figura 5.2: Perfil, perto da superfície do eletrodo, da distribuição iônica em diferentes tempos para alguns valores do potencial aplicado. A solução numérica (linha sólida) é comparada com a aproximação linear (linha pontilhada).

5.3. Desvio do regime linear com o aumento da voltagem aplicada

5.4), distorções 5 V são particularmente evidentes. Um deslocamento parecido com aquele visto na Fig. 5.1 é ainda visível. A análise do tal deslocamento e o retardo $\pi/2$, é visível entre f_p e V e foi discutida na Ref. [43].

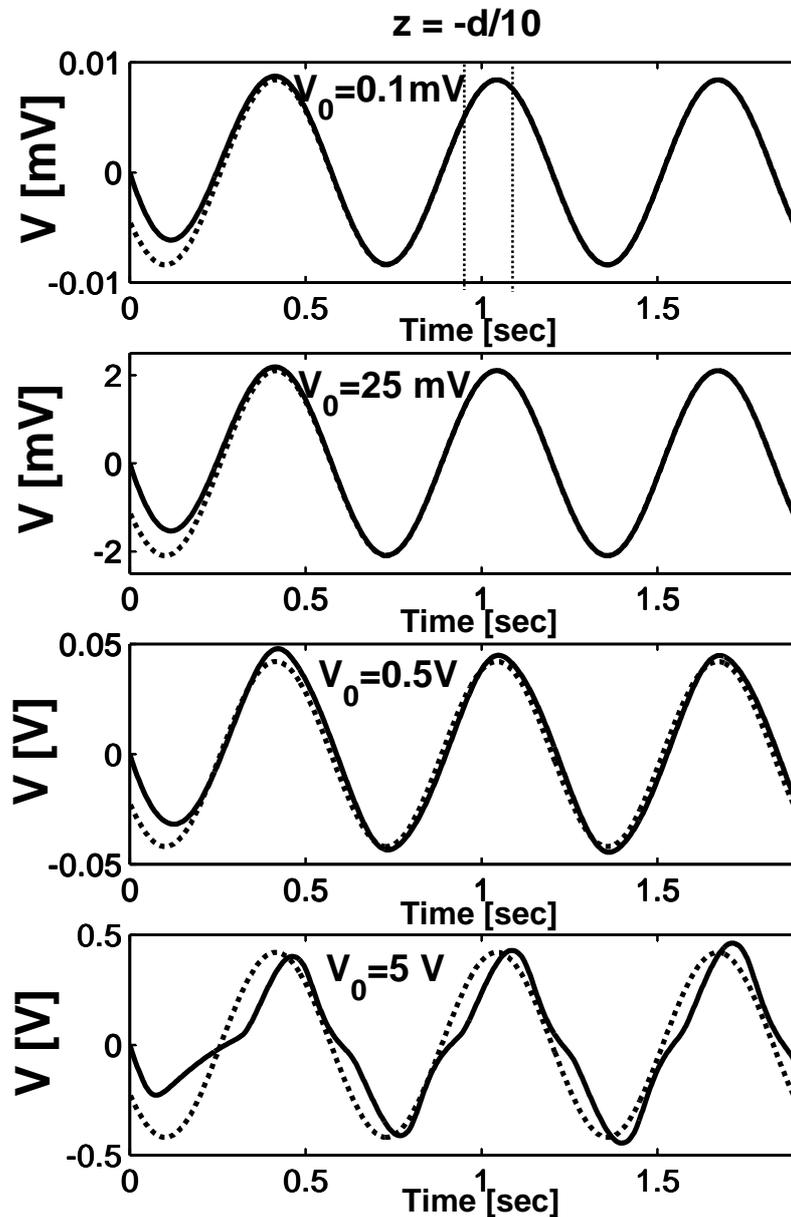


Figura 5.3: Evolução temporal do potencial atual num ponto próximo ao centro da amostra para diferentes valores do potencial aplicado. A solução numérica (linha sólida) é comparada a aproximação linear (linha pontilhada).

Finalmente, na Fig. 5.5 representamos a corrente I no circuito em função do

5.3. Desvio do regime linear com o aumento da voltagem aplicada

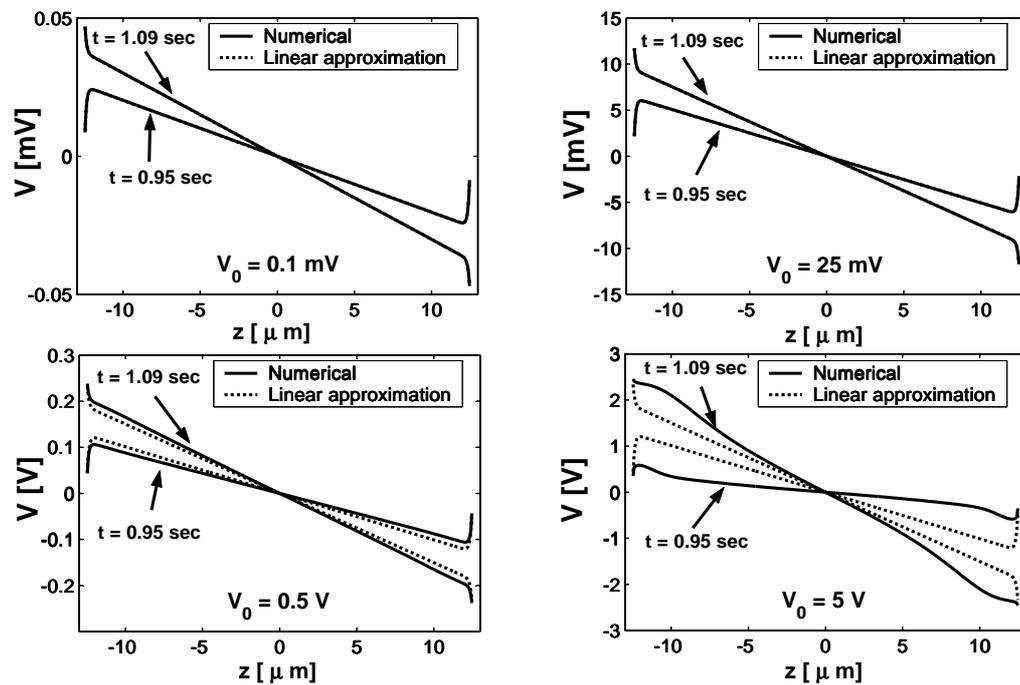


Figura 5.4: Comportamento ao longo da amostra do potencial em diversos tempos para diferentes valores do potencial aplicado. A solução numérica (linha sólida) é comparada com a aproximação linear (linha pontilhada).

5.3. Desvio do regime linear com o aumento da voltagem aplicada

tempo (primeira coluna) e a representação paramétrica no plano $(\Delta V(t)/V_0, I(t)/I_0)$, onde $\Delta V(t) = V_0 \text{sen}(\omega t)$ é o potencial aplicado e I_0 corresponde ao máximo de $I(t)$ (parte real da corrente). No limite linear, $I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t - \delta)$; conclui-se que a representação paramétrica de uma elipse é

$$\begin{aligned} x &= \Delta V(t)/V_0 = \text{sen}(\omega t) \\ y &= I(t)/I_0 = \text{sen}(\omega t - \delta) \end{aligned} \quad (5.15)$$

girado de 45 graus em relação aos eixos Cartesianos e independente do potencial aplicado. Qualquer desvio é então uma boa indicação da não-linearidade do sistema.

