

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE  
MARINGÁ -DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Ricardo Noboru Igarashi

**Extensão do Modelo de Adsorção com  
Inclusão da Força de van der Waals em  
Cristais Líquidos Nemáticos**

*Dissertação de Mestrado submeti-  
da ao Departamento de Física da  
Universidade Estadual de Maringá.*

ORIENTADOR: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista  
CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Hercília Alves Pereira

Maringá  
2007

## Resumo

O problema da adsorção iônica e sua influência na orientação molecular de uma amostra de cristal líquido nemático (CLN) tem atraído a atenção devido à necessidade de prescrever a orientação do diretor na superfície de amostras reais; isto é muito importante para aplicações práticas e também para propósitos fundamentais. Em um meio líquido cristalino haverá a presença de impurezas contendo íons, e, devido a forças eletroquímicas, as superfícies que limitam a amostra adsorvem um tipo de íon surgindo, assim, contra-íons dando origem a uma camada difusa no meio líquido-cristalino. Conseqüentemente, existe um campo elétrico que é muito intenso nas vizinhanças da superfície, mas que decai rapidamente à medida que nos afastamos da superfície. A presença do campo elétrico com um forte gradiente nas vizinhanças da superfície é a responsável pela mudança da orientação molecular. Por esta razão, este gradiente é usado para determinar a distribuição do campo elétrico na amostra de CLN, usando para isso o fenômeno de adsorção. Para este cálculo a teoria de Poisson-Boltzmann, considerando a presença de uma energia de adsorção localizada na superfície, tem sido utilizada. Neste trabalho, é apresentada a teoria para o fenômeno de adsorção em um líquido isotrópico usando uma interação de van der Waals entre os íons e a superfície. O que foi acrescido neste modelo é a interação não localizada na superfície entre as partículas do meio e a superfície. No formalismo de Poisson-Boltzmann, nós estabelecemos as equações fundamentais que governam o fenômeno de adsorção, que foram resolvidas nos limites de baixa e alta voltagem. Nestes limites, todas as soluções podem ser obtidas exatamente. Foram determinados o campo elétrico na amostra e o comportamento do potencial químico como função da espessura da amostra, e para estes cálculos foram utilizados alguns parâmetros relacionados com o meio líquido-cristalino.

## Abstract

The problem of ionic adsorption and its influence on the molecular orientation of a nematic liquid crystal (NLC) sample has attracted a deal of attention, in view of the necessity to anchor the nematic director in a prescribed orientation at the surfaces of real sample, for practical applications as well fundamental purposes. In a conducting NLC medium containing ionic impurities, due to some electrochemical forces, the surfaces limiting the sample selectively adsorb one type of ions giving rise to a counterion cloud forming a diffuse double layer in the NLC medium. Consequently, there is an electric field which is very strong near the surfaces and decays fast as we move away from them. The presence of the electric field with a strong gradient near the surfaces is responsible for detectable effects on the molecular orientation. For this reason, it is useful to determine the electric field distribution inside the sample, by taking into account the adsorption phenomenon. This calculation is usually performed in the framework of the Poisson-Boltzmann theory, by considering also the presence of an adsorption energy localized at the surfaces. The aim of this work is to present a theory for the adsorption phenomenon in an isotropic liquid by taking into account a van der Waals interaction between the ions and the surface. The new ingredient of the model is thus this delocalized surface interaction. In the framework of Poisson-Boltzmann theory, we establish the fundamental equations governing the adsorption phenomena and solve them in the limits of low and high voltage. In these limits, all the solution can be exactly obtained. Therefore, we determine the electric field inside the sample and the behavior of the chemical potential, as a function of the thickness of the sample  $d$ , for representative values of the material parameters.

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar a minha mãe, por estar sempre ao meu lado. Sem ela não conseguiria ser o que sou hoje. Agradeço a minha irmã Luciana e ao meu cunhado Marcos por sempre me ajudarem na vida pessoal e profissional.

Ao Professor Luiz Roberto Evangelista que me orientou neste trabalho, que sempre me incentivou e me ajudou muito neste mestrado. A Professora Hercília Alves Pereira que me auxiliou na produção deste trabalho.

Aos professores e funcionários do departamento de física.

E por fim, a todos meus amigos que convivo durante todo este tempo.

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Cristais Líquidos</b>	<b>7</b>
2.1	Introdução aos Cristais Líquidos . . . . .	7
2.1.1	Cristais Líquidos Termotrópicos . . . . .	8
2.1.2	Cristais Líquidos Liotrópicos . . . . .	8
2.2	Classificação das Mesofases Líquido Cristalinas . . . . .	10
2.2.1	Mesofase Nemática . . . . .	10
2.2.2	Mesofase Colestérica . . . . .	11
2.2.3	Mesofase Esmética . . . . .	12
2.3	Ordem Orientacional . . . . .	14
2.3.1	Parâmetro de Ordem Escalar . . . . .	15
2.3.2	Parâmetro de Ordem Macroscópico . . . . .	16
2.4	Densidade de Energia Elástica . . . . .	17
2.5	Transição de Fréederickzs . . . . .	19
2.6	Efeitos de Superfícies . . . . .	19
2.6.1	Ancoramento Forte . . . . .	20
2.6.2	Ancoramento Fraco . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Adsorção</b>	<b>24</b>
3.1	Histórico . . . . .	24
3.2	Introdução à Adsorção . . . . .	25
3.2.1	A Isoterma de Adsorção . . . . .	26
3.2.2	Forças de Adsorção . . . . .	28

3.3	Adsorção Física e Química . . . . .	30
3.3.1	Adsorção Física . . . . .	30
3.3.2	Adsorção Química . . . . .	30
3.4	Experimentos em Adsorção . . . . .	31
3.4.1	Métodos Termodinâmicos . . . . .	31
3.4.2	Difração e Métodos de Espalhamento . . . . .	32
3.4.3	Espectroscopia . . . . .	32
3.5	Adsorção nas Interfaces . . . . .	32
3.5.1	Adsorção na Interface Sólido-Gás . . . . .	33
3.5.2	Adsorção na Interface Sólido-Líquido . . . . .	41
3.5.3	Adsorção na Interface Líquido-Gás . . . . .	42
3.5.4	Adsorção na Interface Líquido-Líquido . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Adsorção Iônica em Cristais Líquidos Nemáticos</b>	<b>50</b>
4.1	Histórico . . . . .	50
4.2	Dupla Camada . . . . .	52
4.3	Comprimento de Debye . . . . .	53
4.4	Equação de Poisson-Boltzmann em Cristais Líquidos . . . . .	53
4.4.1	O Modelo . . . . .	54
4.4.2	Equação Linearizada Sem Potencial Externo . . . . .	55
4.4.3	Equação de Poisson-Boltzmann Com Potencial Externo Aplicado . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Fenômeno de Adsorção com a Inclusão da Força de van der Waals</b>	<b>64</b>
5.1	Histórico . . . . .	64
5.1.1	Força de van der Waals . . . . .	65
5.2	Equação de Poisson-Boltzmann . . . . .	66
5.2.1	Potencial de van der Waals . . . . .	68
5.2.2	Baixa Voltagem- Sem Potencial de van der Waals . . . . .	69
5.2.3	Regime de Baixa Voltagem- Com Potencial de van der Waals . . . . .	71

5.3	Regime de Alta Voltagem- Com Potencial de van der Waals .	76
<b>6</b>	<b>Análise dos Resultados</b>	<b>81</b>
6.1	Baixa Voltagem . . . . .	81
6.1.1	Baixa Voltagem- Caso sem Potencial de van der Waals	81
6.1.2	Baixa Voltagem- Caso com Potencial de van der Waals	82
6.2	Alta Voltagem-Com Potencial de van der Waals . . . . .	85
6.3	Conclusões . . . . .	87

# Capítulo 1

## Introdução

O conhecimento de como a energia de ancoramento afeta a orientação das moléculas de um cristal líquido é muito importante, pois existe uma grande variedade de aplicações tecnológicas envolvendo *displays* e outros dispositivos eletrônicos. Em geral, as propriedades de superfície e, de modo particular, as características de ancoramento molecular de cristais líquidos tornam-se importantes no desempenho desses dispositivos, pois a menor ou maior intensidade desse ancoramento, nesses materiais, afeta de maneira decisiva as propriedades orientacionais da amostra [1].

A observação de que determinadas amostras apresentavam deformações, sem a presença de um campo externo aplicado, é motivo de várias investigações. Um argumento muito utilizado nos últimos tempos para explicar essa transição de ordem é a adsorção iônica seletiva. Este fenômeno é responsável pela formação de uma dupla camada, proveniente de impurezas presentes na amostra, que se dissociam e dão origem a íons positivos e negativos.

A dupla camada vai produzir um campo elétrico que se acopla às propriedades dielétricas [1], dando origem a uma densidade de energia elétrica, modificando a energia de ancoramento efetiva do cristal líquido.

Este campo elétrico, próximo a superfície, é suficientemente grande para modificar a configuração de equilíbrio presente na ausência deste campo [2].

Para uma melhor compreensão da influência deste campo sobre a amostra de cristal líquido é necessário calcular o potencial no centro da amostra ( $\Phi_0$ ) e



na paredes que a limitam ( $\Gamma_s$ ). Outra grandeza importante a ser calculada é o potencial químico ( $\mu$ ). Estas grandezas também permitem obter a densidade superficial de íons adsorvidos.

O potencial elétrico obedece à equação de Poisson. A densidade de íons no equilíbrio é dada utilizando a estatística de Boltzmann. Então, o problema é abordado de acordo com o formalismo de Poisson-Boltzmann [3].

Esta abordagem clássica do problema é bastante útil quando se está às voltas com sistemas diluídos ou que, para efeitos práticos, possam ser considerados como tais (quando o número de íons potencialmente adsorvíveis pode ser considerado pequeno relativamente ao número de sítios adsorventes) [1].

Nos modelos anteriores utiliza-se o fato de que a energia de adsorção é localizada na parede [4]. Neste trabalho, consideramos uma energia de van der Waals, que não é local. A força de interação entre as partículas no meio e a parede, neste contexto, tem um certo comprimento característico de alcance no volume da amostra do cristal líquido.

Os tópicos abordados neste trabalho estão distribuídos da seguinte forma: no capítulo dois apresentamos alguns conceitos de cristal líquido com ênfase na fase nemática. No terceiro capítulo são apresentados conceitos gerais sobre adsorção. No quarto capítulo é introduzida a adsorção iônica em cristais líquidos nemáticos; também é apresentada a equação de Poisson-Boltzmann. No capítulo cinco é considerada a energia de van der Waals na adsorção iônica. Por fim, no último capítulo são apresentados os resultados e as conclusões do trabalho.

# Bibliografia

- [1] H. A. Pereira, Efeito da Adsorção Iônica Seletiva na Energia de Ancoramento e na Orientação Molecular de Cristais Líquidos Nemáticos (Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2003).
- [2] H. A. Pereira, F. Batalioto e L. R. Evangelista, *Eur. Phys. J. E* **16**, 267 (2005).
- [3] L. R. Evangelista, G. Barbero, *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals* (Taylor & Francis, London, 2006).
- [4] G. Barbero, A. K. Zvezdin e L. R. Evangelista, *Physic Review E* **59**, 1846 (1998).

# Capítulo 2

## Cristais Líquidos

Neste capítulo faremos uma breve introdução aos cristais líquidos. Começaremos com uma breve introdução histórica e apresentaremos os tipos de cristais líquidos com ênfase em cristais líquidos termotrópicos. Por fim, apresentaremos os conceitos mais importantes da teoria elástica para o estudo do cristal líquido nemático.

A descoberta do cristal líquido (1888) é atribuída ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer [1]. Ele observou que aumentando a temperatura do benzoato de colesterila esse líquido atingia uma cor turva; aumentando ainda mais a temperatura, a substância atingia uma cor transparente. Na mesma época, o físico alemão Otto Lehmann observou que as substâncias oleato de amônio e p-azoxi-fenetol acabavam-se fundindo, passando por um estado intermediário na qual o líquido era birrefringente [2]. Assim, Lehmann escolheu o nome cristal líquido por pensar que a única diferença entre os cristais líquidos e os cristais sólidos se resumia ao grau de fluidez.

### 2.1 Introdução aos Cristais Líquidos

Os cristais líquidos apresentam propriedades de sólido e também de líquido, ou seja, apresentam um grau de ordem molecular intermediário entre a ordem orientacional e posicional de longo alcance dos sólidos cristalinos, e a desordem de longo alcance dos líquidos isotrópicos e gases [3].

As propriedades elétricas, ópticas e magnéticas de um cristal líquido possuem uma anisotropia característica de um sólido, enquanto que suas propriedades mecânicas são iguais às de um líquido [4]. Os cristais líquidos são classificados em mesofases líquido-cristalinas pois possuem um grau de ordenamento molecular de translação e rotação. Assim, uma transição de fase em um cristal líquido é atribuída a uma quebra de simetria de translação e/ou de rotação das moléculas, aumentando ou diminuindo seus graus de liberdade. Os cristais líquidos são divididos em dois tipos, de acordo com o parâmetro responsável pela transição de fase. Quando este parâmetro é a temperatura, o cristal líquido é chamado de termotrópico; quando o parâmetro é a concentração, temos o cristal líquido liotrópico.

### **2.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos**

A transição de fase destes cristais líquidos deve-se principalmente a uma mudança de temperatura na amostra; a pressão também pode influenciar, porém em menor escala. Os cristais líquidos termotrópicos são formados por substâncias orgânicas, compostas por moléculas anisométricas. A importância do CLN não está apenas restrita a pesquisas básicas em Física e Química; mas também em fabricação de dispositivos eletrônicos como instrumentos eletro-ópticos e sensores de temperatura e pressão [5, 6, 7].

### **2.1.2 Cristais Líquidos Liotrópicos**

Os cristais líquidos liotrópicos foram observados primeiramente em 1950 por Elliot e Ambrose. Eles observaram a formação de uma fase líquida birrefringente dissolvendo-se poli- $\gamma$ -benzil-L-glutamato (PBLG) em clorofórmio.