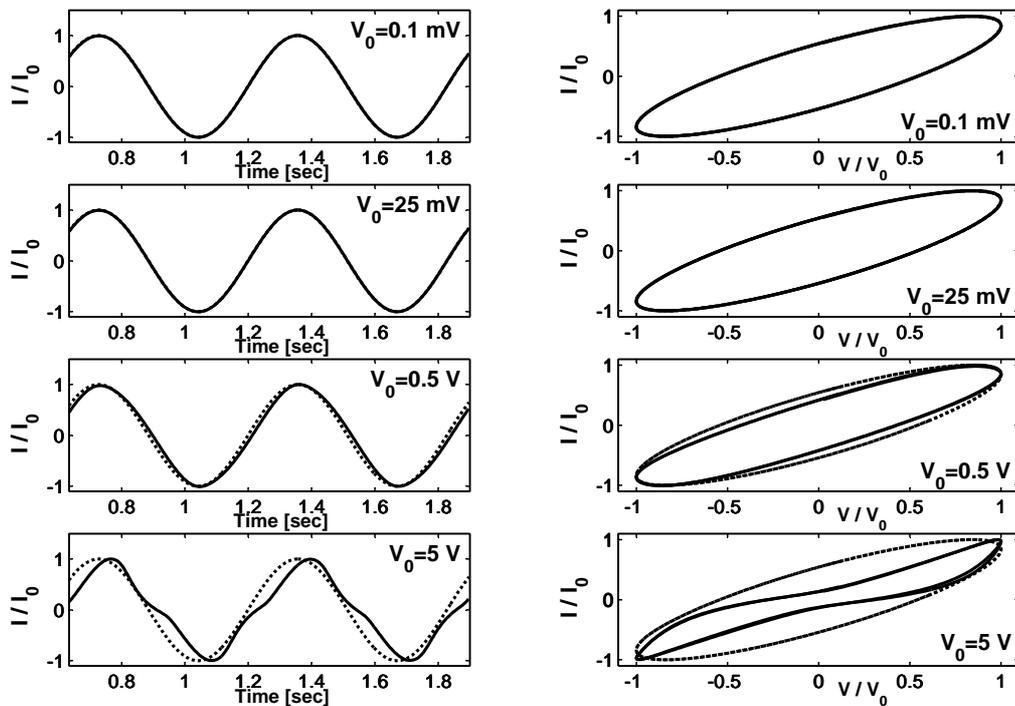


Figura 5.5: Comparação da solução numérica (linha sólida) com os resultados obtidos na aproximação linear (linha pontilhada). Coluna Esquerda: evolução temporal da corrente elétrica para diferentes valores do potencial aplicado. Coluna Direita: representação paramétrica da corrente normalizada versus o potencial normalizado. Mudanças na forma da elipse indicam a presença de efeitos não-lineares.

Na primeira coluna da Fig. 5.5 observamos novamente o desvio da solução

numérica em relação à aproximação linear com o aumento da voltagem aplicada. Mas o que é mais significativo é o desvio da solução da forma elíptica, como apresentado na coluna direita da Fig. 5.5. A concordância perfeita é encontrada até 25 mV. Para V_0 um pouco maior, a primeira forma (volta) permanece uma elipse, com algumas sutis distorções (~ 0.5 V). Para grandes valores da voltagem (~ 5 V), os harmônicos de alta ordem são relevantes na solução e figuras mais complicadas de Lissajous começam a aparecer.

5.3.2 Discussão

Efeitos não-lineares estão sempre presentes no sistema e suas contribuições para a solução aumentam continuamente com o aumento de V_0 . A análise linear foi apresentada na Seção 5.2.1 e as linearizações sugeridas ali são válidas sempre que $\delta n_p \ll N$, isto é, para valores dos potenciais aplicados próximos da voltagem térmica (~ 25 mV). Os resultados apresentados aqui confirmam parcialmente tal análise. De fato, para variáveis locais, como a densidade de íons positivos, a primeira distorção aparece a $V_0 = 25$ mV, embora seja ainda pequena, quando δn_p é já bastante grande (veja Fig. 5.1).

Surpreendentemente, a aproximação linear é mais robusta para variáveis globais, como a corrente I (veja a Fig. 5.5). Aqui, a linearização permanece válida até perto de 0.5 V, onde $\delta n_p \sim 0.15$ N. Assim mesmo, como mostramos, no intervalo 50 mV $< V_0 < 1$ V (para a frequência escolhida), a presença da voltagem externa perturba consideravelmente a distribuição iônica somente perto dos eletrodos, isto é, na camada superficial de espessura da ordem de poucos comprimentos de Debye. A aproximação linear para a distribuição de íons ainda está de bom acordo no volume do material. Como conseqüência, os efeitos sobre a corrente elétrica são da ordem da razão entre o comprimento de Debye e a espessura da camada, ou seja, são muito pequenos. Isto mostra que a corrente elétrica permanece harmônica como no caso linear.

Aumentando ainda mais a voltagem aplicada, para valores maiores que 1 V, a distribuição de íons é perturbada em toda a amostra. Conseqüentemente, desvios da solução linear aparecem também para a corrente elétrica (veja, por exemplo, os resultados a 5 V).

5.4 Análise do conceito de impedância elétrica

5.4.1 Quantificadores

Os resultados apresentados na seção anterior indicam que o comportamento do sistema é razoavelmente linear somente até alguns valores do potencial aplicado. Ainda assim, esses resultados não permitem definir esta voltagem “limite” (crítica) V_C , nem analisar sua dependência dos parâmetros, como por exemplo, a frequência da voltagem aplicada.

Na Fig. 5.6, mostramos a curva paramétrica $(x, y) = (\Delta V(t)/V_0, I(t)/I_0)$, como na segunda coluna da Fig. 5.5. O potencial aplicado está fixo ($V_0 = 0.5$ V) e a distorção da forma elíptica é analisada para diferentes frequências. A aproximação linear (linha pontilhada) sempre descreve uma elipse rotacionada de 45 graus em relação aos eixos com a largura diminuindo com o aumento da frequência no intervalo de 0 – 100 rad/s. A solução numérica se desvia consideravelmente da solução linearizada, com distorções diminuindo com o aumento da frequência, e desaparecendo completamente em $\omega = 100$ rad/s. Tudo isso constitui uma indicação preliminar de que o potencial crítico se desloca para altos valores para altas frequências, como esperado.

Os resultados apresentados na Fig. 5.6 sugerem que a frequência crítica abaixo da qual não-linearidades devidas ao movimento incerto dos íons aparecem, é pequeno, como já era de se esperar. De fato, como vimos no capítulo anterior, analisamos o efeito transitório em uma célula eletrolítica submetida a voltagem externa do tipo degrau para determinar o tempo de relaxação da distribuição de íons e do potencial [71]. Esta análise mostrou que, no limite de potenciais externos acima de 1V, o tempo de relaxação é dado por $\tau_r = \lambda d/2D$. Isto mostra que podemos considerar uma frequência de relaxação $\omega_r = 2\pi/\tau_r$, que para a nossa escolha de parâmetros é da ordem de 40 rad/s. No caso aqui considerado, podemos portanto esperar que os íons não participem da dinâmica do sistema (isto é, ausência de efeitos não-lineares) quando $\omega > \omega_r$. De fato, para grandes valores da frequência, a resposta iônica ao campo aplicado não é rápida o suficiente e o sistema se comporta como um capacitor puro.

Para quantificar o efeito, dois quantificadores devem ser introduzidas:

- um indicador para a distribuição iônica:

5.4. Análise do conceito de impedância elétrica

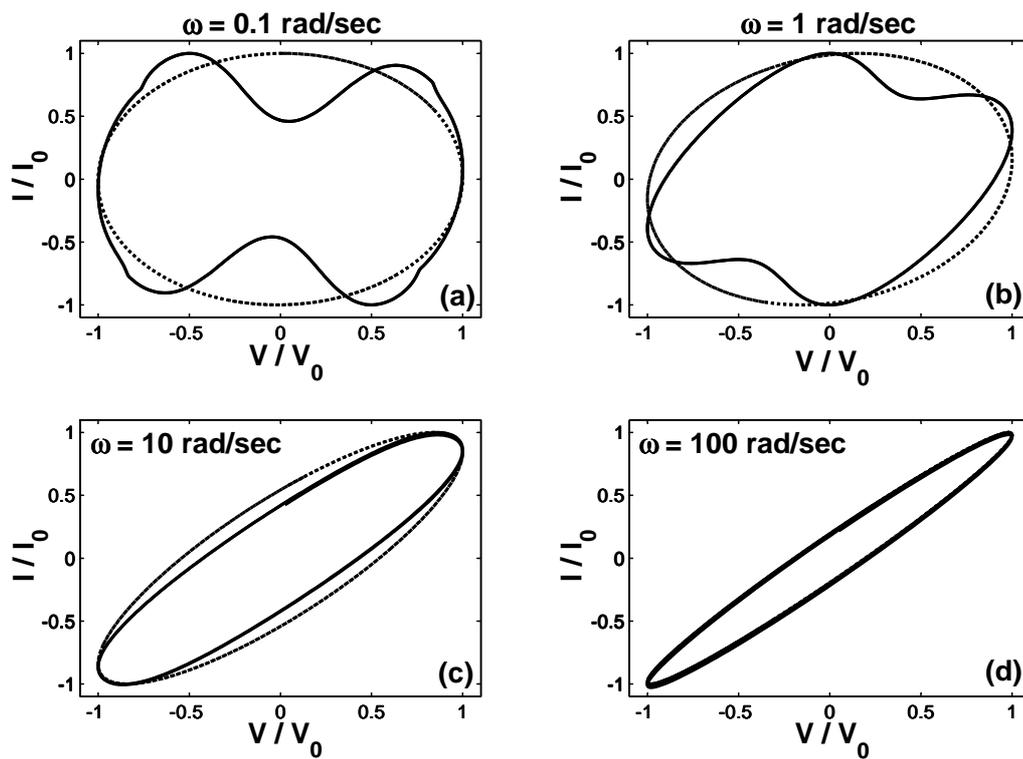


Figura 5.6: Representação paramétrica da corrente normalizada $I(t)/I_0$ versus o potencial normalizado $V(t)/V_0$, para diferentes valores da frequência e $V_0 = 0.5 \text{ V}$. Desvios na forma da elipse indicam a presença de efeitos de pronunciada não-linearidade.

$$\Delta_p(z, V_0) = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} [f_p(z, t'; V_0) - f_p^{lin}(z, t'; V_0)]^2 dt' \quad (5.16)$$

onde $T = 2\pi/\omega$ é o período e o sobrescrito “*lin*” indica a solução deduzida no caso linearizado. A amplitude da voltagem aplicada foi explicitamente indicada como uma variável controle em f_p . Levando em conta que os máximos dos desvios são próximos dos eletrodos, na seqüência consideraremos apenas $z = -d/2$.

- um indicador para a corrente elétrica:

$$\Delta_I(V_0) = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} \left[\frac{I(t'; V_0)}{I_0} - \frac{I^{lin}(t'; V_0)}{I_0^{lin}} \right]^2 dt' \quad (5.17)$$

Esta quantidade proporciona uma indicação da distribuição de forma elipsoidal na representação paramétrica, descrita anteriormente.

O comportamento destes dois indicadores estão apresentados nas Figs. 5.7a e 5.7b, respectivamente, para diferentes valores do potencial aplicado. Ambas as figuras indicam, como esperado, um aumento no desvio da solução linear com o aumento da amplitude. Em ambos os casos, a contribuição dos termos não-lineares é pequena para grandes freqüências (para qualquer amplitude), como já frisado antes.

A Fig. 5.7a mostra a dependência em forma de lei de potência $\Delta_p = a_1 V_0^{a_2}$. O coeficiente a_1 diminui com o aumento de ω , enquanto que o expoente é independente da freqüência. Note que um valor para o indicador igual a 0.1 (isto é, uma discrepância de 3% entre a solução numérica e a aproximação linear) corresponde a voltagens aplicadas no intervalo de 10 mV a 100 mV, dependendo da freqüência. Os resultados mostram também uma pequena dependência da freqüência a baixos valores de ω , de acordo com outras observações [12].

Desvios da solução linear crescem menos rapidamente para o segundo quantificador Δ_I , apresentado na Fig. 5.7b. Aqui é interessante notar que, embora Δ_I cresça continuamente como função de V_0 , uma voltagem crítica é evidente, localizada em 50 mV para baixas freqüências e por volta de 0.8 V para altas freqüências.

5.4. Análise do conceito de impedância elétrica

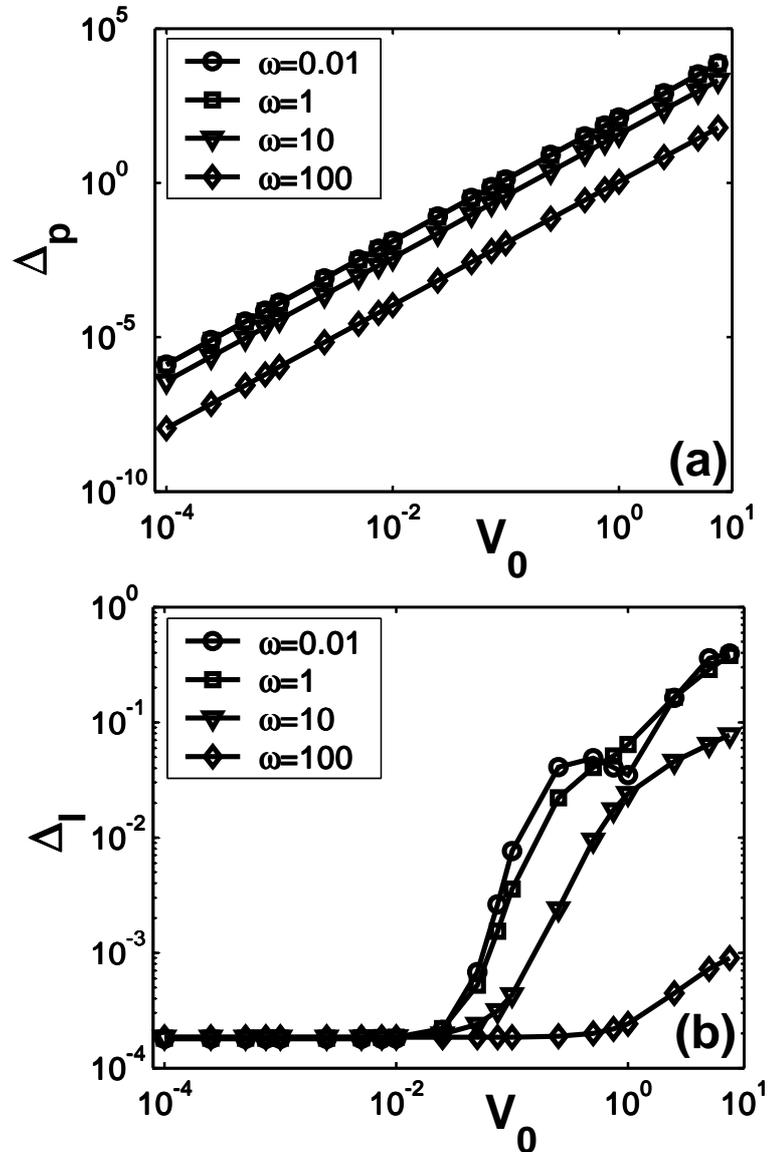


Figura 5.7: a) Quantificador para o desvio no número de íons Δ_p (veja a Eq. (5.16)) versus a amplitude V_0 da voltagem aplicada, para diferentes valores da freqüência; b) Quantificador para a diferença na corrente Δ_I (veja a Eq. (5.17)) versus a amplitude V_0 da voltagem aplicada, também para diferentes valores da freqüência.

Isto constitui uma indicação da possibilidade de se identificar um parâmetro para discriminar (ou distinguir) os comportamentos linear e não-linear do sistema, ao menos no que diz respeito a variáveis globais, como a corrente I .

5.4.2 Impedância generalizada

Os quantificadores introduzidos na sub-seção anterior ainda têm a desvantagem de não estarem diretamente relacionados com variáveis, ou quantidades, detectadas experimentalmente. Uma coisa mais significativa é introduzir algumas quantidades que estão relacionadas diretamente com a impedância elétrica da célula. Como já lembrado, a impedância é em geral definida da relação entre o potencial aplicado e a resposta do sistema, em termos da corrente elétrica: $Z = \Delta V/\mathcal{I}$. Como tal, a impedância é uma quantidade complexa e, na aproximação linear, seu módulo é $Z = |Z| = V_0/I_0$.