Estes cristais líquidos são constituídos por compostos anfífilos [7] e um solvente, em geral a água. Compostos anfífilos são formados por moléculas que diferem em suas propriedades de solubilidade, isto é, uma parte da molécula é altamente solúvel em água, ou seja, hidrofílica, e outra parte é altamente solúvel em hidrocarbonetos e solventes não polares, chamada de hidrofóbica. A figura (2.1) mostra que as moléculas anfífilas são formadas

por uma cabeça polar e uma cauda carbônica. Um exemplo de composto anfífilo em nosso cotidiano é o detergente.

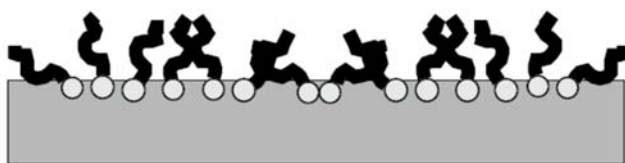


Figura 2.1: Moléculas anfífilas são formadas por uma cabeça polar e uma cauda carbônica [8] .

Considerando estes compostos anfífilos formados em um cristal líquido liotrópico, haverá um momento em que a amostra atingirá uma determinada concentração, chamada de concentração micelar crítica (cmc). Nestas circunstâncias, as misturas liotrópicas de moléculas anfífilas formam aglomerados, chamados de micelas. Nas micelas, as cabeças polares estão localizadas em permanente contato com o solvente, enquanto a cauda carbônica não fica em contato com o solvente. Usando solventes não polares, serão formadas as chamadas micelas reversas, onde a cauda fica na parte exterior em contato com o solvente e a cabeça polar no interior.

As micelas não são formadas por um número fixo de moléculas, pois uma determinada mudança de temperatura pode fazer com que o tamanho destas moléculas mudem; contudo, sua geometria é fixa.

A importância do estudo do cristal líquido liotrópico deve-se principalmente à estrutura micelar e também aos fenômenos de transição de fase. São utilizados nas áreas bilógicas, biomédicas e, mais recentemente, em nanotecnologia. Fatores como: evaporação do solvente, baixa anisotropia dielétrica, diamagnética e birrefringência impossibilitam que sejam utilizados em *displays*.

## 2.2 Classificação das Mesofases Líquido Cristalinas

A classificação das mesofases líquido-cristalinas foi realizada em 1922 por Friedel [9]. Esta classificação, realizada inicialmente em cristais líquidos termotrópicos, pode ser usada para cristais líquidos liotrópicos, pois suas propriedades são semelhantes às do cristal líquido termotrópico. A diferença destes dois cristais líquidos deve-se à natureza e ao processo de obtenção; porém, nesta classificação apenas as propriedades de simetria macroscópica caracterizam as mesofases.

### 2.2.1 Mesofase Nemática

Esta mesofase é a mais estudada por apresentar uma grande aplicação tecnológica também por ter uma estrutura simples. Possui ordem orientacional de longo alcance, onde as moléculas orientam-se paralelamente umas às outras e são alongadas. Podem ser imaginadas como bastões rígidos, com seus eixos de simetria essencialmente paralelos uns aos outros, assim, esta fase possui uma certa simetria [9].

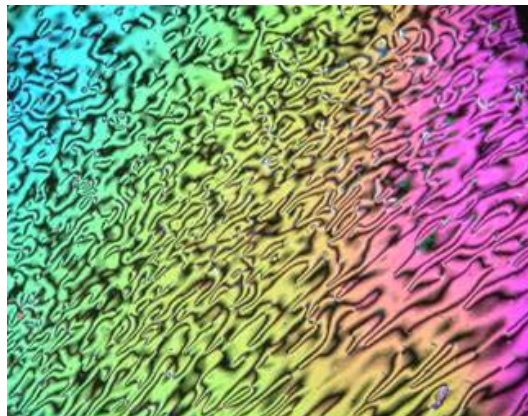


Figura 2.2: Textura da mesofase nemática de um cristal líquido [10] .

São consideradas simetrias da forma cilíndrica, ou seja, neste caso temos a fase nemática uniaxial calamítica ou cilíndrica. No caso de uma molécula

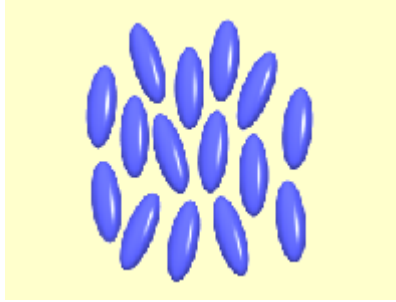


Figura 2.3: Esquema de um cristal líquido em uma fase nemática na forma de bastões rígidos, com seus eixos de simetria essencialmente paralelos uns aos outros [10] .

achatada em forma de disco, temos a fase nemática uniaxial discótica. Para estes cristais líquidos não foram observadas experimentalmente fases nemáticas biaxiais.

A direção de alinhamento de um grupo de moléculas na fase nemática é descrita pelo vetor unitário  $\mathbf{n}$ , chamado de vetor diretor. Ele indica em cada ponto qual a direção preferencial das moléculas. Nos nemáticos, temos a equivalência  $\mathbf{n}$  e  $-\mathbf{n}$ .

### 2.2.2 Mesofase Colestérica

Esta mesofase é formada por moléculas quirais. As moléculas quirais são caracterizadas por não possuírem simetria especular. A não-existência deste tipo de simetria implica que estas substâncias diferem de suas imagens especulares.

A fase colésterica é similar à fase nemática. Contudo, nesta fase o diretor  $\mathbf{n}$  segue uma estrutura helicoidal, onde em cada camada existe uma ordem orientacional local, ao longo de uma dada direção preferencial dada por  $\mathbf{n}$ . A denominação colestérica deve-se ao colesterol que, por ser uma substância quiral, apresenta fases deste tipo.

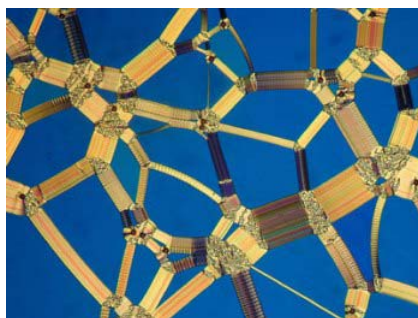


Figura 2.4: Textura de um cristal líquido em uma mesofase colestérica [10].

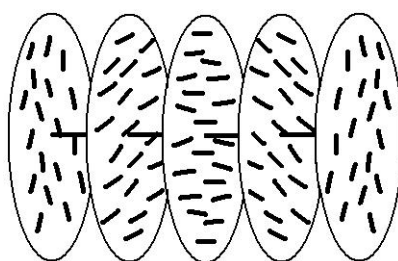


Figura 2.5: Orientação de um cristal líquido em uma mesofase colestérica.

### 2.2.3 Mesofase Esmética

As fases esméticas são caracterizadas por apresentarem uma ordem posicional ao longo de uma direção. As moléculas estão organizadas em camadas periódicas, com ordem orientacional bem definida no interior das camadas. Em consequência da existência de uma ordem maior, os cristais líquidos esméticos são mais viscosos do que os nemáticos e os colestéricos.

As principais fases do cristal líquido esmético são divididos em A, B, C e C\*.

#### a) Fase esmética A

Na fase esmética A as moléculas estão orientadas com seu eixo de simetria normal ao plano das camadas. Na figura 2.6 temos a foto da textura apresentada por um cristal líquido na fase esmética A.



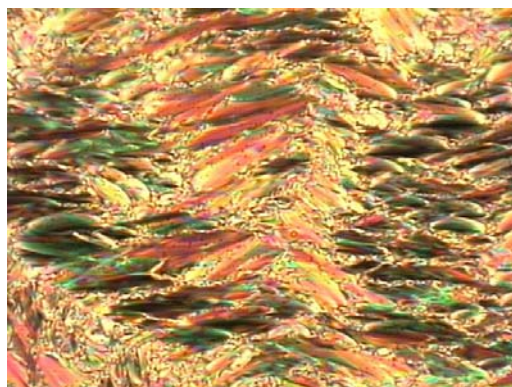


Figura 2.6: Textura de um cristal líquido na fase esmética A [10] .

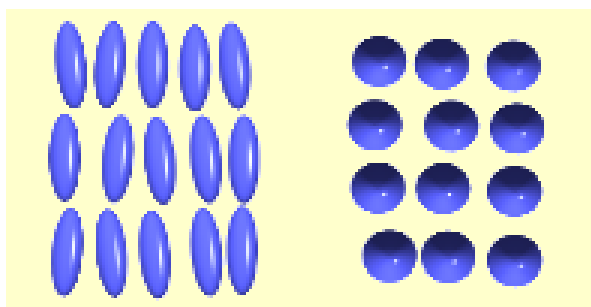


Figura 2.7: Orientação das moléculas na fase esmética A [10].

### b) Fase esmética B

Os esméticos do tipo B não têm grande fluidez como os esméticos A e C, pois os centros moleculares, em cada camada, estão organizados em volumes de correlação em ordem hexagonal. Alguns autores a consideram como uma fase cristalina, devido à ordem posicional em três dimensões.

### c) Fase esmética C

A fase esmética C, em relação à orientação, é semelhante à fase esmética A; porém, as moléculas apresentam-se inclinadas em relação às camadas.

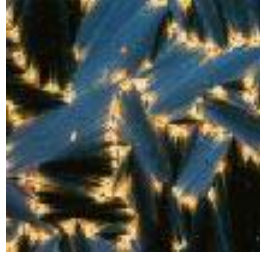


Figura 2.8: Textura de um cristal líquido na fase esméctica B [10].

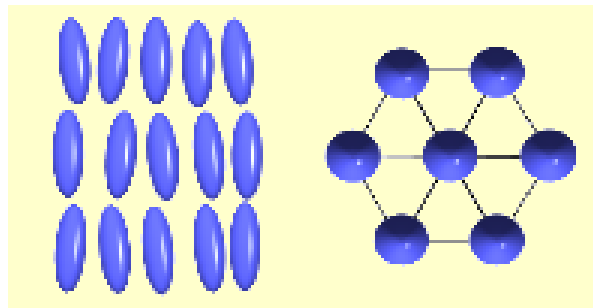


Figura 2.9: Orientação das moléculas na fase esméctica B [10].

#### d) Fase esméctica C\*

Esta fase difere da fase esméctica C, pois neste caso existe uma rotação da direção de inclinação em torno do eixo que coincide com a direção normal às camadas, mantendo fixo o ângulo  $\theta$ . A importância desta fase deve-se à observação das propriedades ferroelétricas e anti-ferroelétricas [5].

## 2.3 Ordem Orientacional

Nesta seção, vamos introduzir o conceito de parâmetro de ordem escalar e macroscópico. Estes parâmetros indicam se o cristal líquido está em uma fase ordenada ou isotrópica.



Figura 2.10: Textura de um cristal líquido na fase esméctica C [10].

### 2.3.1 Parâmetro de Ordem Escalar

Para introduzir o parâmetro de ordem escalar, consideremos o seguinte modelo molecular: as moléculas são bastões rígidos como mostra a figura (2.11) .

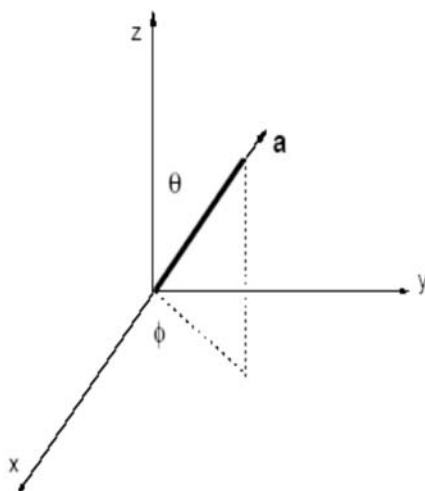


Figura 2.11: Esquema de uma molécula de cristal líquido na fase nemática [3].

O sistema de referência é escolhido como sendo os eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , e  $\hat{n}$  aponta na direção do eixo  $z$  positivo. O vetor  $\hat{a}$  representa o eixo longo da

molécula de cristal líquido. A quantidade

$$\langle (\mathbf{h} \cdot \mathbf{l})^2 \rangle \quad (2.1)$$

é a medida da dispersão de  $\mathbf{l}$  em torno de  $\mathbf{h}$ . Assim, em uma fase totalmente ordenada  $\langle (\mathbf{h} \cdot \mathbf{l})^2 \rangle = 1$ . Se  $\mathbf{l}$  pode ser distribuído de igual maneira nos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , então  $\langle (\mathbf{h} \cdot \mathbf{l})^2 \rangle = 1/3$  e temos a fase desordenada. Com estes resultados, podemos definir um parâmetro de ordem escalar, escrito da seguinte forma [6]:

$$S = \frac{3}{2} [\langle (\mathbf{h} \cdot \mathbf{l})^2 \rangle - \frac{1}{3}] = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \vartheta - 1 \rangle = \langle P_2(\cos \vartheta) \rangle. \quad (2.2)$$

Do ponto de vista da estatística, ele representa uma média do comportamento individual da molécula, onde  $\vartheta$  é o ângulo do eixo de simetria em relação ao vetor unitário  $\mathbf{h}$  e  $P_2(\cos \vartheta)$  é o polinômio de Legendre de segunda ordem.

Da equação (2.2), para fases nemáticas completamente ordenadas  $S = 1$  e para fases isotrópicas totalmente desordenadas  $S = 0$ . Valores intermediários descrevem graus de ordenamento intermediários entre a fase completamente ordenada e o líquido isotrópico.

### 2.3.2 Parâmetro de Ordem Macroscópico

O parâmetro de ordem macroscópico pode ser definido em termos de uma grandeza tensorial  $Q_{ij}$ , que pode ser escrito como

$$Q_{ij} = \frac{3}{2} S (n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij}) \quad (2.3)$$

onde  $n_i$  representa a componente  $i$ -ésima do diretor, e  $\delta_{ij}$  é a delta de Kronecker [5, 6].