Infelizmente, quando o sistema é não-linear, a definição obtida para a impedância elétrica não tem muito significado. De fato, qualquer que seja a variação que aparece no caso linear, Z se torna dependente do tempo e da amplitude. Por esta razão, propomos a introdução de uma impedância elétrica generalizada Z_G que no limite que o potencial se anula, converge para o valor definido na análise linear. Neste sentido, introduzimos a função

$$\xi(t; V_0) = 2 \frac{I^2(t; V_0)}{V_0^2}. \quad (5.18)$$

No caso linear (no qual $V_0 \rightarrow 0$), o valor médio de ξ nos dá o quadrado do módulo da admitância elétrica: $Y = 1/|Z|$. De fato, com um simples cálculo, obtemos

$$\langle \xi(t; 0) \rangle = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} \xi(t'; 0) dt' = Y^2(0). \quad (5.19)$$

No caso geral, podemos definir uma admitância generalizada $Y(V_0)$ que é independente da amplitude da voltagem aplicada:

$$Y^2(V_0) = \langle \xi(t; V_0) \rangle = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} \xi(t'; V_0) dt'. \quad (5.20)$$

Temos então, uma definição da impedância elétrica generalizada

$$Z_G(V_0) = 1/Y(V_0). \quad (5.21)$$

Portanto, a quantidade

$$\Delta_Z = \frac{Z_G(V_0) - Z(0)}{Z(0)} \quad (5.22)$$

fornece as informações sobre o desvio da impedância elétrica, para uma dada amplitude, diferente daquela esperada da análise linear.

Na Fig. 5.8a, apresentamos a impedância generalizada em função da voltagem aplicada para diferentes frequências. Como esperado, Z_G converge para Z para valores baixos da voltagem. A impedância generalizada, assim como a linear, aumenta com o decréscimo da frequência. A dependência de Z_G em V_0 é bastante grande, confirmando que é inadequada uma aproximação linear, mesmo em baixas voltagens. Além disso, a dependência é não monótona.

Na Fig. 5.8b, apresentamos o desvio $\Delta_Z(V_0)$ versus V_0 . O comportamento geral mostra que o erro é desprezível para baixas voltagens. Aumentando V_0 , a primeira análise linear superestima a impedância atual (Δ_Z negativo), com variações de até 50% (para as mais baixas frequências). Para grandes voltagens, a análise linear subestima a impedância do sistema. Mudando ω , a curva $\Delta_Z(V_0)$ versus V_0 não muda de forma, mas se desloca para a direita e é reescalada, indicando um comportamento quase linear até 7.5V para $\omega = 100$ rad/s.

Finalmente, na Fig. 5.9, definimos a voltagem limite V_C . Esta quantidade é definida como a amplitude do potencial aplicado quando $|\Delta_Z|$ é maior que uma precisão atribuída σ , que pode ser determinada, por exemplo, pela precisão experimental. Sugerimos que, dado σ , a análise linear, e portanto o conceito tradicional de impedância elétrica, é válida somente para voltagens menores que V_C . Evidentemente, a voltagem limite depende da frequência e da precisão exigida, como se vê na Fig. 5.9. O comportamento geral está de acordo com as previsões apresentadas anteriormente, com base na validade da aproximação linear $\delta n \ll N$, isto

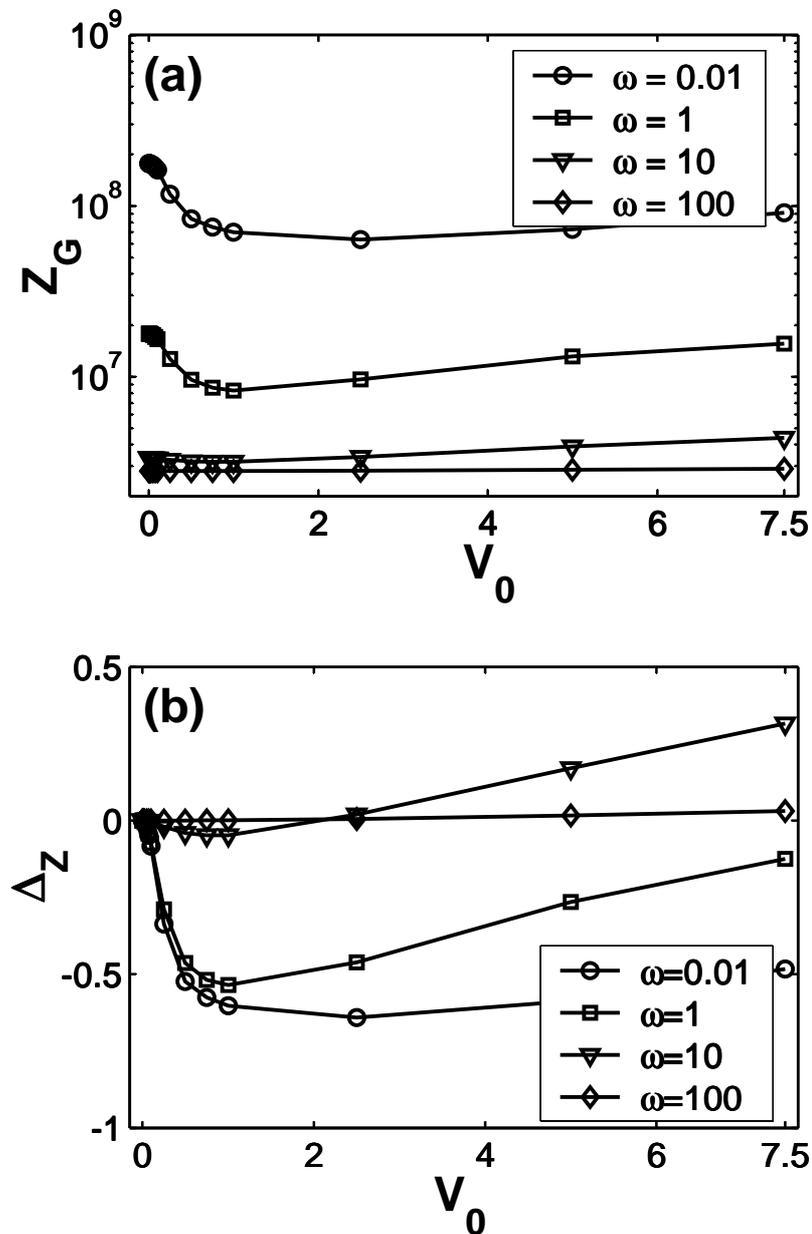


Figura 5.8: Dependência da impedância elétrica generalizada Z_G (veja a Eq.(5.21)) com a amplitude do potencial aplicado. a) Resultados numéricos para Z_G . A aproximação linear prediz um valor constante para a impedância elétrica, igual ao valor assumido por Z_G quando $V_0 \rightarrow 0$. b) Desvio Δ_Z de Z_G para esta aproximação linear (veja a Eq. (5.22)) para diferentes frequências.

5.4. Análise do conceito de impedância elétrica

é, a voltagem limite está no intervalo térmico e independe da frequência para baixas frequências, enquanto aumenta quase que exponencialmente a altas frequências. Além disso, frisamos que valores absolutos de V_C são muito maiores que aqueles estimados previamente [12]. Por exemplo, foi estimado um potencial limite de 25 mV para baixas frequências, enquanto temos $V_C(\omega \rightarrow 0) \sim 70$ mV. A discrepância é ainda maior para altas frequências. Nós estimamos um potencial limite da ordem de 1 V para $\omega = 50$ rad/s, contra o valor estimado de 50 mV apresentado anteriormente. Este resultado é encorajador, sugerindo a validade da aproximação linear num intervalo muito maior do que aquele previsto anteriormente. Além disso, este resultado destaca que é necessário muita cautela a altas voltagens, além daquelas adotadas normalmente.

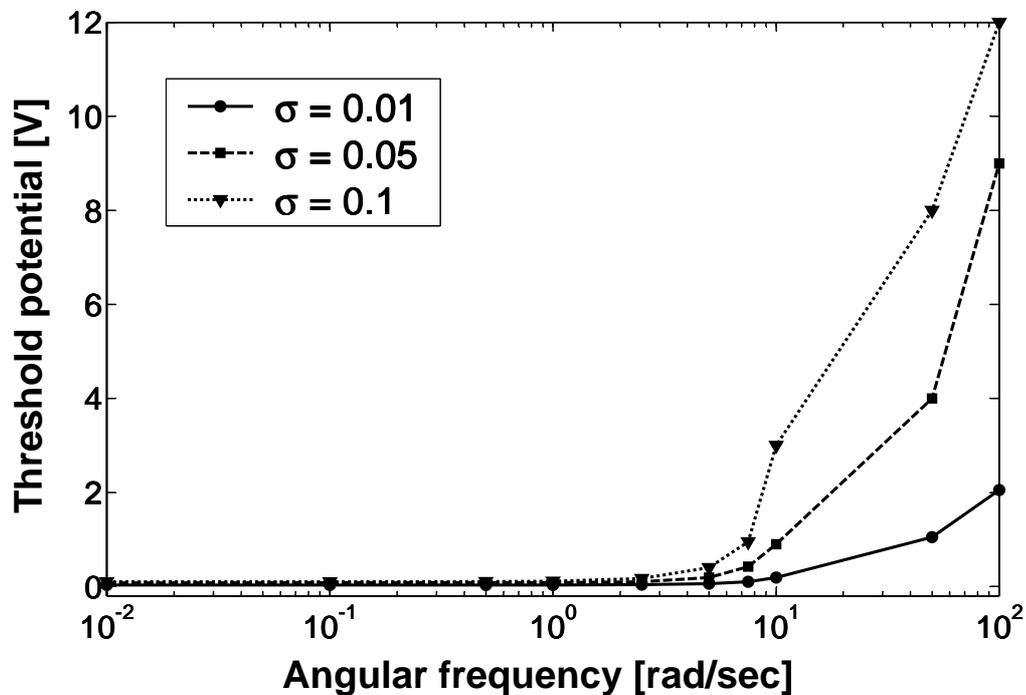


Figura 5.9: Potencial limite para a validade da aproximação linear em função da frequência. A aproximação linear é válida somente para potenciais menores que o potencial limite, isto é, na região abaixo da curva. As três curvas se referem a diferentes escolhas da tolerância σ para a impedância elétrica. As curvas podem mostrar diferenças se a tolerância é definida sobre outras quantidades. Em particular, a curva nivela por baixo quando o erro é calculado na distribuição de íons positivos, com resultados parecidos com os apresentados em [68].

5.5 Conclusões

Investigamos a redistribuição de íons numa célula eletrolítica submetida a um campo elétrico do tipo harmônico. Resolvemos numericamente as equações fundamentais do problema, considerando o eletrólito como sendo um cristal líquido nemático. A espessura da amostra foi de $25 \mu\text{m}$, como aquelas usadas nos mostradores tecnológicos. Seguindo um processo padrão, resolvemos também as mesmas equações na aproximação linear, onde a presença do campo externo produz somente pequenas variações na densidade volumétrica de íons em relação ao equilíbrio termodinâmico, na ausência de campo externo.

Considerando a amplitude da voltagem aplicada como um parâmetro de controle, comparamos a solução numérica com as soluções relevantes das equações linearizadas. Analisamos, em particular, o fenômeno na região de baixa frequência ($\omega \leq 100 \text{ rad/s}$). De acordo com a nossa análise, no intervalo no qual a amplitude do potencial aplicado é da ordem da voltagem térmica, a presença da voltagem externa perturba a distribuição de íons somente próximos às superfícies dos eletrodos, numa camada superficial cuja espessura é comparável com o comprimento de Debye. Conseqüentemente, a aproximação linear funciona bem no volume da amostra. Neste contexto, o conceito de impedância elétrica é útil e a técnica de espectroscopia de impedância pode dar-nos informações sobre as propriedades elétricas do meio. Pelo contrário, quando a amplitude do potencial aplicado é da ordem de 1 V, a distribuição de íons é fortemente perturbada em toda a amostra. Neste caso, no intervalo de baixa frequência, o conceito de impedância elétrica não tem sentido, e as medidas obtidas pelo método de espectroscopia de impedância dos parâmetros dielétricos são questionáveis. Analisamos a função da frequência na validade da aproximação linear. Neste caso, mostramos que para $\omega = 100 \text{ rad/s}$, o conceito de impedância elétrica permanece válido até uma amplitude da voltagem aplicada, da ordem de 1 V.

Considerações Finais

No início do trabalho (Cap. 2), revisamos o comportamento estático dos íons imersos num fluido isotrópico submetido a um campo elétrico externo. Introduzimos, ainda, os conceitos e as equações fundamentais utilizadas para a obtenção da distribuição (ou re-distribuição) de cargas, de campos e de potenciais elétricos dentro da amostra. Sugerimos que, sob certas condições, a teoria desenvolvida pode ser aplicada a cristais líquidos nemáticos e que a presença de cargas superficiais, de origem iônica, reduz o campo elétrico no volume. Esta última informação pode ser útil para a fabricação de *displays* usando um cristal líquido comercial.

No Cap. 3, obtivemos a equação da continuidade e então, a partir da Lei de Fick, a equação de difusão de partículas para o caso de uma amostra limitada por duas placas paralelas idênticas. Discutimos, de maneira abreviada, duas aplicações do formalismo envolvendo casos em que o fenômeno de adsorção era ou não levado em conta. E por fim, introduzimos as equações dinâmicas de conservação das cargas conectadas com as constantes de adsorção e dessorção que foram usadas posteriormente nas outras seções. Além de familiarizar o leitor com o formalismo a ser empregado nas demais seções do trabalho, a apresentação dos resultados nos Caps. 2 e 3 teve por objetivo apresentar um panorama dos principais desenvolvimentos realizados para se estabelecerem os efeitos mais conhecidos da presença de íons no meio, a saber, a modificação da energia de ancoramento e a necessidade de se levar em consideração o fenômeno de adsorção iônica.

No Cap. 4, então, investigamos a influência do fenômeno de adsorção nas interfaces da célula eletrolítica onde ocorrem fenômenos transitórios. Admitimos que

os eletrodos são revestidos com um filme fino que garante a não injeção de cargas externas ao sistema. Obtivemos a solução analítica para as densidades volumétricas e superficiais de íons, assim como para o potencial. Obtivemos, também, tempos de relaxação da ordem de décimos de segundo, parecidos com aqueles encontrados nos mostradores de cristal líquido nemático comercial; estes tempos são ligeiramente maiores quando o fenômeno de adsorção está presente. Num primeiro momento, analisamos esses tempos para baixos valores do potencial aplicado e depois para grandes valores da voltagem aplicada. Neste último limite, mostramos que o tempo de decaimento depende, além da espessura da amostra, do comprimento efetivo de Debye (como no caso anterior) e de uma voltagem crítica. Nossos resultados mostram que o modelo de Gouy-Chapman, além de funcionar muito bem para o limite de baixa voltagem, funciona bem para voltagens da ordem de uns poucos Volts, para certos valores dos parâmetros de adsorção e dessorção.

Vale ressaltar que tais resultados são apenas uma indicação preliminar do real comportamento do sistema. De fato, quando o potencial é grande, os íons ficam confinados numa pequena região nas vizinhanças dos eletrodos. Se V_0 é bastante grande, a extensão dessa região pode ser comparada com a da camada de Stern (isto é, a camada do dielétrico que descreve a capacidade intrínseca do eletrodo). Portanto, os resultados que aqui obtivemos podem ser tomados como uma indicação do real comportamento do sistema e indicam que considerar a capacitância dos eletrodos é essencial para se obter uma previsão mais realista, do ponto de vista quantitativo, da redução do tempo de decaimento a grandes potenciais. Contudo, apesar das fortes hipóteses introduzidas aqui, a análise apresentada pode ser útil para interpretar corretamente os efeitos transitórios em amostras nemáticas submetidas a um campo elétrico externo. De fato, a resposta eletro-ótica de uma amostra nemática depende das propriedades elásticas, das propriedades de viscosidade da mesofase, e da redistribuição dos íons na amostra. Este último fenômeno é responsável pelo campo elétrico que dá origem a um torque dielétrico induzindo uma reorientação molecular na fase.

O foco principal do Cap. 5 foi direcionado à espectroscopia de impedância, resolvendo as equações que governam a dinâmica do sistema na aproximação linear. Neste caso, a célula foi submetida a um campo elétrico do tipo harmônico e a amplitude da voltagem externa foi usada como parâmetro de controle. Para o caso em que a voltagem aplicada é da ordem da voltagem térmica, a redistribuição dos íons

ocorre numa camada superficial cuja espessura é comparável com o comprimento de Debye. Dando esse resultado por bom, podemos usar a impedância elétrica para obter informações sobre as propriedades elétricas do meio. Nessa análise, também mostramos que para uma amplitude da ordem de 1 V, o conceito de impedância elétrica pode ser válido para frequências da ordem de 100 rad/s.