$Q$  é um tensor real, simétrico e de traço nulo, pois  $\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33} = 3$ . Em uma fase totalmente ordenada,  $Q_{33} = 1$ , ou seja, as moléculas estão alinhadas ao longo de uma direção preferencial. Mas em circunstâncias reais o alinhamento do cristal líquido não será uniforme, devido aos efeitos de campos externos e das condições de contorno nas superfícies. Ocorrem então deformações ou distorções no alinhamento das moléculas, ou seja, o parâmetro

de ordem  $Q_{ij}$  varia de um ponto a outro. A descontinuidade pode ser desconsiderada pois as variações de  $Q_{ij}$  ocorrem em distâncias muito maiores que as dimensões moleculares, implicando, deste modo, que um meio nemático pode ser descrito por uma teoria contínua.

## 2.4 Densidade de Energia Elástica

Como já foi escrito anteriormente, as variações significativas de  $Q$  ocorrem para distâncias muito maiores que as dimensões moleculares. Portanto, podemos desprezar a estrutura em escala microscópica e utilizar uma teoria contínua. Se  $\mathbf{h}(\mathbf{r})$  é independente da posição, o sistema tem uma densidade de energia mínima denotada por  $f_0$ . Entretanto, se o sistema possui distorções,  $\mathbf{h}(\mathbf{r})$  depende da posição, e a densidade de energia terá um valor dado por  $f$ . Neste caso, podemos escrever as derivadas parciais de  $\mathbf{h}(\mathbf{r})$  como

$$n_{i,j} = \frac{\partial n_i}{\partial x_j}. \quad (2.4)$$

Considerando distorções pequenas podemos escrever a densidade de energia elástica da forma

$$f = f(n_{ij}), \quad (2.5)$$

e desenvolver a equação acima em uma série de potências de  $n_{ij}$ . Em seguida, considerando a equivalência  $\mathbf{h}$  e  $-\mathbf{h}$ , apenas termos quadráticos na expansão serão considerados. Esses termos são os parâmetros das distorções, onde o sistema distorcido representa um estado de maior energia do que o estado fundamental.

Desse modo, é possível mostrar que

$$f = f_0 + \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{h})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\mathbf{h} \cdot \nabla \times \mathbf{h})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{h} \times \nabla \times \mathbf{h})^2 \quad (2.6)$$

é a densidade de energia de Frank [11], onde  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  e  $K_{33}$  são, respectivamente, as constantes elásticas de *splay* (divergência), *twist* (torção) e *bend* (flexão) cujas distorções a que estão associadas são mostradas na figuras (2.12), (2.13) e (2.14), respectivamente.

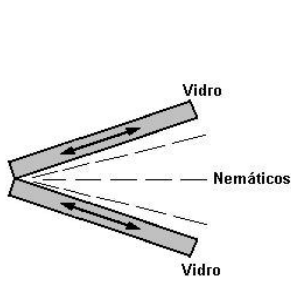


Figura 2.12: Esquema da deformação *splay*.

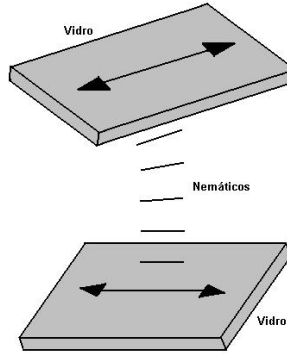


Figura 2.13: Esquema da deformação *twist*.

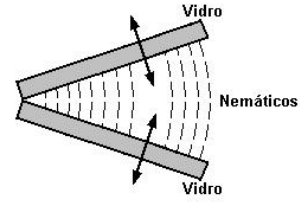


Figura 2.14: Esquema da deformação *bend*.

Na presença de campos externos aplicados à amostra de cristal líquido, a densidade de energia é modificada. A densidade de energia devida ao campo elétrico é

$$f_e = -\frac{1}{2} \epsilon_a (\mathbf{E} \cdot \mathbf{n})^2,$$

e ao campo magnético

$$f_m = -\frac{1}{2} \chi_a (\mathbf{H} \cdot \mathbf{n})^2,$$

onde o sinal de  $-$  mostra que os campos elétrico ( $\mathbf{E}$ ) e magnético ( $\mathbf{H}$ ) tendem a diminuir a energia do sistema, ou seja, estes campos distorcem o alinhamento do vetor diretor  $\mathbf{n}$ . As constantes  $\epsilon_a$  e  $\chi_a$  representam a anisotropia dielétrica e anisotropia de susceptibilidade magnética, respectivamente.

Assim, podemos escrever a densidade de energia total como

$$f_T = f + f_e + f_m, \quad (2.7)$$

e a energia livre total por unidade de área é

$$F = \int f_T dA + f_s, \quad (2.8)$$

onde  $f_s$  é a energia de superfície e a integração é realizada sobre a espessura da amostra.

As equações (2.7) e (2.8) representam as equações fundamentais da teoria elástica contínua para os cristais líquidos nemáticos[6].

## 2.5 Transição de Fréederickzs

Consideramos uma amostra de cristal líquido com o alinhamento uniforme. Como já mencionamos, o campo elétrico e o campo magnético, quando aplicados no cristal líquido, promovem o alinhamento do vetor diretor  $\mathbf{\hat{n}}$ ; logo, a ordem orientacional inicial será alterada. Isto ocorre apenas para um determinado valor de campo, conhecido como campo crítico. Este tipo de transição é conhecida como transição de Fréedericksz.

Neste trabalho, consideraremos um campo elétrico produzido pelos íons presentes na amostra do cristal líquido nemático que, depois de adsorvidos, darão origem a um campo de superfície. Esse campo de superfície agirá sobre a amostra, podendo afetar a sua orientação molecular. Portanto trata-se de um campo elétrico interno [12].

## 2.6 Efeitos de Superfícies

As amostras de cristais líquidos, geralmente, são confinadas entre placas planas de vidro. Estas superfícies de contorno introduzem uma quebra na simetria translacional das moléculas, alterando a configuração do diretor  $\mathbf{\hat{n}}$  próximo da superfície. Esta alteração propaga-se por toda amostra. Em geral, estas interações na superfície são bastante complexas e não são completamente compreendidas [13].

Em termos de aplicação tecnológica, um dispositivo eletro-óptico depende essencialmente da interação do cristal líquido com a superfície de contorno. Esta dependência segue dos seguintes fatores:

1. interações químicas: como ligações de hidrogênio, interações de van der Waals ou interações dipolo-dipolo entre as moléculas do cristal líquido e do substrato;
2. interações elásticas: devido à forma geométrica da superfície [14].

Na maioria dos casos, ambas as interações estão simultaneamente presentes na superfície. Assim, a orientação induzida no cristal líquido resulta das

contribuições destas interações.

A energia de ancoramento é reponsável pela orientação das moléculas do cristal líquido com a superfície de contorno. É usual descrever  $f_s$  na presença de uma superfície como [15]

$$f_s = -\frac{1}{2}W (\mathbf{h}_0 \cdot \mathbf{h})^2, \quad (2.9)$$

onde  $\mathbf{h}_0$  é a direção do eixo fácil ao longo da qual  $\mathbf{h}$  se alinhará na ausência de outras forças externas e  $W$  é chamada de energia de ancoramento.

### 2.6.1 Ancoramento Forte

Consideramos uma amostra de cristal líquido confinada entre duas paredes, localizadas em  $z = -d/2$  e  $z = d/2$ . A energia por unidade de área é

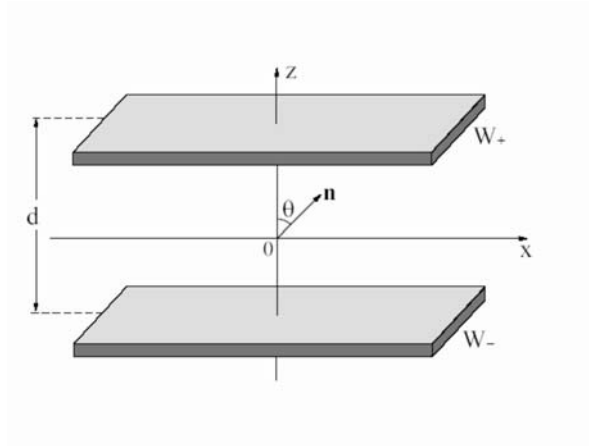


Figura 2.15: Amostra de cristal líquido colocado entre duas paredes, sendo  $d$  a espessura da amostra e  $W$  a energia de ancoramento.

$$F[\varpi(z), \varpi'(z)] = \int_{-d/2}^{d/2} f[\varpi(z), \varpi'(z)] dz + f_{s1} + f_{s2} \quad (2.10)$$

onde  $\varpi$  caracteriza a deformação na amostra de cristal líquido, as grandezas  $f_{s1}$  e  $f_{s2}$ , representam as energias na superfície 1 e 2, dadas por (2.9) e  $\varpi' = \frac{d\theta}{dz}$ .



No caso de ancoramento forte, as moléculas estão fortemente ligadas à parede. Isto equivale a escrever

$$\varpi(z = -d/2) = \Phi_1 \quad \text{e} \quad \varpi(z = d/2) = \Phi_2, \quad (2.11)$$

$$\forall z \in (-d/2, d/2),$$

onde  $\Phi_1$  e  $\Phi_2$  são conhecidos. Neste caso, a energia que mantém estas moléculas presas à parede é maior do que a energia no volume, ou seja

$$f_s \gg \int_{-d/2}^{d/2} f(\varpi, \varpi', z) dz.$$

Assim, a energia elástica por unidade de área é escrita como

$$F[\varpi(z), \varpi'(z)] = \int_{-d/2}^{d/2} f[\varpi(z), \varpi'(z)] dz.$$

Para minimizar o funcional acima, usamos o Princípio Variacional, ou seja, buscamos a função  $\varpi(z)$  que satisfaz a equação de Euler-Lagrange,

$$\frac{\partial f}{\partial \varpi} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \varpi'} = 0, \quad \forall z \in (-d/2, d/2)$$

e que obedeça às condições de contorno (2.11).

## 2.6.2 Ancoramento Fraco

No caso de ancoramento fraco ambas as contribuições, a de volume e a de superfície, são comparáveis e os valores de  $\varpi(z)$  não estão fixos na superfície. Devemos resolver a equação (2.10), com as condições de contorno dadas por

$$-\frac{\partial f}{\partial \varpi'} + \frac{df_{s1}}{d\varpi_1} = 0, \quad \text{para} \quad z = -d/2,$$

$$\frac{\partial f}{\partial \varpi'} + \frac{df_{s2}}{d\varpi_2} = 0, \quad \text{para} \quad z = d/2,$$

onde  $\varpi_1 = \varpi(z = -d/2)$  e  $\varpi_2 = \varpi(z = d/2)$  [16].

Até aqui apresentamos alguns conceitos sobre cristais líquidos, com ênfase nos nemáticos e, como vamos tratar da adsorção iônica em cristais líquidos nemáticos, no próximo capítulo abordaremos algumas fundamentações teóricas sobre adsorção.

# Bibliografia

- [1] F. Reinitzer, Mh. Chem. **9**, 421 (1888).
- [2] O. Lehmann, Z. Phys. Chem. **4**, 462 (1889).
- [3] L. R. Evangelista, Notas de Aula em Métodos de Campo Médio em Mecânica Estatística, (2006).
- [4] I. H. Bechtold, Cristais Líquidos: Um sistema complexo de simples aplicações (Revista Brasileira de Ensino de Física).
- [5] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, (Cambridge University, Cambridge, 1977).
- [6] P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press-Oxford, Oxford, 1974).
- [7] E. B. Priestley, P. G. Wojtowickz e P. Sheng, *Introduction to Liquid Crystals* (Princeton, New Jersey, 1979).
- [8] D. Myers, *Surface, Interfaces and Colloids: Principles and Applications* (John Willey, New York, 1999).
- [9] G. Friedel, Ann. Phys. **4**, 273 (1922) (Leipzig).
- [10] <http://alfweb.cii.fc.ul.pt/cftcweb/CFTC>.
- [11] F. C. Frank, Discuss Faraday Soc. **25**, 19, 1958.

- [12] H. A. Pereira, Efeito da Adsorção Iônica Seletiva na Energia de Ancoramento e na Orientação Molecular de Cristais Líquidos Nemáticos, (Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2003).
- [13] B. Jerome Rep. prog. Phys. **54**, 391 (1991).
- [14] C. A. R. Yednak, R. N. Igarashi, E. K. Lenzi e L. R. Evangelista, Phys. Letters.A **358**, 31 (2006).
- [15] A. Rapini e M. Papoular, J. Phys. Colloq. **30**, C4-54 (1964).
- [16] G. Barbero e L. R. Evangelista, *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystal*, (World Scientific, Singapore, 2001).

# Capítulo 3

## Adsorção

Neste capítulo, abordaremos as seguintes questões relacionadas com a teoria da adsorção: um breve histórico deste processo; métodos experimentais em adsorção; conceitos de isotermas de adsorção; forças de adsorção e por fim algumas interfaces em que ocorrem este fenômeno.

### 3.1 Histórico

Antigamente, já se sabia que um sólido poderia prender em sua superfície uma certa quantidade de gás condensado. Em 1777, Fontana [1] observou que o carvão vegetal colado ao mercúrio poderia juntar muitos gases em sua superfície, assim, aumentando o seu volume. Na mesma época, Scheele [1] percebe que o ar expelido a partir do carvão mineral, quando se adicionava calor ao sistema voltava novamente para o carvão [1]. Esta experiência foi realizada com vários carvões vegetais e observou-se que o volume destes carvões variavam de um para o outro.

Assim, sugeriu Saussure que a eficiência do sólido dependia da área superficial exposta. Mitscherlich [1] enfatizou que os poros dos sólidos tinham um papel muito importante neste fenômeno, ele estimou que o diâmetro dos poros do carvão vegetal tinham aproximadamente  $0,01\text{ m m}$ , enquanto o tamanho do dióxido de carbono era aproximadamente de  $0,005\text{ m m}$  [1]. Estes dois fatores, área superficial e poros, fazem um papel complementar para o

fenômeno de adsorção, não somente para o carvão vegetal, mas para todos os sólidos (o material de como é feito a superfície também é muito importante para o fenômeno de adsorção). Este fato pode ser comprovado pelas medidas feitas na adsorção de gases e vapores em estruturas sólidas.