Uma das novidades de nossa abordagem foi a introdução de dois quantificadores que possibilitam identificar parâmetros, como por exemplo a corrente, que distinguem os comportamentos linear e não-linear do sistema. Estes quantificadores não estão diretamente relacionados com variáveis, ou quantidades, detectáveis experimentalmente. Introduzimos também uma definição de impedância generalizada e um parâmetro que fornece informações sobre o desvio da impedância elétrica, para uma dada amplitude. Por fim, estimamos um potencial crítico da ordem de 1 V para $\omega = 50$ rad/s. Este é um bom resultado, que sugere a validade da aproximação linear num intervalo muito maior do que aquele previsto anteriormente [12].

Este tipo de análise do comportamento dinâmico dos íons em uma célula eletrolítica (ou, mais especificamente, em uma célula nemática) ainda pode ser desenvolvido para afrontar outros problemas de interesse tanto teórico quanto experimental. Alguns dos possíveis desenvolvimentos são esquematicamente mostrados abaixo.

- Uma possível mudança na equação de equilíbrio Eq. (3.31) de modo a considerar que por algum mecanismo característico da amostra e da superfície, ocorra o fenômeno de dissociação em concomitância com o fenômeno de adsorção. Esse tipo de problema requer a consideração de uma equação cinética não-linear.
- Utilização da equação cinética modificada (com um núcleo mais geral) que permite levar em consideração o efeito memória, como proposta em [72].
- Análise do problema dinâmico quando a densidade volumétrica de íons positivos é diferente da dos negativos e, conseqüentemente, acarreta uma modificação no número de partículas adsorvidas numa superfície em relação a outra.
- Abordagem do problema dinâmico propondo que os íons positivos têm maior mobilidade que os íons negativos, o que mudaria significativamente a dinâmica

6. Considerações Finais

do sistema, levando-nos a tempos de relaxação diferentes daqueles encontrados aqui.

A abordagem que apresentamos aqui pode servir, portanto, como um referencial para futuras generalizações dos problemas tratados e pode ser útil, eventualmente, para uma melhor compreensão do real comportamento de células líquido-cristalinas sob a ação de campos externos.

Apêndice

7.1 A aproximação de Gouy-Chapman

Vale a pena ressaltar que a análise das células eletrolíticas realizadas neste trabalho é feita de forma simplificada: o sistema é essencialmente unidimensional e os íons não têm dimensão. Estas aproximações provêm do modelo de Gouy-Chapman [13].

De acordo com o modelo de Gouy-Chapman, considera-se que o líquido (no caso, pode ser um cristal líquido), que contenha os íons, seja um isolante puro. Este, por sua vez, é descrito por uma constante dielétrica única em toda a amostra. Os eletrodos são perfeitamente bloqueantes (isto é, não existe troca de partículas entre o meio interno e a fonte de alimentação), e as superfícies podem adsorver íons positivos e negativos com a mesma energia de adsorção. Por fim, admitimos também que os coeficientes de adsorção e dessorção são os mesmos para íons positivos e negativos. O modelo é construído no contexto da teoria de Poisson-Boltzmann. Os conceitos básicos desta teoria são:

- os íons podem ser considerados como cargas puntiformes e sem dimensão;
- a carga superficial está distribuída uniformemente sobre toda a superfície;
- a solução eletrolítica é descrita como um meio contínuo com uma constante dielétrica igual à de um líquido puro.

Como discutido em [13], um sério defeito na teoria de Gouy-Chapman é que, tratando os íons como cargas puntiformes, somos levados a valores absurdamente

7.1. A aproximação de Gouy-Chapman

altos para a concentração de cargas nas proximidades das interfaces. Esta limitação é particularmente importante quando é considerada a presença de um campo elétrico externo. De fato, neste caso a força elétrica empurra os íons para perto dos eletrodos de carga elétrica oposta, e para grandes valores do campo elétrico a densidade volumétrica de íons perto dos eletrodos pode ser maior que $n_{\max} = 1/\ell^3$, onde ℓ é a dimensão típica de um íon.

Este é, obviamente, um resultado não físico e é uma consequência da hipótese de que os íons não tenham dimensão. De qualquer modo, para o caso considerado por nós, a aproximação de Gouy-Chapman é boa pelas razões citadas abaixo.

Primeiro, consideramos a condição inicial sem a presença do campo elétrico externo. Os valores dos parâmetros físicos descritos pelo fenômeno de adsorção-dessorção estão no intervalo $\{10^{-8}, 10^{-5}\}$ m/s para κ , e $\{10^{-5}, 10^{-2}\}$ s para τ , de acordo com os valores estimados apresentados em [73]. Assim, $\kappa \cdot \tau$ é pequeno em relação à espessura da amostra d , considerada em nossa investigação. Conseqüentemente, da Eq. (4.12), temos que $\sigma_{\text{eq}} \sim N\kappa\tau$ e $n_{\text{eq}} \sim N$. Isto significa que a presença das superfícies adsorvedoras perturba levemente a densidade volumétrica de íons perto dos eletrodos. Além disso, a densidade superficial de íons adsorvidos é equivalente à densidade volumétrica de íons dada por $\rho = \sigma_{\text{eq}}/\ell$. A condição $\rho \ll n_{\max} = 1/\ell^3$ nos dá $N \ll N_{\max} = 1/(\kappa\tau\ell^2)$. Supondo $\kappa \cdot \tau \sim 10^{-7}$ m como o valor máximo do produto entre os coeficiente de adsorção e dessorção, e $\ell \sim 0.5 \times 10^{-9}$ m [13], obtemos $N \ll N_{\max} = 4 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$. Uma vez que, em nossa análise, consideramos para N valores típicos de um cristal líquido dopado, a condição $N \ll N_{\max}$ é satisfeita. Isto mostra que na ausência do campo externo, para um conjunto de parâmetros físicos usados em nossa análise, a aproximação de Gouy-Chapman se aplica muito bem.

Na presença do campo elétrico, podemos fazer uma estimativa da densidade superficial e da densidade volumétrica de íons nos eletrodos. Se a espessura da camada superficial é $h = 0$, temos

$$\delta n_+^e(-d/2) = \frac{1}{2} n_{\text{eq}} \frac{V_0}{V_T}, \quad (7.1)$$

para os íons positivos. No limite da voltagem aplicada ser pequena, onde V_0 é pequeno ou comparável a $V_T = k_B T/q \sim 25$ mV, a perturbação na densidade

7.1. A aproximação de Gouy-Chapman

volumétrica de íons é pequena, e assim recuperamos novamente os resultados discutidos acima. A presença das camadas superficiais, de acordo com a Eq. (3.41), reduz a diferença de potencial sobre os eletrodos. Conseqüentemente, o modelo de Gouy-Chapman deve funcionar bem até $V_0 \sim V_T$.

Uma observação final sobre a hipótese de ε ser independente da posição, implícita no modelo de Gouy-Chapman, pode ser útil. Quando o campo elétrico é aplicado, existe um movimento de íons em direção aos eletrodos de sinal oposto. Conseqüentemente, existe um perfil da densidade iônica. Se admitimos que a constante dielétrica dos íons é ε_I , a constante dielétrica da solução, ε_S , é independente da posição e é dada por [74]

$$\varepsilon(z) = \varepsilon + c(z) \frac{\varepsilon_I(\varepsilon - \varepsilon_I)}{\varepsilon + \varepsilon_I}, \quad (7.2)$$

válida no limite de pequenas concentrações de íons c , no líquido. Com um simples cálculo obtemos

$$c(z) = c_{\text{eq}} \left\{ 1 + \frac{\delta n_p(z)}{N} + \frac{\delta n_m(z)}{N} \right\}, \quad (7.3)$$

onde c_{eq} é a densidade de íons na ausência do campo elétrico. Em nossa análise, $|\delta n_r/N| \ll 1$, e a constante dielétrica entra no problema por meio da equação de Poisson. Conseqüentemente, em primeira ordem em $|\delta n_r/N|$, podemos admitir que a constante dielétrica é independente da posição.

7.2 Nota Sobre os Procedimentos Numéricos

Como uma alternativa para a solução linearizada apresentada nos capítulos e seções anteriores, resolvemos o conjunto completo de equações não lineares numericamente.

Aqui, como apresentado em [1], usamos o método chamado de diferença finita (DF) [75, 76, 77]. Nós usamos a discretização usual do tempo e do espaço e aplicamos um esquema específico e avançado para determinar as derivadas temporais e espaciais, aplicadas as Eqs. (3.37) e (3.38). As condições de contorno foram implementadas como normalmente se faz em problemas de difusão [78].