O termo adsorção aparece pela primeira vez introduzido por Kayser [1], para denotar o fenômeno de condensação de gases em superfícies sólidas. Em 1909, McBain [1] propôs que o contrário de adsorção é a dessorção (as moléculas ganham energia para sair da superfície)[2].

## 3.2 Introdução à Adsorção

A adsorção é diferenciada do fenômeno de absorção, pois na absorção a molécula ou átomo penetra no interior da outra fase, enquanto que no fenômeno de adsorção a molécula ou átomo prende-se à superfície. Os dois fenômenos podem ocorrer simultaneamente, tornando difícil distinguir os efeitos de cada fenômeno. De fato, podemos considerar que o efeito de um interfere no outro produzindo situações de difícil análise.

O fenômeno de adsorção pode ser definido como a concentração preferencial de um componente do sistema em uma interface.

Quando a concentração interfacial de espécies adsorvidas aumenta na superfície, podemos referir-nos a este caso como adsorção positiva, que é o que ocorre com mais frequência no fenômeno de adsorção; entretanto, o caso contrário pode ocorrer. O resultado de uma adsorção negativa pode ser devido a um aumento da energia interfacial do sistema, relativo a um estado padrão.

A adsorção pode ocorrer em qualquer tipo de interface, ou seja, interface sólido-líquido, gás-sólido, líquido-gás e líquido-líquido.

Interfaces que contêm somente líquido e vapor, geralmente, exibem característica diferente de adsorção em comparação com uma interface que contém superfície sólida [1], isto ocorre devido às suas estruturas específicas.

Quando se considera o processo de adsorção, dois aspectos têm que ser considerados [3]:

1. Termodinâmico. Calcular a energia interfacial quando o processo chega em um estado de equilíbrio.
2. Cinético. Calcular as variações de quantidades físicas como: densidade superficial de partículas adsorvidas, potencial químico e outras no processo de adsorção [4].

Neste trabalho, consideraremos apenas o processo no estado de equilíbrio. Na seqüência, abordaremos o conceito de isoterma de adsorção.

### 3.2.1 A Isotherma de Adsorção

Quando o sólido é exposto a um gás ou a um vapor em uma pressão definida, o sólido adsorve estas substâncias; implicando em uma diminuição da pressão do gás. Após algum tempo, a pressão terá um valor constante, e não ocorre mais a adsorção. O material adsorvido pelo sólido é chamado de adsorvato, e adsorvível o material que ainda não foi adsorvido. A adsorção ocorre pelas forças atuantes entre o sólido e as moléculas do gás. Estas forças podem ser de dois tipos: físicas e químicas.

Consideremos um gás colocado nas vizinhanças de um sólido. Este sistema está a uma temperatura  $T$  e pressão de vapor  $P$ , a figura (3.1) mostra este esquema. Sendo  $n$  a quantidade de gás adsorvido expresso em mols por grama do sólido, podemos escrever que  $n$  é função das seguintes variáveis,

$$n = f(p, T)_{gás, sólido} \cdot \quad (3.1)$$

Mantendo a temperatura fixa para um determinado sólido, a relação (3.1) pode ser escrita como

$$n = f(p)_{T, gás, sólido} \cdot \quad (3.2)$$

Para temperaturas menores do que a temperatura crítica, a expressão torna-se

$$n = f(p/p^0)_{T, gás, sólido} \quad (3.3)$$

onde  $p^0$  é a pressão do vapor em saturação [1].

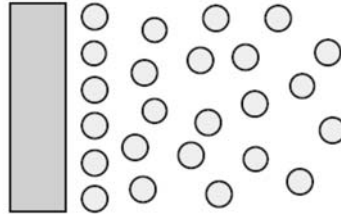


Figura 3.1: Esquema de moléculas de um gás que serão adsorvidas em uma parede sólida [3] .

Existem muitos tipos de isotermas de adsorção, medidas em uma variedade de interfaces. Algumas isotermas são mais usadas, como por exemplo, a isoterma de BET. As características essenciais de uma isotermas são mostradas na figura (3.2).

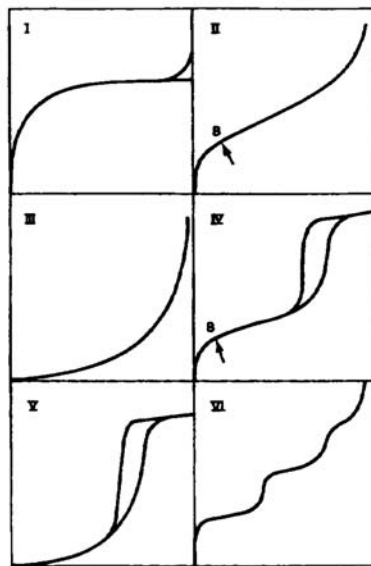


Figura 3.2: A linha vertical representa a quantidade de gás adsorvido e a linha horizontal representa a pressão relativa  $p/p^0$ [1] .

As isotermas de adsorção representam a quantidade de material adsorvido em função de algum outro parâmetro, por exemplo, pressão, volume ou até mesmo concentração. Assim, a partir das isotermas observa-se o com-

portamento do material adsorvido em função destes parâmetros.

### 3.2.2 Forças de Adsorção

Como já foi mencionado na seção anterior, a adsorção de um gás por um sólido ocorre em virtude da atração entre as moléculas do gás e as moléculas que formam o sólido. Estas forças têm sido muito investigadas nos últimos tempos.

As forças que podem ser responsáveis pelo fenômeno de adsorção são: forças de dispersão; forças eletrostáticas coulombianas e forças de van der Waals.

As forças de dispersão têm este nome devido à sua origem e conexão com dispersão ótica. Surgem devido a rápida flutuação da densidade do elétron dentro do átomo, surgindo assim um momento elétrico, implicando deste modo uma atração entre dois átomos. Usando a teoria da perturbação, London chegou em uma expressão para a energia potencial de dois átomos,

$$E_D = -C_1 r^{-6} - C_2 r^{-8} - C_3 r^{-10} \quad (3.4)$$

onde  $r$  é a separação entre os dois átomos, o sinal negativo representa uma força de atração. As constantes  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  representam os momentos de dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo, respectivamente. Considerando que a distância  $r$  é pequena podemos desprezar os termos de  $r^{-8}$  e  $r^{-10}$ . Assim, a equação (3.4) pode ser escrita como

$$E_D = -C_1 r^{-6}.$$

Uma expressão para a força de repulsão de curto alcance, que surge devido à interpenetração do elétron ligado nos dois átomos [1], é

$$E_R = B r^{-12},$$

deste modo podemos escrever a equação da energia potencial entre dois átomos da seguinte forma

$$E(r) = -C r^{-6} + B r^{-12},$$



onde a expressão é o potencial de Lennard-Jones [5], uma parte da energia é de natureza repulsiva e a outra de natureza atrativa.

Consideraremos o caso da adsorção de moléculas de um gás por um sólido. A interação de cada molécula do gás com as moléculas do sólido pode ser considerada como a interação entre duas moléculas, a energia potencial é dada por

$$\Phi(\mathbf{r}_{ij}) = \sum_{ij} \phi_{ij} r_{ij}, \quad (3.5)$$

onde  $i$  representa uma molécula do gás e  $j$  uma molécula do sólido. A distância entre estas duas moléculas é dada por  $r_{ij}$ . Em termos da energia de Lennard-Jones a equação (3.5) é

$$\Phi(\mathbf{r}_{ij}) = -C_{ij} r_{ij}^{-6} + B_{ij} r_{ij}^{-12}.$$

A força eletrostática de repulsão tem um papel muito importante em sistemas coloidais e em adsorção [5]. Para duas cargas pontuais  $Q_1$  e  $Q_2$ , a energia é dada por

$$U(\mathbf{r}) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon \mathbf{r}} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon \mathbf{r}} \quad (3.6)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do meio, e  $r$  é a distância entre as duas cargas.

A força de interação coulombiana, é a diferencial com respeito a  $r$ ,

$$F_c = -\frac{dU(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon \mathbf{r}^2} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon \mathbf{r}^2}. \quad (3.7)$$

Para duas cargas de mesmo sinal,  $U(\mathbf{r})$  e  $F_c$  são positivos, isto quer dizer que a interação é repulsiva. Para cargas de sinais opostos a interação é atrativa. Em termos de magnitude, a força será um máximo quando  $r$  for um mínimo, isto é, quando os dois íons estiverem em contato, sendo  $r$  a soma dos dois raios iônicos.

A força de van der Waals também tem influência no processo de adsorção, contudo, vamos abordá-las no quarto capítulo.

## 3.3 Adsorção Física e Química

A adsorção de partículas na interface ocorre por dois mecanismos: adsorção física e química.

### 3.3.1 Adsorção Física

Se entre o adsorvato e a superfície do adsorvente agirem apenas forças de van der Waals, a adsorção é denominada física. As moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e a energia de adsorção é baixa, ou seja de alguns quilojoules, no máximo. Neste tipo de adsorção com o acréscimo da temperatura a quantidade adsorvida diminui.

Como as forças de van der Waals são iguais as que produzem liquefação, a adsorção não pode ocorrer a temperaturas muito acima da temperatura crítica do adsorvato gasoso [6].

As partículas que são adsorvidas não perdem suas identidades, e neste tipo de processo a energia envolvida é chamada de energia de adsorção [2]. A adsorção física caracteriza-se pela formação de mais de uma camada na superfície adsorvedora, como mostra a figura (3.3.)

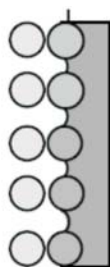


Figura 3.3: Adsorção de mais de uma camada na parede adsorvedora [3] .

### 3.3.2 Adsorção Química

Quando as moléculas reagem quimicamente com a superfície, o fenômeno é denominado adsorção química. Neste caso, as ligações químicas são rompidas

e outras são formadas [2]. O processo de adsorção química tem a formação de apenas uma camada na superfície, como mostra a figura (3.4). Este processo pode ser analisado com o uso da isoterma de Langmuir, que prevê apenas uma única camada de moléculas adsorvidas e a independência do calor de adsorção em relação à fração da superfície coberta. Em muitos sistemas, o calor de adsorção decresce com o aumento da superfície coberta.

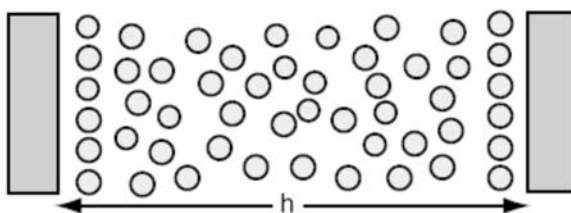


Figura 3.4: Adsorção de apenas uma camada na superfície [3] .

## 3.4 Experimentos em Adsorção

Faremos um breve comentário sobre os métodos experimentais mais relevantes para o estudo da adsorção [7].

### 3.4.1 Métodos Termodinâmicos

Este é o método experimental mais tradicional para a adsorção, consiste em medir quantidades como: calores isotérmicos, capacidades caloríficas e isotermas. No trabalho pioneiro de Thomy e Duval (1969) com criptônio, xenônio e metano adsorvidos em grafite, o controle da temperatura foi investigado com aparatos volumétricos de adsorção, e os resultados alcançados foram bons. Por meio deste experimento, o grafoil foi introduzido como adsorvente, revelando em um primeiro momento a existência de sub-monocamadas em isotermas. O estudo para varias temperaturas permite uma construção de um diagrama de fase mais detalhado.

### 3.4.2 Difração e Métodos de Espalhamento

Uma das mais significantes contribuições para esta categoria estão associadas com LEED (difração de elétrons a baixa energia) e espalhamento de nêutrons. Esta técnica experimental fundamenta-se nos experimentos clássicos de Davisson e Germer. Nos últimos tempos, com o avanço tecnológico, a difração de elétrons tornou-se um dos métodos mais usados para o exame de estruturas de superfícies.

O emprego deste método no campo da adsorção física tem aumentado pelo uso de multiplicadores de canal de elétrons, em que a corrente incidente é minimizada para que não ocorra dessorção pelo laser. Desta maneira, a informação pode ser obtida não somente sobre as estruturas das camadas adsorvidas; mas também sobre sua orientação e propriedades com respeito ao substrato.

Pode-se também medir isotermas de adsorção em pressões extremamente baixas, para isto é conveniente combinar LEED com medidas de espectro de Auger em um mesmo recipiente.

A difração de nêutrons tem sido utilizada para a determinação da estrutura do adsorvato, podendo ser usada para gases nobres e também para grandes moléculas como o metano e a amônia.

### 3.4.3 Espectroscopia

Os métodos de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) são extensivamente usados para o estudo da adsorção de longo tempo. Esta técnica permite obter informações sobre a estrutura de líquidos na vizinhança de superfícies sólidas e moléculas grandes.

## 3.5 Adsorção nas Interfaces

Nesta seção vamos considerar alguns tipos de interfaces e estudar suas características.

### 3.5.1 Adsorção na Interface Sólido-Gás

Antigamente, as lâmpadas usavam como fonte de luz um filamento de carbono dentro do tubo de vidro. Este filamento foi substituído por um filamento de tungstênio, e o tubo de vidro foi preenchido por um gás, para reduzir a quantidade de metal evaporado em altas temperaturas. Para produzir uma lâmpada eficiente é necessário entender o processo de contato entre a superfície do metal e o gás. Um dos primeiros cientistas a pesquisar este fenômeno foi Irving Langmuir. Ele estudou o processo de adsorção de gases em superfícies metálicas e como a quantidade de moléculas de gás adsorvida afeta a natureza do metal. Langmuir analisou também fatores como: pressão; composição e temperatura do gás.

#### O Mecanismo da Adsorção

Quando uma superfície metálica limpa é colocada em contato com um gás à pressão da ordem de  $0.01 \text{ atm}$ , as moléculas de gás bombardearão a superfície. O número de colisões por unidade de área pode ser calculado a partir da teoria cinética [8]. As moléculas do gás prendem-se à superfície e outras colidem na superfície e voltam. Contudo, em uma particular pressão uma certa fração de moléculas permanecerá na superfície. Podemos medir a cobertura  $R$  destas moléculas adsorvidas pela expressão [1]

$$R = \frac{R_1}{R_2},$$

onde  $R_1$  é o número de sítios ocupados na superfície e  $R_2$  o número total de sítios na superfície. A taxa a partir da primeira camada adsorvida vai decrescendo. Isto ocorre porque os sítios vazios na superfície tornam-se cada vez mais ocupados.

Os dados experimentais da adsorção de gás são coletados colocando uma superfície sólida em uma local evacuado e fornecendo calor para este local por algum tempo, deste modo o gás vai ser adsorvido. Pode-se medir a pressão do gás quando o equilíbrio é atingido. Assim, podemos estimar a quantidade adsorvida em função da pressão de equilíbrio.

Também podemos analisar a adsorção de gases quando se considera a adsorção da solução, ou seja, podemos pensar que a superfície já está coberta com moléculas solventes que podem interagir mais ou menos fortemente com o gás. Em sistemas que envolvem água a interação é usualmente mais forte. Uma molécula que pode ser adsorvida terá de competir com uma molécula de água em algum lugar da superfície e só será adsorvida se a energia livre do sistema for mais baixa do que a energia de adsorção.

### A Isoterma de Adsorção de Langmuir

Muitos fatores são relevantes para a adsorção de gases em sólidos, dentre os quais podemos citar a temperatura e a concentração do adsorvato [4].

Algumas relações são encontradas na literatura para a compreensão da adsorção em sólidos. Uma relação encontrada na teoria entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução é escrita como [4]

$$m = kc^{1/n}, \quad (3.8)$$

onde  $m$  é a massa adsorvida por grama de adsorvente e  $c$  é a concentração. As constantes  $k$  e  $n$  podem ser calculadas fazendo-se um gráfico na escala logarítmica.

A equação (3.8) é chamada de isoterma de Freundlich. Esta isoterma deixa de ser válida no limite de alta concentração e pressão do adsorvato.

Quando se atinge o estado de equilíbrio no fenômeno de adsorção em gases, podemos definir a chamada constante de equilíbrio, na forma

$$K = \frac{x_{AS}}{x_s p} \quad (3.9)$$

onde  $x_{AS}$  é a fração molar de sítios ocupados na superfície,  $x_s$  é a fração molar dos sítios livres e  $p$  é a pressão do gás.

Fazendo a substituição  $x_{AS} = \Pi$  e  $x_{AS} + x_s = 1$ , temos

$$x_s = 1 - \Pi,$$

então a relação (3.9) torna-se

$$K = \frac{\theta}{(1 - \theta)p}$$

que é a função para isoterma de Langmuir. Ou ainda como

$$\theta = \frac{K p}{1 + K p}, \quad (3.10)$$

considerando  $K p \ll 1$ , isto é, para baixas pressões a isoterma de Langmuir pode ser aproximada por

$$\theta \approx K p,$$

para  $K p \gg 1$

$$\theta \approx 1.$$

No primeiro caso, a fração molar dos sítios ocupados cresce linearmente com  $p$ , enquanto no segundo a superfície encontra-se coberta por toda camada molecular. Na figura, (3.5) apresentamos o comportamento de  $\theta$  em função da pressão.

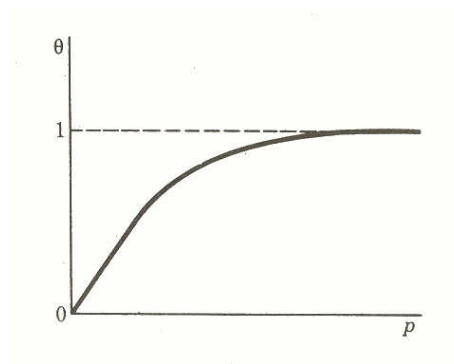


Figura 3.5: Isoterma de Langmuir [4] .

A partir da isoterma de Langmuir pode-se calcular a massa adsorvida. Esta massa é proporcional a fração molar dos sítios ocupados na superfície,

$$m = \theta$$

onde  $b$  é uma constante de proporcionalidade. Usando (3.10)

$$m = \frac{bK p}{1 + K p},$$

podemos rearranjar a equação acima da seguinte forma

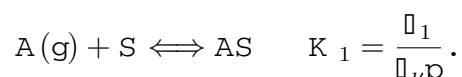
$$\frac{1}{m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bK p}.$$

Para obter os valores de  $b$  e  $K$  construímos o gráfico  $\frac{1}{m}$  em função de  $\frac{1}{p}$ . Conhecendo  $K$  podemos calcular a fração da área coberta com o uso da equação (3.10).

Este tipo de isoterma é muito útil na adsorção física, onde se forma apenas uma camada na superfície. Quando ocorre adsorção química temos que usar outro tipo de isoterma [4].

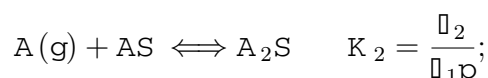
### A Isoterma de Brunauer, Emmet e Teller(BET)

Para estudar o processo de adsorção em camadas múltiplas, os cientistas Brunauer, Emmet e Teller trabalharam em um modelo que consiste no seguinte,

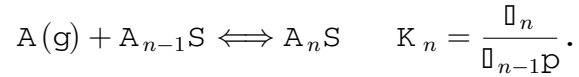
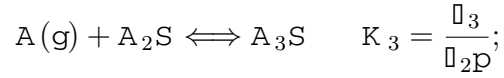


onde  $A$  é o adsorvato,  $S$  é um sítio vazio da superfície do sólido e  $AS$  representa a molécula de  $A$  adsorvida. A variável  $K_1$  é a constante de equilíbrio, e  $\Pi_1$  é a fração dos sítios na superfície cobertas por uma única molécula e  $\Pi_\nu$  é a fração dos sítios vagos. Se este processo continuar inalterado, esta seria a isoterma de Langmuir.

Contudo, estes cientistas assumiram que a adsorção não ocorria apenas na superfície do sólido, ou seja, as moléculas posicionavam-se umas sobre às outras para formar uma variedade de camadas múltiplas. Assim, se obtém as seguintes reações químicas







Nas equações acima,  $A_nS$  representa um sítio na superfície que contém  $n$  moléculas  $A$  adsorvidas.  $\varpi_n$  é a fração dos sítios nas quais a pilha de moléculas  $A$  tem profundidade de  $n$  camadas.

O tratamento de BET assume que a interação da segunda camada com a parede não se diferencia muito com a da terceira camada, o mesmo é verdade para a terceira camada com a quarta, e assim por diante; isto equivale a escrever

$$K_2 = K_3 = K_4 = \dots = K_n = k$$

onde  $k$  é a constante de equilíbrio para a reação  $A(g) \rightleftharpoons A$ ;  $k$  pode ser escrita como

$$k = \frac{1}{p^0},$$

onde  $p^0$  é a pressão de vapor do líquido no estado de equilíbrio. Com esta condição, podemos escrever

$$\varpi_2 = \varpi_1 k p$$

$$\varpi_3 = \varpi_2 k p,$$

e assim por diante. A equação geral é

$$\varpi_i = \varpi_1 (k p)^{i-1}$$

onde  $i = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$

A soma das frações dos sítios vagos e ocupados tem de ser igual a unidade, ou seja

$$\varpi_\nu + \sum_{i=1} \varpi_i = \varpi_\nu + \sum_{i=1} \varpi_1 (k p)^{i-1} = 1.$$

Fazendo a substituição  $x = kp$ , obtemos

$$\vartheta_\nu + \sum_{i=1} \vartheta_1(x)^{i-1} = \vartheta_\nu + \vartheta_1(1 + x + x^2 + x^3 + \dots), \quad (3.11)$$

esta soma prossegue indefinidamente, então, identificamos a soma acima pela série da seguinte expressão:

$$\frac{1}{1-x} = (1 + x + x^2 + x^3 + \dots). \quad (3.12)$$

Portanto, a equação (3.11) assume a forma

$$\vartheta_\nu + \frac{\vartheta_1}{1-x} = 1.$$

A fração dos sítios vagos pode ser escrito como  $\vartheta_\nu = \frac{\theta_1}{k_1 p}$ . Definindo a constante  $c = k_1/k$ , podemos escrever a posição dos sítios vagos como

$$\vartheta_\nu = \frac{\vartheta_1}{cx}. \quad (3.13)$$

Com esta mudança a equação (3.11) torna-se

$$\vartheta_1 \left( \frac{1}{cx} + \frac{1}{1-x} \right) = 1,$$

ou

$$\vartheta_1 = \frac{cx(1-x)}{1+(c-1)x} \quad (3.14)$$

ou seja, pode-se escrever a fração dos sítios na superfície cobertas por uma única molécula em função da pressão.

Considerando o número total de partículas adsorvidas por unidade de massa como sendo  $N$ , e  $c_s$  o número total de posições na superfície por unidade de massa, escrevemos o número total de partículas adsorvidas por unidade de massa como sendo

$$N = c_s(1\vartheta_1 + 2\vartheta_2 + 3\vartheta_3 + \dots) = c_s \sum_i i\vartheta_i. \quad (3.15)$$

Usando a equação (3.11), escrevemos a equação (3.15) como

$$N = c_s \vartheta_1 \sum_i i x^{i-1} = c_s \vartheta_1 (1 + 2x + 3x^2 + \dots). \quad (3.16)$$

Derivando (3.12) em relação a  $x$  obtemos (3.16), ou seja

$$1 + 2x + 3x^2 + \dots = \frac{d}{dx}(1 + x + x^2 + x^3 + \dots) = \frac{d}{dx} \frac{1}{1-x} = \frac{1}{(1-x)^2}.$$

Assim, escrevemos  $N$  como

$$N = \frac{c_s \Gamma_1}{(1-x)^2},$$

quando a superfície está totalmente coberta, escrevemos

$$N = \frac{N_m \Gamma_1}{(1-x)^2}, \quad (3.17)$$

onde  $N_m$  são as quantidades de moléculas adsorvidas. Usando a equação (3.14), escrevemos (3.17) como

$$N = \frac{N_m}{(1-x)} \frac{cx}{[1 + (c-1)x]}, \quad (3.18)$$

sendo  $x = kp$ . Podemos escrever (3.18) em termos do volume; para isso usamos a relação  $N/N_m = v/v_m$ , assim

$$v = \frac{v_m}{(1-x)} \frac{cx}{[1 + (c-1)x]}, \quad (3.19)$$

fazendo  $x = kp$  e  $k = 1/p^0$ , (3.19) torna-se

$$v = \frac{v_m}{(p^0 - p)} \frac{cp}{[1 + (c-1)p/p^0]}, \quad (3.20)$$

que é a isoterma de BET. A isoterma de BET é mostrada na figura (3.6). Multiplicando a equação (3.20) por  $\frac{(p^0 - p)}{p}$  e invertendo-a temos

$$\frac{p}{v(p^0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \left(\frac{c-1}{v_m c}\right) \left(\frac{p}{p^0}\right),$$

que é a equação de uma reta. Fazendo o gráfico do lado esquerdo em função de  $p$  podemos obter do gráfico os valores do coeficiente linear  $1/v_m c$  e do coeficiente angular  $\left(\frac{c-1}{v_m c p^0}\right)$ , e assim, podem-se obter os valores de  $v_m$  e  $c$ .

Estes valores são muito importantes, pois por meio deles podemos calcular a área superficial de um sólido finamente dividido.

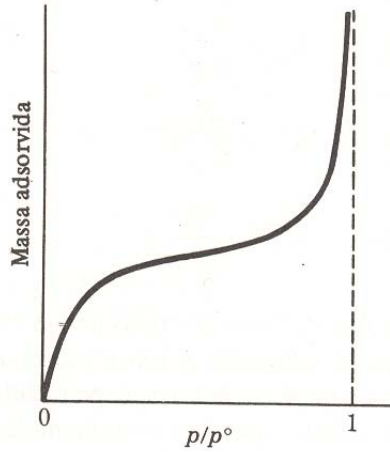


Figura 3.6: Isoterma de BET [4] .

Usando a mecânica estatística, analisaremos o que as constantes  $k_1$  e  $k$  podem nos trazer de informação. Para isso, escrevemos as constantes  $k_1$  e  $k$  em termos da energia de Gibbs

$$k_1 = e^{-\Delta G_1^0/RT}$$

e

$$k = e^{-\Delta G_{liq}^0/RT} ,$$

onde  $\Delta G_1^0$  é a energia de Gibbs padrão de adsorção da primeira camada e  $\Delta G_{liq}^0$  é a energia de Gibbs padrão de liquefação,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta.

Usando a expressão para  $c$ ,

$$c = \frac{k_1}{k} = e^{-(\Delta G_1^0 - \Delta G_{liq}^0)/RT} , \quad (3.21)$$

e usando as relações

$$\Delta G_1^0 = \Delta H_1^0 - T \Delta S_1^0$$

e

$$\Delta G_{liq}^0 = \Delta H_{liq}^0 - T \Delta S_{liq}^0 ,$$

onde  $H$  é a entalpia e  $S$  a entropia. Assumimos que a perda de entropia é a mesma, pois a entropia é independente de qual camada a partícula se localiza.

Usando esta informação podemos escrever (3.21) como

$$c = \frac{k_1}{k} = e^{-(\Delta H_1^0 - \Delta H_{liq}^0)/RT}, \quad (3.22)$$

então, o calor de liquefação é o negativo do calor de vaporização, assim (3.22) torna-se

$$c = \frac{k_1}{k} = e^{-(\Delta H_1^0 + \Delta H_{vap}^0)/RT}. \quad (3.23)$$

Tomando o logaritmo da equação (3.23) e isolando  $\Delta H_1^0$ ,

$$\Delta H_1^0 = -\Delta H_{vap}^0 - RT \ln c, \quad (3.24)$$

conhecendo o valor de  $c$  e de  $\Delta H_{vap}^0$  do adsorvato, podemos usar a equação (3.24) para calcular  $\Delta H_1^0$ . De acordo com os valores experimentais  $c > 1$ , assim,  $\Delta H_1^0 < \Delta H_{vap}^0$ , implicando que a adsorção na primeira camada é mais exotérmica do que a liquefação.