A convergência [76, 79] do esquema proposto foi verificada comparando-se a solução numérica com a aproximação linearizada a baixas amplitudes do potencial externo aplicado. Além disso, para testar a convergência também para grandes valores do potencial, verificamos que a solução é independente da escolha do passo temporal e espacial. Por fim, a conservação do número total de íons foi verificada em cada passo da simulação. Como resultado dos testes de convergência, as simulações foram desenvolvidas com passo espacial de $0.0625 \mu\text{m}$. A discretização temporal foi escolhida de forma diferente, conforme se variava a frequência para uma dada simulação, mas sempre valores menores que 0.05 ms . Todas as simulações foram descritas por um número suficiente de pontos (pelo menos 500) [80].

7.3 Adsorção

A adsorção nada mais é que a acumulação de uma substância numa interface (sólido-gás, sólido-líquido, líquido-gás, líquido-líquido), com formação de gradiente de concentração nas vizinhanças desta superfície. A quantidade de substância adsorvida depende: da área do adsorvente; da temperatura; da pressão; ou da concentração do soluto. É um fenômeno importante em procedimentos técnicos e científicos, tais como: catálise; purificação de gases, de águas, de óleos comestíveis; obtenção de alto vácuo; liquefação de gases; cromatografia; etc.

Diferentemente da *absorção*, que é a penetração e a fixação de uma substância, usualmente líquida ou gasosa, no interior de uma outra, geralmente sólida ou líquida, na adsorção a substância adsorvida não penetra na adsorvente, fixando-se apenas na superfície. Existem tipos diferentes de adsorção, que veremos a seguir.

7.3. Adsorção

A *adsorção física* é aquela em que força entre o adsorvente e o adsorvato é do tipo van der Waals, relativamente fraca. A entalpia de adsorção é da ordem de grandeza de 5 kcal por mol de adsorvato. A energia de ativação é baixa, o que favorece o rápido estabelecimento do equilíbrio entre adsorvente e adsorvato. Esta é reversível.

A *adsorção localizada* é aquela em que as moléculas do adsorvato se fixam somente nos *centros ativos* permanecendo mais ou menos localizadas em pontos da superfície do adsorvente, característica da adsorção química. Por outro lado, a *adsorção não-localizada* é aquela em que as moléculas adsorvidas não ficam fixas a pontos específicos da superfície do adsorvente (embora no início do processo de adsorção tenham se ligados a centros ativos), mas têm uma certa mobilidade, formando como que um filme fluido sobre o adsorvente.

Por fim, a *adsorção química* é aquela em que a ligação adsorvente-adsorvato é de natureza química. O calor de adsorção é elevado (da ordem de 20 kcal por mol do adsorvato, ou mais). Pode ser lenta quando tem energia de ativação elevada e nem sempre é reversível.

A dessorção é o inverso da adsorção e requer que as partículas adsorvidas ganhem energia o suficiente para quebrar as ligações com a superfície. A energia que envolve o processo de adsorção é chamada de energia de adsorção [81].

Neste trabalho, por simplicidade, nos referimos sempre à adsorção identificando-a com a adsorção física. A quantidade mais utilizada para caracterizar o fenômeno é a chamada razão de cobertura, definida como:

$$\sigma = \frac{\text{Número de sítios ocupados na superfície}}{\text{Número total de sítios disponíveis.}} \quad (7.4)$$

Nas células que consideraremos neste trabalho, σ é simplesmente a densidade superficial de partículas (ou de cargas) adsorvidas na superfície.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Scalerandi, P. Pagliusi, G. Ciparrone e G. Barbero, *Physical Review E*, **69**, 051708 (2004).
- [2] S. Ponti, P. Zihlerl, C. Ferrero e S. Zumer, *Liquid Crystal* **26**, 1171 (1999).
- [3] A. Alexe-Ionescu, A. Th. Ionescu, E. S. Barna, V. Barna, N. Scaramuzza e G. Strangi, *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 5487 (2003).
- [4] N. Scaramuzza, C. Berlic, E. S. Barna, G. Strangi, V. Barna e A. Th. Ionescu, *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 3207 (2004).
- [5] A. Th. Ionescu, N. Scaramuzza e C. Versace, *Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 8438 (1997).
- [6] D. D. Duong, *Adsorption Analyses: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, London (1998). Ch 7.
- [7] R. J. Hunter, *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford Science Publications, New York (2003).
- [8] J. Israelachvili, *Intermolecular Forces*, Academic Press, London (1985), Chapt. 12.
- [9] M. Z. Bazant, K. Thornton, A. Ajadari, *Physical Review E*, **70**, 021506 (2004).
- [10] A. L. Alexe-Ionescu, G. Barbero, F. C. M. Freire, M. Scalerandi, *Liquid Crystal*, **33**, 1177 (2006).

- [11] G. Barbero, A. M. F. Neto, F. C. M. Freire e J. Le Digabel, *Physical Review E*, **74**, 052701 (2006).
- [12] G. Barbero e L. R. Evangelista, *Adsorption Phenomena and anchoring energy in nematic liquid crystals*, CRC Press, Francis and Taylor (2005).
- [13] W. J. Moore, *Physical Chemistry*, Prentice-Hall, Inc., London (1972).
- [14] G. Briere, F. Gaspard e H. Herino, *Journal of Chemical Physics*, **68**, 845 (1971).
- [15] H. de Vleeschouwer, A. Verschuere, F. Bougriouva, R. van Asselt, E. Vermael, K. Neyts, H. Pauwels, *Japanese Journal of Applied Physics*, **40**, 3272 (2001).
- [16] A. Alexe-Ionescu, A. Th. Ionescu, E. S. Barna, V. Barna e N. Scaramuzza, *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 8894 (2004).
- [17] A. L. Alexe-Ionescu, G. Barbero e A. G. Petrov, *Physical Review E*, **48**, 1631 (1993).
- [18] G. Strangi, C. Versace, N. Scaramuzza, *Applied Physics Letter*, **78**, 2455 (2001).
- [19] G. Barbero, F. C. M. Freire, M. Scalerandi e A. L. Alexe-Ionescu, *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 17889 (2006).
- [20] G. Barbero e D. Olivero, *Physical Review E*, **65**, 031701 (2002).
- [21] G. Barbero, A. K. Zvezdin e L. R. Evangelista, *Physical Review E*, **59**, 1846 (1999).
- [22] L. R. Evangelista e G. Barbero, *Physical Review E*, **64**, 021101 (2001).
- [23] K. Bohinc, V. Kralj-Iglic e A. Iglic, *Electrochimica Acta*, **46**, 3033 (2001).
- [24] R. N. Thurston, J. Cheng, R. B. Meyer e G. D. Boyd, *Journal of Applied Physics*, **56**, 263 (1984).
- [25] U. Kühnau, A. G. Petrov, G. Klose e H. Shmiedel, *Physical Review E*, **59**, 578 (1999).
- [26] V. G. Nazarenko, V. M. Perfamenshchik, O. V. Koval'chuk, A. B. Nych e B. I. Lez, *Physical Review E*, **60**, 5580 (1999).

- [27] D. Olivero, L. R. Evangelista e G. Barbero, *Physical Review E*, **65**, 031721 (2002).
- [28] R. N. Thurston, *Journal of Applied Physics*, **55**, 4154 (1984).
- [29] B. Thide, *Eletromagnetic Field Theory*, Comuna Upsilon Books, Uppsala, Sweden (1997).
- [30] W. Kaufmann, *Fluid Mechanics*, McGraw-Hill, New York (1963).
- [31] R. A. Granger, *Fluid Mechanics*, Dover Publications (1995).
- [32] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Wiley, New York (1998).
- [33] R. I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, Wiley-Interscience, New York (1996).
- [34] L. R. Evangelista e G. Barbero, *Liquid Crystals*, **31**, 1399 (2004).
- [35] G. Barbero e L. R. Evangelista, *Physical Review E*, **70**, 031605 (2004).
- [36] B. Maximus, E. de Ley, A. de Meyere e H. Pauwels, *Ferroelectrics*, **121**, 103 (1991).
- [37] M. Scott, R. Paul e K. V. I. S. Kalert, *Journal of Colloid and Interface Science*, **230**, 377 (2000).
- [38] M. Scott, R. Paul e K. V. I. S. Kalert, *Journal of Colloid and Interface Science* **230**, 388 (2000).
- [39] A. Mazzulla, F. Ciuchi e R. Sambles, *Physical Review E*, **64**, 021708 (2001).
- [40] A. Mazzulla, F. Ciuchi e R. Sambles, *Physical Review E*, **68**, 023702 (2002).
- [41] G. Barbero e L. R. Evangelista, *Physical Review E*, **68**, 023701 (2002).
- [42] M. Becchi, C. Avendano, A. Strigazzi e G. Barbero, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 23444 (2005).
- [43] F. C. M. Freire, G. Barbero e M. Scalerandi, *Physical Review E*, **73**, 051202 (2006).

- [44] P. A. Cirkel, J. P. M. van der Ploeg e G. J. M. Koper, *Physica A*, **235**, 269 (1997).
- [45] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Fifth Edition, Oxford University Press, Oxford (1994).
- [46] P. Delahay e D. M. Mohilner, *Journal of Physical Chemistry*, **66**, 959 (1962).
- [47] P. Delahay e D. M. Mohilner, *American Chemical Society*, **84**, 4247 (1962).
- [48] P. Delahay, *Journal of Physical Chemistry*, **67**, 135 (1963).
- [49] W. Schimickler, *Interfacial Electrochemistry*, Oxford University Press, Oxford (1996).
- [50] J. Goodisman, *Electrochemistry: Theoretical Foundation*, Wiley, New York (1987).
- [51] A. Sawada, K. Tarumiv e S. Naemura, *Japanese Journal of Applied Physics*, **38**, 1423 (1999).
- [52] D. Olivero, L. R. Evangelista e G. Barbero, *Physical Review E*, **65**, 031721 (2002).
- [53] P. Pagliusi, B. Zappone, G. Cipparrone e G. Barbero, *Journal of Applied Physics*, **96**, 218 (2004).
- [54] J. Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley and Sons, New York (1987), Chap. 1.
- [55] J. Jamnik e J. Maier, *Journal of the Electrochemical Society*, **146**, 4183 (1999).
- [56] S. Uemura e J. Polym, *Science*, **10**, 2155 (1972).
- [57] A. Sawada, Y. Nakazono, K. Tarumi e S. Naemura, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **318**, 2251 (1998).
- [58] G. Barbero, A. M. Figueiredo, F. C. M. Freire e M. Scalerandi, *Physics Letters A*, **360**, 179 (2006).
- [59] J. R. Macdonald, *Transactions of the Faraday Society*, **66**, 943 (1970).

- [60] J. R. Macdonald, *Electrochimica Acta*, **35**, 1483 (1990).
- [61] A. D. Hollingsworth e D. A. Saville, *Journal of Colloid and Interface Science*, **257**, 65 (2003).
- [62] A. Sawada, K. Tarumi e S. Naemura, *Japanese Journal of Applied Physics*, **38**, 1418 (1999).
- [63] S. Murakami e H. Naito, *Japanese Journal of Applied Physics* **36**, 773 (1997).
- [64] S. Murakami, H. Iga e H. Naito, *Journal of Applied Physics*, **80**, 6396 (1996).
- [65] M. Scott, R. Paul e K. V. I. S. Kalert, *Journal of Colloid and Interface Science*, **230**, 377 (2000).
- [66] M. Scott, R. Paul e K. V. I. S. Kalert, *Journal of Colloid and Interface Science*, **230**, 388 (2000).
- [67] G. Barbero, *Physical Review E*, **71**, 062201 (2005).
- [68] G. Barbero e A. L. Alexe-Ionescu, *Liquid Crystals*, **32**, 943 (2005).
- [69] G. Barbero, A. L. Alexe-Ionescu e I. Lelidis, *Journal of Applied Physics*, **98**, 113703 (2005).
- [70] A. Sawada, K. Tarumi e S. Naemura, *Japanese Journal of Applied Physics*, **38**, 1423 (1999).
- [71] F. C. M. Freire, A. L. Alexe-Ionescu, M. Scalerandi e G. Barbero, *Applied Physics Letters*, **89**, 214101 (2006).
- [72] R. S. Zola, F. C. M. Freire, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista e G. Barbero, *Chemical Physics Letters* **438**, 144 (2007)
- [73] B. Maximus, E. de Ley, A. de Meyere e H. Pauwels, *Ferroelectrics*, **121**, 103 (1991).
- [74] L. D. Landau e E. I. Lifchitz, *Elettrodinamica dei mezzi continui*, Editori Riuniti, Genova (1970).

- [75] J. Strickwerda, *Finite Difference Schemes and Partial Differential Equations*, Wadsworth - Brooks, London (1989).
- [76] A. C. Vliegenthart, *Journal of Engineering Mathematics*, **5**, 137 (1971).
- [77] M. Scalerandi, A. Romano e C. A. Condat, *Physical Review E*, **58**, 4166 (1998).
- [78] G. Kaniadakis e P. P. Delsanto, *Mathematical and Computer Modelling*, **17**, 31 (1993).
- [79] M. Scalerandi, P. P. Delsanto, C. Chiroiu e V. Chiroiu, *Journal of the Acoustical Society of America*, **106**, 2424 (1999).
- [80] E. Ruffino e P. P. Delsanto, *Computer & Mathematics with Applications*, **38**, 89 (1999).
- [81] H. Macedo, *Dicionário de Física Ilustrado*, Editora Nova Fronteira S.A, Rio de Janeiro (1976).

LISTA DAS PUBLICAÇÕES

1. F. C. M. Freire, G. Barbero, M. Scalerandi, and A. L. Alexe-Ionescu, **The Role of an Insulating Surface Layer on the Relaxation Time of the Ionic Redistribution in an Electrolytic Cell**, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **480**, 93 (2008).
2. F. C. M. Freire, G. Barbero, and M. Scalerandi, **On the Concept of Electrical Impedance for an Electrolytic Cell**, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **480**, 151 (2008).
3. R. S. Zola, F. C. M. Freire, E. K. Lenzi, L. R. EVANGELISTA, and G. Barbero, **Kinetic equation with memory effect for adsorption - desorption phenomena**, *Chemical Physics Letters*, **438**, 144 (2007).
4. A. L. Alexe-Ionescu, G. Barbero, F. C. M. Freire, and M. Scalerandi, **Transient effects in electrolytic cells submitted to an external electric field**, *Liquid Crystals*, **33**, 1177 (2006).

5. G. Barbero, A. M. F. Neto, F. C. M. Freire, and M. Scalerandi, **Frequency dependence of the electrical impedance of electrolytic cells: The role of the ionic adsorption/desorption phenomena and the Stern layer**, *Physics Letters A*, **360**, 179 (2006).
6. G. Barbero, A. M. F. Neto, F. C. M. Freire, and J. Le Digabel, **Relaxation time for the ionic current in a nematic cell under a large electric field**, *Physical Review E*, **74**, 052701 (2006).
7. F. C. M. Freire, A. L. Alexe-Ionescu, M. Scalerandi, and G. Barbero, **Voltage decay time of a liquid crystal cell submitted to a large difference of potential**, *Applied Physics Letters*, **89**, 214101 (2006).
8. G. Barbero, F. C. M. Freire, M. Scalerandi, and A. L. Alexe-Ionescu, **Role of the adsorption phenomenon on the ionic equilibrium distribution and on the transient effects in electrolytic cells**, *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 17889 (2006).
9. F. C. M. Freire, G. Barbero, and M. Scalerandi, **Electrical impedance for an electrolytic cell**, *Physical Review E*, **73**, 051202 (2006).
10. C. A. R. Yednak, F. C. M. Freire, E. K. Lenzi, and L. R. EVANGELISTA, **Exact tilt angle profiles for splay-bend deformations in nematic liquid crystals**, *Liquid Crystals*, **33**, 409 (2006).
11. C. A. R. Yednak, F. C. M. Freire, E. K. Lenzi, and L. R. EVANGELISTA, **Tilt angle profiles for splay-bend deformations in a nematic sample submitted to an external field**, *Molecular Crystals and Liquid Crystals (Philadelphia)*, **449**, 191 (2006).
12. F. C. M. Freire, C. A. R. Yednak, E. K. Lenzi, and L. R. EVANGELISTA, **Dynamical behavior of the director field for splay-bend deformations in nematic liquid crystals**, *Physical Review E*, **72**, 42701 (2005).