### 3.5.2 Adsorção na Interface Sólido-Líquido

Os métodos de medidas de adsorção na interface sólido-líquido são análogos aos usados na interface sólido-gás [9]. Consideramos uma superfície sólida, polida e finamente dividida. No estado de equilíbrio em uma temperatura fixa, com as soluções contendo um aumento de concentrações do soluto e de um soluto residual (estas concentrações podem ser medidas após o equilíbrio).

Para este tipo de adsorção podemos usar a isoterma de Langmuir da seguinte forma

$$\frac{n}{n_1} = \frac{K c}{1 + K c}$$

onde  $n$  é o número de mols do soluto adsorvido por unidade de massa do sólido,  $n_1$  é o número de camadas cobertas por uma única molécula,  $c$  é a concentração e  $K$  é uma constante de equilíbrio.

## A Isoterma de Adsorção de Freundlich

Quando deduzimos a isoterma de Langmuir obtivemos uma relação linear  $\Gamma = K p$  para baixas pressões. Considerando a adsorção na interface líquido-sólido, temos que usar o fato de termos de analisar adsorvatos em concentrações baixas. Deste modo, uma expressão apropriada pode ser escrita como

$$\Gamma = K p^{1/\nu}, \quad (3.25)$$

onde  $\Gamma$  é uma constante empírica que usualmente varia entre 2 a 10 [9]. Esta isoterma modificada é esperada quando se considera que as energias de ligação variam continuamente, de um sítio para outro, em uma superfície sólida. A partir desta isoterma, podemos medir certas quantidades de interesse em alguns sistemas físicos. Por exemplo, ela descreve bem a adsorção de alguns solutos a partir da solução, pois podemos escrever  $\frac{n}{n_1} = K c^{1/\nu}$ , assim, fazendo o gráfico de  $\log n$  por  $\log c$  podemos obter  $\Gamma$ .

### 3.5.3 Adsorção na Interface Líquido-Gás

Consideremos uma superfície homogênea com energia superficial bem definida. Esta energia superficial pode ser usada para estudar a soma da adsorção devida à adsorção do soluto, este fenômeno ocorre somente se houver uma perda da energia interfacial [1].

Para compreendermos este processo usamos uma relação que foi descoberta por Willard Gibbs. Esta análise tem por base o chamado excesso superficial de Gibbs.

Em sistemas contendo uma interface entre duas fases, e mais que um componente (por exemplo, uma solução de um composto orgânico em água em equilíbrio com o vapor), encontramos, assim, uma interface que influencia uma distribuição de um soluto em água. Este soluto pode se acumular em uma interface, implicando uma alta concentração desta substância (adsorção positiva), podemos ter o caso que a substância se dirige para fora da interface (adsorção negativa). Estas mudanças na concentração interferem na energia interfacial e na tensão interfacial.

Consideramos um sistema que tem duas componentes, sendo que uma pode ser tratada como um solvente e a outra como um soluto. O volume de cada fase são designados por  $V_1'$  e  $V_2''$  e a concentração do solvente por  $c_1'$  e  $c_1''$  nas duas fases e a concentração do soluto  $c'$  e  $c''$ , respectivamente.

Para cada componente, podemos escrever o número de mols presentes em cada fase

$$\begin{aligned}n' &= c'V_1', \\n'' &= c''V_2'', \\n_1' &= c_1'V_1', \\n_1'' &= c_1''V_2''.\end{aligned}$$

Considerando a região interfacial, podemos definir as quantidades:

$$\begin{aligned}n^\sigma &= n - c'V_1' - c''V_2'', \\n_1^\sigma &= n_1 - c_1'V_1' - c_1''V_2'',\end{aligned}\tag{3.26}$$

onde  $n$  e  $n_1$  são os números totais de mols do soluto e do solvente presentes no sistema. Nas equações (3.26) o lado direito são quantidades conhecidas. A concentração superficial (mols por unidade de área) pode ser definida como

$$\Gamma = \frac{n^\sigma}{A}$$

para o soluto e

$$\Gamma_1 = \frac{n_1^\sigma}{A}$$

para o solvente. Para um sistema de muitos componentes a concentração superficial é escrita como

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A}.\tag{3.27}$$

Para esta situação, considera-se uma superfície infinitesimal separando os dois volumes. Nesta área há uma descontinuidade da densidade e também da pressão. Quando se analisa a concentração do solvente e do soluto, este modelo fornece a medida do excesso superficial do soluto, que depende da localização da superfície que divide os dois volumes.

Uma consequência da região interfacial é que a concentração total de um dado componente, em um sistema, é determinado pelo perfil de concentração na interface [7]. O conceito de perfil de concentração ilustra bem a teoria da interface, ou seja, é muito difícil medir de forma direta esta quantidade. Deste modo, muitos métodos para se obter medidas indiretas do perfil de concentração foram desenvolvidos, o mais usado de todos é o método de Gibbs.

O método de Gibbs facilita a manipulação dos dados matematicamente, e não implica que o excesso superficial de  $i$  não esteja localizado na região da superfície divisora de Gibbs. Para usarmos este método considera-se o conceito de superfície divisora de Gibbs, que é um plano matemático com dimensão zero. Na figura (3.7) temos o esquema da concentração.

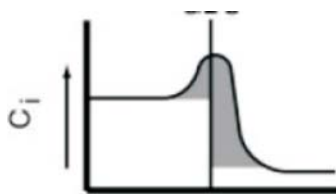


Figura 3.7: Duas fases diferentes em contato, separadas pela superfície de Gibbs (plano imaginário), o excesso superficial está representado pela região que tem a área mais escura [7] .

A termodinâmica fundamental permite usar o método de Gibbs para determinar o excesso de concentração em sistemas fluidos, de uma maneira simples e a tensão interfacial é determinada por meio da equação de adsorção de Gibbs.

### Equação de Adsorção de Gibbs

Define-se agora a equação de estado para o sistema. Considera-se a temperatura  $T'$ , o volume  $V'$  e sua composição  $n'_i$ . O sistema tem uma pressão constante. Assim, a energia livre de Helmholtz do sistema é

$$F' = -S'T' - P'V' + \sum \mu'_i n'_i .$$



Diferenciando esta expressão vamos obter

$$dF' = -S'dT' - P'dV' + \sum \mu'_i dn'_i. \quad (3.28)$$

Quando o sistema contém mais de duas fases escrevemos a energia livre de Helmholtz para cada fase. No nosso caso, consideramos duas fases ' , '' e a interface  $\sigma$  , assim, a energia fica escrita como

$$F^T = F' + F'' + F^\sigma, \quad (3.29)$$

onde cada termo da equação acima representa a energia livre de cada fase, sendo  $F^\sigma$  a energia livre da interface. Esta energia livre é utilizada para análise da adsorção, catálise, atividades de membrana e especialmente em sistemas coloidais. A partir da equação (3.29) determinam-se muitas propriedades moleculares, microscópicas e também macroscópicas do sistema em estudo.

Escreve-se a energia do excesso superficial como

$$dF^\sigma = -S^\sigma dT + \sigma dA^\sigma + \sum \mu_i dn_i^\sigma,$$

onde  $\sigma$  é a tensão interfacial entre as fases ' e ''. Esta equação difere da equação (3.28), pois  $P dV$  é substituído pelo termo  $\sigma dA$ ; assim, o trabalho é realizado em uma superfície que divide as duas fases.

A partir dos conceitos de termodinâmica, podemos usar a equação de Gibbs-Duhem, e escrever a partir da equação (3.28), mantendo  $T$ ,  $P$  e  $\mu$  constantes

$$F' = PV' + \sum \mu'_i n'_i,$$

diferenciando esta equação vamos obter

$$dF' = V'dP - S'dT + \sum d\mu'_i n'_i = 0.$$

Podemos usar o mesmo método para a expressão da energia livre na interface, obtendo

$$A^\sigma d\sigma - S^\sigma dT + \sum n_i^\sigma d\mu_i = 0,$$

sendo a temperatura mantida constante a equação se reduz a

$$d\sigma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (3.30)$$

na qual definimos  $\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A^\sigma}$ .

Considerando um sistema vapor-líquido, a equação (3.30) fornece a relação entre a tensão superficial da fase líquida e o excesso superficial  $i$ , assim,  $\Gamma_i$  é obtido. Com a equação (3.30), obtém-se uma relação entre as quantidades acessíveis experimentalmente, como a tensão superficial e o potencial químico. Assim, calculamos o excesso superficial de concentração do soluto e usamos esta informação, para fazer observações indiretas, sobre os sistemas e seus componentes.

A equação que chegamos chama-se equação de adsorção de Gibbs

$$d\sigma = -\Gamma_2^1 d\mu_2 \quad (3.31)$$

em que 2 designa o soluto dissolvido em uma fase 1 do volume. Em equilíbrio, o potencial químico de cada componente será igual em todas as fases, desta maneira, usa-se o potencial químico na interface como sendo o valor em alguns dos volumes adjacentes.

O potencial químico de 2 pode ser escrito em termos da concentração de uma das fases

$$d\mu_2 = RT d(\ln a_2^1) = RT d(\ln x_2 \gamma_2),$$

onde  $a_2^1$  é a atividade de 2 em 1,  $x_2$  é a fração molar e  $\gamma_2$  é a atividade do coeficiente. Substituindo a expressão acima na equação (3.31) obteremos

$$d\sigma = -RT \Gamma_2^1 d(\ln x_2 \gamma_2). \quad (3.32)$$

O potencial químico, em um estado de equilíbrio, aumenta com a concentração, implicando um aumento de  $\Gamma_2$  com  $\mu_2$  (adsorção positiva), por meio da equação (3.32) observa-se que a tensão interfacial diminui.

Um material que é fortemente adsorvido em uma interface pode ser considerado um material de superfície ativa e, normalmente, produz uma redução dramática na tensão interfacial com pequenas mudanças na concentração. Em uma solução ideal diluída, o potencial químico é escrito como

$\mu = RT \ln c_2$  [6]. Assim, podemos escrever a tensão interfacial na equação (3.32) em função da concentração do soluto,

$$\Gamma_2^1 = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d(\ln c_2)}, \quad (3.33)$$

que pode ser usada para determinar a tensão interfacial por meio de medidas experimentais [10].

### 3.5.4 Adsorção na Interface Líquido-Líquido

Quando dois líquidos estão em contato com o soluto distribuído entre eles, a superfície de adsorção pode ser calculada por meio da concentração destes dois líquidos. Isto foi provado por meio de métodos experimentais, usando água e óleo.

A importância da adsorção, em interfaces como esta, deve-se ao fato que a mistura de óleo-água e soluto são usados no estudo de modificações de técnicas usadas na interface ar-água [1]. Estes resultados são muito importantes para compreender como funciona o arranjo de membranas em células biológicas. O estudo deste tipo de sistema pode ser feito por meio da isoterma de Langmuir [11], e servem para uma compreensão de sistemas biológicos mais complexos.

Neste capítulo, em que apresentamos alguns conceitos gerais sobre adsorção, observa-se que há uma grande variedade de aplicações em nível tecnológico e científico como: separação de substâncias, adesivos, emulsões e eletrônica.

Esta variedade de aplicações é muito importante, pois com ela vem a questão da multidisciplinaridade, ou seja, o estudo da adsorção é de interesse de várias áreas de pesquisa como Física, Química, Biologia e Biomedicina.

Nos próximos capítulos, abordaremos mais detalhadamente a adsorção iônica em cristais líquidos nemáticos, por meio de um modelo simplificado.

# Bibliografia

- [1] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity* (Academic Press, London, 1982).
- [2] G. Barbero, L. R. Evangelista, *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals* (Taylor & Francis, London, 2006).
- [3] D. Myers, *Surface, Interfaces and Colloids: Principles and Applications* (John Willey, New York, 1999).
- [4] R. I. Masel, *Adsorption and Reaction on Solid Surfaces* (John Willey & Sons, New York, 1996).
- [5] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces: With Applications to Colloidal and Biological System* (Academic Press, London, 1985).
- [6] G. Castellan, *Fundamentos de Físico-Química*, (Livros Técnicos e Científicos Editora LTDA, 1986).
- [7] D. Nicholson, N. G. Parsonage, *Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption* (Academic Press, London, 1982).
- [8] P. W. Atkins, *Physical chemistry* (Oxford University Press, Oxford, 1982).
- [9] R. J. Hunter, *Introduction to Modern Colloid Science* (Oxford Science Publications, New York, 1989).
- [10] A. W. Adamson, A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces* (John Willey & Sons, New York, 1997).

- [11] M. Ferreira, W. Caetano, R. Itri, M. Tabak, O. N. Oliveira.Jr, Quím.Nova, **3**, 28 (2005).

## Capítulo 4

# Adsorção Iônica em Cristais Líquidos Nemáticos

A influência da adsorção de íons em uma amostra de cristal líquido nemático tem muita importância, sobretudo pelo efeito das distorções provocadas na amostra. Assim, neste capítulo apresentaremos a adsorção iônica. Iniciaremos com um resumo histórico da adsorção de íons, ou seja, a dupla camada formada pelos íons na superfície adsorvedora. Apresentaremos alguns conceitos ligados à adsorção iônica em cristais líquidos nemáticos, e finalmente apresentaremos a equação de Poisson-Boltzmann.

### 4.1 Histórico

Em estudos anteriores da dupla camada, próxima a uma superfície metálica, feita por Helmholtz na metade do século X IX [1], ele observou em seus experimentos que a carga elétrica da superfície metálica era balanceada por uma carga igual em uma solução próxima a superfície. Com o estabelecimento da teoria cinética no final do século X IX este modelo tornou-se ultrapassado. As cargas na solução são íons que podem movimentar-se sob a influência de uma energia interna. Um modelo mais geral foi proposto por Gouy-Chapman [1]. Neste modelo, a carga elétrica em uma superfície metálica influencia a

distribuição de íons no eletrólito, tal que o excesso de íons de sinais opostos distribuem-se nas camadas da solução próximo à superfície. Na figura (4.1), mostramos o modelo de Gouy-Champman.

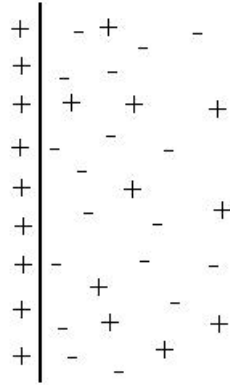


Figura 4.1: O modelo de Gouy Chapman. A interface carregada influencia a distribuição de íons no volume da amostra.

Efeitos da dupla camada são importantes em processos de adsorção. No contexto dos cristais líquidos nemáticos este estudo surgiu em virtude de distorções na amostra, mesmo na ausência de um campo externo aplicado. O campo elétrico responsável pelas distorções é produzida pela adsorção de íons positivos na parede da amostra de cristal líquido. Além disto, podemos observar como se comporta o potencial químico e o potencial no interior da amostra em relação a fatores tais como: a espessura da amostra, número de partículas adsorvíveis, número de sítios adsorventes e também pelo potencial de atração imposto na parede.

Para obtenção destes dados, utiliza-se a equação de Poisson e a distribuição de Maxwell-Boltzmann [2], originando a equação de Poisson-Boltzmann. Este modelo tem sido aplicado não somente em cristais líquidos, mas também em áreas da engenharia química como na separação de algas [3]. Deste modo, o estudo da adsorção neste formalismo pode estender-se a outras áreas.

## 4.2 Dupla Camada

Quando existe uma distribuição de íons nas vizinhanças de uma parede adsorvedora, este adquire cargas elétricas e torna-se eletricamente carregado [4]. A carga da superfície influencia a distribuição espacial dos íons próximos à superfície, atraindo íons de cargas opostas e repelindo íons de mesma carga. Este efeito somado aos efeitos de movimentos térmicos [5], dá origem a uma dupla camada elétrica, que é formada por uma superfície carregada e um excesso de contra-íons devido à atração eletrostática, e afastadas da superfície existem co-íons distribuídos de uma maneira difusa no meio polar.

Muitos cientistas propuseram modelos para a explicação da dupla camada, dentre os quais podemos citar: Helmholtz, Gouy, Chapman, Debye e Huckel. A partir destes modelos, a dupla camada pode ser dividida em dois tipos [5]:

1. **Camada Compacta:** ordenamento de cargas positivas e negativas de um modo rígido nos dois lados (sólido/solução) da interface, dando origem à designação de dupla camada ou camada compacta. O modelo está ilustrado na figura (4.2);



Figura 4.2: Camada Compacta. Ordenamento de cargas positivas e negativas de um modo rígido [6].

2. **Camada Difusa:** camada de espessura variável, estando os íons livres para se moverem, assim tanto o potencial aplicado como a concentração do eletrólito influenciam no valor da dupla camada. Este modelo lembra



um capacitor. O modelo da dupla camada difusa está ilustrado na figura (4.3).

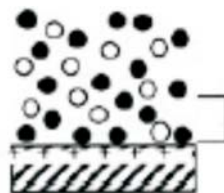


Figura 4.3: Camada difusa. Os íons podem movimentar-se e deste modo a espessura da dupla camada pode variar [7].

### 4.3 Comprimento de Debye

O comprimento de Debye,  $\lambda_D$ , tem um papel muito importante, quando estudamos a adsorção iônica, em cristais líquidos nemáticos, pois ele fornece uma medida da distância na qual a influência de um campo elétrico perturbativo é sentida no interior da amostra.

Teoricamente, o comprimento de Debye pode ser obtido a partir da equação de Poisson, utilizando para isto uma distribuição estatística de Maxwell-Boltzmann para os íons no volume. Esta abordagem clássica [8] deve-se ao fato que as interações entre as partículas vizinhas são desprezíveis, ou seja, o sistema que estamos considerando é diluído e o número de partículas que podem ser adsorvidas é considerado pequeno, relativamente ao número de sítios adsorventes [9].

### 4.4 Equação de Poisson-Boltzmann em Cristais Líquidos

Para calcular o potencial elétrico em uma amostra de cristal líquido nemático usamos a equação de Poisson-Boltzmann. Nesta seção, deduziremos a equação de Poisson-Boltzmann e faremos algumas aplicações desta equação.

### 4.4.1 O Modelo

Devido a impurezas, uma amostra de cristal líquido possui íons [2]. Assim, a densidade de fluxo elétrico é dada por

$$\mathbf{B} = -\epsilon \nabla V$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica do meio e  $V$  o potencial elétrico. Derivando a expressão acima, obteremos

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = -\epsilon \nabla^2 V,$$

usando a equação de Maxwell  $\nabla \cdot \mathbf{B} = \rho$  podemos obter

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\epsilon}, \quad (4.1)$$

esta é a equação de Poisson. A partir dela podemos obter o perfil do potencial elétrico na amostra do cristal líquido. Nesta equação, a distribuição de cargas tem um papel muito importante, pois é por meio dela que chegaremos à equação de Poisson-Boltzmann. Escrevendo a densidade volumétrica de cargas como

$$\rho(z) = q[n_+(z) - n_-(z)], \quad (4.2)$$

consideramos as variáveis dependentes apenas do eixo  $z$ , onde  $q$  é a carga do elétron, e  $n_+$  e  $n_-$  são as densidades de cátions e ânions, respectivamente. Estas densidades em termos da distribuição estatística de Boltzmann[2] são,

$$\begin{aligned} n_+(z) &= n_0 e^{-\frac{qV(z)}{k_B T}} \\ n_-(z) &= n_0 e^{\frac{qV(z)}{k_B T}} \end{aligned}$$

onde  $n_0$  é a densidade de impurezas no volume de uma amostra infinita. Então, (4.2) torna-se

$$\rho(z) = -2qn_0 \sinh\left(\frac{qV(z)}{k_B T}\right), \quad (4.3)$$

e a equação (4.1) fica escrita como

$$\frac{d^2 V}{dz^2} = \frac{2qn_0}{\epsilon} \sinh\left(\frac{qV(z)}{k_B T}\right), \quad (4.4)$$

que é conhecida como equação de Poisson-Boltzmann.

### 4.4.2 Equação Linearizada Sem Potencial Externo

Para ilustrarmos o uso da equação de Poisson-Boltzmann, consideremos o limite em que  $\frac{qV}{K_B T} \ll 1$  (baixa voltagem). Nesta aproximação, a equação (4.4) fica escrita como

$$\frac{d^2 V}{dz^2} = \frac{1}{\lambda_D^2} V(z) \quad (4.5)$$

com

$$\lambda_D = \left( \frac{\epsilon K_B T}{2q^2 n_0} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.6)$$

que é o comprimento de Debye [2].

A equação (4.5) tem como solução

$$V(z) = A e^{z/\lambda_D} + B e^{-z/\lambda_D},$$

usando a condição de que  $V(\infty) = 0$ , temos que

$$V(z) = B e^{-z/\lambda_D}.$$

Para calcularmos o valor da constante B, usaremos a condição do balanço de cargas

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

onde  $\rho$  é a densidade superficial de cargas na parede. Desta forma, usando a equação acima e a definição de densidade volumétrica de cargas (4.3) chegamos a

$$B = \frac{\sigma \lambda_D}{\epsilon}.$$

O potencial e a densidade de cargas tornam-se

$$V(z) = \frac{\sigma \lambda_D}{\epsilon} e^{-\frac{z}{\lambda_D}}$$

$$\rho(z) = -\frac{\sigma}{\lambda_D} e^{-\frac{z}{\lambda_D}}.$$

A partir destes resultados observa-se que o excesso de carga superficial decresce exponencialmente. Mostraremos também que a dupla camada formada

na parede tem o mesmo comportamento de um capacitor de placas paralelas [9]. O potencial na parede é

$$V(0) = \frac{\rho \lambda_D}{\epsilon},$$

a capacitância fica escrita como

$$C = \frac{q}{V(0)} = \frac{\epsilon q}{\rho \lambda_D}. \quad (4.7)$$

Para um capacitor de placas paralelas [10] a capacitância é dada por

$$C = \frac{\epsilon q}{\epsilon \bar{d}} \quad (4.8)$$

onde  $\bar{d}$  é a separação entre as placas do capacitor. A partir das equações (4.7) e (4.8), observamos que  $\lambda_D$  representa a separação entre as placas do capacitor. Como o comprimento de Debye tem valor pequeno, a capacitância na dupla camada tem um valor grande.

Usamos a condição de baixa voltagem para resolver a equação de Poisson-Boltzmann, obtivemos o perfil do potencial elétrico e calculamos o valor da densidade volumétrica de íons. Na próxima seção consideraremos potenciais externos aplicados na amostra de cristal líquido.

### 4.4.3 Equação de Poisson-Boltzmann Com Potencial Externo Aplicado

Consideramos o caso no qual a amostra é limitada por duas paredes localizadas em  $z = \pm d/2$ . Assim, as impurezas da amostra de cristal líquido (que serão a fonte dos íons) serão adsorvidas nestas paredes. Logo, haverá um campo elétrico no interior da amostra. Supomos que todas as quantidades físicas no modelo dependem apenas de  $z$  (problema unidimensional).

Para resolvermos a equação de Poisson-Boltzmann para este caso, usamos a condição que as paredes não possuem a mesma energia de adsorção. Utilizando o mesmo raciocínio do caso anterior, temos de escrever as densidades de impurezas em termos da distribuição de Boltzmann, assim, a densidade

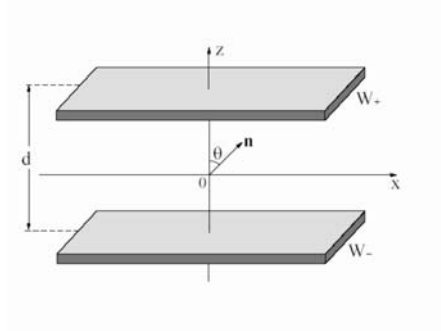


Figura 4.4: Amostra de cristal líquido de espessura  $d$  com as paredes localizadas em  $z = \pm d/2$ .

de impurezas não dissociadas no volume é dada por

$$n_b = n_0 e^{\frac{\mu}{K_B T}}, \quad (4.9)$$

onde  $\mu$  é o potencial químico. A densidade de cátions e ânions fica dada por

$$n_{\pm} = n_0 e^{(\mu - \Delta \mp qV(z))/K_B T} \quad (4.10)$$

onde  $\Delta$  é a energia de ativação, responsável pela dissociação das impurezas.

Escrevendo  $\mu/K_B T \rightarrow \mu$ ,  $\Delta/K_B T \rightarrow \Delta$  e  $\frac{qV}{K_B T} = \psi$ , as equações (4.9) e (4.10) são escritas como

$$n_b = n_0 e^{\mu}$$

e

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

A energia de adsorção é dada por  $E_{Aip}$  e  $E_{Ain}$  que são as energias de adsorção de cada espécie de íons em cada superfície ( $i = 1, 2$ ), ou seja, a energia que consideraremos é uma energia localizada na parede. A densidade superficial de íons adsorvidos vai ser dada por

$$\begin{aligned} \square_{ip} &= N_{ip} e^{\mu - E_{Aip} - \psi_i} \\ \square_{in} &= N_{in} e^{\mu - E_{Ain} + \psi_i}, \end{aligned}$$

onde  $N_{ip}$  e  $N_{in}$  são as densidades superficiais para íons positivos e negativos, respectivamente, e  $\varphi_i$  ( $i = 1, 2$ ) são as energias eletrostáticas por unidade de  $K_B T$  na parede. A densidade superficial de cargas total em uma parede é dada por

$$\varphi_{total} = q(\varphi_{ip} - \varphi_{in}).$$

A equação de Poisson-Boltzmann fica escrita como

$$\begin{aligned} \frac{d^2 V}{dz^2} &= \frac{q}{\epsilon} (n_+ - n_-) \\ \frac{d^2 V}{dz^2} &= \frac{2qn_0}{\epsilon} e^{\mu - \Delta} \sinh \varphi, \end{aligned}$$

mas  $V = \frac{K_B T}{q} \varphi$ , logo

$$\frac{d^2 \varphi}{dz^2} = \frac{1}{L^2} e^{\mu - \Delta} \sinh \varphi, \quad (4.11)$$

onde  $L$  é o comprimento de intrínseco do problema. Ele se relaciona com o comprimento de Debye:  $\varphi_D = L e^{\Delta/2}$  [11].

Reescrevemos a equação (4.11) de forma mais compacta

$$\frac{d^2 \varphi}{dz^2} = A \sinh \varphi, \quad (4.12)$$

com  $A = \frac{1}{L^2} e^{\mu - \Delta}$ . Multiplicando os dois lados da equação (4.12) por  $\frac{d\varphi}{dz}$  e usando que  $\frac{d\psi}{dz} \left( \frac{d^2 \psi}{dz^2} \right) = \frac{1}{2} \frac{d}{dz} \left( \frac{d\psi}{dz} \right)^2$  obtemos

$$\left( \frac{d\varphi}{dz} \right)^2 = 2A (\cosh \varphi + c) \quad (4.13)$$

a constante  $c$  é calculada por meio das condições de contorno.

A lei da conservação do número de partículas permite escrever

$$\frac{N_+ + N_-}{2} + N_B + \frac{\varphi_{1p} + \varphi_{2p}}{2} + \frac{\varphi_{1n} + \varphi_{2n}}{2} = n_0 d, \quad (4.14)$$

onde

$$N_{\pm} = \int_{-d/2}^{d/2} n_{\pm} dz$$

e

$$N_B = \int_{-d/2}^{d/2} n_b dz = n_0 e^\mu d.$$

Usando as definições da densidade de carga superficial e de  $n_\pm(z)$ , chegamos ao seguinte resultado

$$\begin{aligned} e^{-\mu} = & 1 + \frac{1}{2n_0 d} (N_{1p} e^{-E_{A1p} - \psi_1} + N_{2p} e^{-E_{A2p} - \psi_2} + N_{1n} e^{-E_{A1n} + \psi_1} + \\ & + N_{2n} e^{-E_{A2n} + \psi_2}) + \frac{e^{-\Delta}}{d} \int_{-d/2}^{d/2} \cosh \Phi(z) dz, \end{aligned} \quad (4.15)$$

esta equação conecta o potencial químico com os potenciais na parede  $\Phi_1$  e  $\Phi_2$ .

Consideraremos que o campo elétrico formado na dupla camada é dado por

$$E(z = -d/2) = - \left( \frac{dV}{dz} \right)_{z=-d/2} = - \frac{K_B T}{q} \left( \frac{d\Phi}{dz} \right)_{z=-d/2}. \quad (4.16)$$

Na ausência de campo externo aplicado ao sistema, o campo elétrico devido à dupla camada é

$$E(z = \pm d/2) = \mp \frac{q \Phi_{1,2}}{d}.$$

Considerando um campo elétrico externo aplicado, a equação (4.16) torna-se

$$\begin{aligned} E(z = -d/2) &= - \frac{K_B T}{q} \left( \frac{d\Phi}{dz} \right)_{z=-d/2} = +q \left( \frac{\Phi_1 - \Sigma}{d} \right) \\ E(z = +d/2) &= - \frac{K_B T}{q} \left( \frac{d\Phi}{dz} \right)_{z=+d/2} = -q \left( \frac{\Phi_2 + \Sigma}{d} \right) \end{aligned} \quad (4.17)$$

onde  $\Sigma$  é a densidade superficial de cargas externas. Nas equações (4.17) consideramos que a parede localizada em  $z = -d/2$  está conectada com o pólo negativo da fonte.

A equação (4.17) completa o conjunto de equações para este modelo. Para concluirmos, consideraremos dois casos:  $\Phi_1 - \Sigma > 0$  (baixa voltagem) e  $\Phi_2 - \Sigma < 0$  (alta voltagem).

## Regime de baixa voltagem

Da equação (4.17), observa-se que o campo elétrico tem o seguinte comportamento:  $E(-d/2) > 0$  e  $E(d/2) < 0$ , então o potencial tem um mínimo em algum ponto da amostra. Usamos esta condição para calcularmos a constante na equação (4.13), assim

$$c = -\cosh \psi^*,$$

onde  $\psi^* = \psi(z = z^*)$ . A equação diferencial de primeira ordem é escrita como

$$\frac{d\psi}{dz} = \mp \frac{\sqrt{2}}{L} e^{(\mu-\Delta)/2} (\cosh \psi - \cosh \psi^*)^{1/2}. \quad (4.18)$$

Considerando que  $E(z) = -\frac{K_B T}{q} \left(\frac{d\psi}{dz}\right)$  e como sabemos o sinal do campo elétrico em cada extremidade, observamos que o sinal de  $-$  na equação (4.7) representa a região  $-d/2 \leq z < z^*$  e o sinal de  $+$  representa a região  $z^* < z \leq d/2$ .

A equação (4.18) tem de ser integrada nas duas regiões, isto é,

$$\int_{\psi^*}^{\psi_2} \frac{d\psi}{(\cosh \psi - \cosh \psi^*)^{1/2}} + \int_{\psi_1}^{\psi^*} \frac{d\psi}{(\cosh \psi - \cosh \psi^*)^{1/2}} = \sqrt{2} \frac{d}{L} e^{(\mu-\Delta)/2}, \quad (4.19)$$

a equação acima conecta o potencial químico com os potenciais na parede  $\psi_1$  e  $\psi_2$  e com o potencial relativo ao potencial mínimo  $\psi^*$ . A partir da equação (4.7) podemos calcular os valores  $\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=-d/2}$  e  $\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=d/2}$ , e, assim, usando a equação (4.17), obtemos

$$\frac{\sqrt{2} K_B T}{q^2 L} e^{(\mu-\Delta)/2} \sqrt{\cosh \psi_1 - \cosh \psi^*} = \frac{\psi_1 - \psi^*}{L} \\ \frac{\sqrt{2} K_B T}{q^2 L} e^{(\mu-\Delta)/2} \sqrt{\cosh \psi_2 - \cosh \psi^*} = \frac{\psi_2 + \psi^*}{L}. \quad (4.20)$$

Usando a equação da conservação do número de partículas por unidade de área (4.15), e as equações (4.19) e (4.20) podemos obter  $\mu$ ,  $\psi^*$ ,  $\psi_1$  e  $\psi_2$ .



## Regime de alta voltagem

No regime de alta voltagem, as cargas adsorvidas na parede são menores do que as enviadas pela fonte externa. Assim, usando a equação (4.17), observamos que o campo elétrico nunca é zero no intervalo  $-\bar{d}/2 \leq z \leq \bar{d}/2$ , pois  $E(-\bar{d}/2) < 0$  e  $E(\bar{d}/2) < 0$ , implicando que o potencial elétrico é uma função monótona de  $z$ .

Como sabemos, o sinal do campo elétrico neste regime e que o campo elétrico  $E = -\frac{dV}{dz}$ , escolhemos o sinal de  $+$  na equação (4.13), assim,

$$\int_{\psi_1}^{\psi_2} \frac{d\psi}{(\cosh \psi + c)^{\frac{1}{2}}} = \sqrt{2} \frac{\bar{d}}{L} e^{(\mu - \Delta)/2},$$

como não podemos calcular a constante  $c$  diretamente, encontramos uma equação que conecta  $c$  com  $\mu$ ,  $\psi_1$  e  $\psi_2$ .

Por meio da equação (4.13), podemos calcular as derivadas de  $\psi$  em cada parede e, com a expressão do campo elétrico (4.17), obteremos a seguinte equação:

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{2}K_B T}{qL} (\cosh \psi_1 + c)^{1/2} &= q \left( \frac{\Sigma - \psi_1}{\psi} \right) \\ \frac{\sqrt{2}K_B T}{qL} (\cosh \psi_2 + c)^{1/2} &= q \left( \frac{\Sigma + \psi_2}{\psi} \right). \end{aligned}$$

Obtivemos as equações fundamentais para o regime de alta voltagem. A equação (4.15) também é utilizada neste regime, encontramos um conjunto de equações que fornecem  $\mu$ ,  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  e  $c$  em termos de  $\Sigma$  e  $\bar{d}$ . A partir das equações fundamentais podemos calcular o potencial químico e os potenciais elétricos nas paredes. Contudo, o conjunto de equações muitas vezes é de difícil solução, assim, fazemos algumas considerações. Para simplificar consideramos que as paredes são idênticas ( $\psi_1 = \psi_2 = \psi_s$ , e a energia de adsorção são iguais nas duas paredes).

No próximo capítulo abordaremos o fenômeno de adsorção incluindo uma energia do tipo van der Waals, que é uma energia ligada a um tipo de interação com um certo alcance, isto é, trata-se de uma interação cuja importância se estende por um certo comprimento característico e, portanto, não está localizada na parede, como consideramos até aqui.

# Bibliografia

- [1] R. J. Hunter, *Introduction to Modern Colloid Science* (Oxford Science Publications, New York, 1989).
- [2] G. Barbero, L. R. Evangelista, *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals* (Taylor & Francis, London, 2006 )
- [3] Lúcio Cardozo Filho, Comunicação Privada (Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química).
- [4] A. W. Adamson, A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces* (John Willey & Sons, New York, 1997).
- [5] M. J. Júnior, L. Massi, *Introdução à Química de Colóides* (Notas de Aula digitais do Instituto de Química da Unesp).
- [6] J. C. B. Fernandes, L. T. Kubota, G. O. Neto, *Quim. Nova*, **1**, 24 (2001).
- [7] D. Myers, *Surface, Interfaces and Colloids: Principles and Applications* (John Wiley, New York, 1999).
- [8] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics* (Prentice Hall, New Jersey, 1995).
- [9] H. A. Pereira, Efeito da Adsorção Iônica Seletiva na Energia de Ancoramento e na Orientação Molecular de Cristais Líquidos Nemáticos, (Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2003).
- [10] P. A. Tipler, *Eletricidade, Magnetismo e Ótica*, (LTC, Rio de Janeiro, 1997).

- [11] G. Barbero, A. K. Zvezdin e L. R. Evangelista, *Physic Review E* **59**, 1846 (1998).

## Capítulo 5

# Fenômeno de Adsorção com a Inclusão da Força de van der Waals

Neste capítulo, vamos considerar o fenômeno de adsorção incluindo a força de van der Waals. Este potencial é atrativo e tem um certo comprimento de alcance. Também vamos comparar os efeitos da interação de van der Waals sobre os potenciais na amostra de cristal líquido nemático. Para isso vamos considerar a equação de Poisson-Boltzmann no regime de alta e baixa voltagem.

### 5.1 Histórico

Johannes Diederik van der Waals nasceu na Holanda na cidade de Leiden e recebeu o prêmio Nobel de Física em 1910, por sua contribuição na compreensão do estado gasoso e líquido da matéria. Seu trabalho possibilitou o estudo de sistemas em temperaturas próximas do zero absoluto [1].

O trabalho de van der Waals foi intitulado: *Sobre a Continuidade do Estado Líquido e Gasoso*. A contribuição mais conhecida é a equação de estado para os gases reais [2].

### 5.1.1 Força de van der Waals

As forças de van der Waals fazem com que moléculas e átomos neutros atraiam-se ou sejam atraídos por cargas elétricas, sendo as responsáveis por fenômenos fundamentais como a condensação de vapores e a cristalização de moléculas. Têm origem nas interações eletromagnéticas entre as moléculas do material. Essas interações estão relacionadas às cargas não localizadas das moléculas, que podem possuir em algum momento um dipolo.

Estas forças tem três fontes [3]:

1) Interação dipolo-dipolo. As moléculas de alguns materiais, embora eletricamente neutras, podem possuir um momento de dipolo elétrico permanente. Devido a alguma distorção na distribuição de carga elétrica, um lado da molécula é mais positivo e o outro ligeiramente mais negativo. A tendência é estas moléculas alinharem-se, e interagirem umas com as outras, por atração entre os dipolos opostos;

2) Dipolo-dipolo induzido. As moléculas que apresentam dipolos permanentes, podem distorcer a distribuição de carga elétrica em outras moléculas vizinhas, mesmo as que não possuem dipolos, por meio de uma polarização induzida;

3) Forças de dispersão de London. Neste caso, as moléculas não possuem momento de dipolo permanente, porém, pode existir uma força de atração. A natureza destas forças requer a mecânica quântica para sua correta descrição, foi reconhecida primeiramente pelo físico polonês Fritz London, que as relacionou com o movimento eletrônico das moléculas (estas forças foram apresentadas na seção 3.2.2). Estão presentes em todas as moléculas apolares, algumas vezes, mesmo entre moléculas polares.

Neste trabalho, não nos deteremos em aspectos quânticos da energia de van der Waals.

Em capítulos anteriores apresentamos a adsorção física e a química [4]. Na adsorção física predomina as forças do tipo van der Waals. No contexto dos cristais líquidos, as interações entre as moléculas são do tipo dipolo-dipolo, que é um tipo de interação de van der Waals [5].

Este tipo de interação também é considerado no caso da adsorção de íons na interface substrato-cristal líquido nemático.

## 5.2 Equação de Poisson-Boltzmann

Consideremos uma amostra de cristal líquido de espessura  $d$ , com as paredes idênticas localizadas em  $z = \pm d/2$ . A densidade no volume de cargas positivas e negativas é dada por

$$n_{\pm}(z) = n_0 e^{(\mu - \Delta \mp qV - u_{\pm}(z))/K_B T} \quad (5.1)$$

sendo  $u_{\pm}(z)$  as energias de van der Waals (cuja forma ainda não será explicitada). Além disso, por simplicidade faremos  $u_{\pm}(z) = u(z)$ , isto é, a mesma energia para os dois tipos de íons.

Recordando que  $\Pi(z) = \frac{qV(z)}{K_B T}$ ,  $\mu/K_B T \rightarrow \mu$ ,  $\Delta/K_B T \rightarrow \Delta$  e  $u(z)/K_B T \rightarrow U(z)$ , a distribuição (5.1) fica escrita como

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

com esta definição podemos calcular a densidade volumétrica de cargas por meio da expressão

$$\Pi(z) = q(n_+ - n_-),$$

usando esta expressão na equação de Poisson obtemos a equação de Poisson-Boltzmann

$$\frac{d^2 \Pi}{dz^2} = A e^{-U(z)} \sinh \Pi(z), \quad (5.2)$$

onde

$$A = \frac{e^{(\mu - \Delta)}}{L^2} \quad \text{e} \quad L^2 = \frac{\Pi K_B T}{2n_0 q^2}. \quad (5.3)$$

A equação diferencial (5.2) deve ser resolvida de modo que o valor do potencial seja um mínimo no centro da amostra, isto é,

$$\left( \frac{d\Pi}{dz} \right)_{z=0} = 0 \quad (5.4)$$

implicando que  $\Psi(z=0) = \Psi_0$ . Portanto, nesta abordagem,  $\Psi_0$  torna-se uma quantidade a ser determinada. Mais precisamente, a equação determina, formalmente, o valor de  $\Psi_0$ .

Uma outra equação pode ser obtida, usando o fato que apenas íons positivos são adsorvidos na parede produzindo, assim, um campo elétrico dado por

$$E(z = -d/2) = -\frac{k_B T}{q} \left( \frac{d\Psi}{dz} \right)_{z=-d/2} = \frac{\Psi}{\lambda_D}, \quad (5.5)$$

onde  $\Psi$  é a densidade superficial de cargas, dada por

$$\Psi = qN e^{(\mu - \psi_s)}$$

sendo  $N$  a densidade superficial total de sítios na parede. Combinando essas duas equações temos

$$-\frac{k_B T}{q} \left( \frac{d\Psi}{dz} \right)_{z=-d/2} = \frac{qN e^{(\mu - \psi_s)}}{\Psi}.$$

Por fim, usando as definições anteriores, escrevemos

$$\left( \frac{d\Psi}{dz} \right)_{z=-d/2} = -\frac{N}{2n_0 \lambda_D^2} e^{(\mu - \psi_s)}, \quad (5.6)$$

esta equação estabelece uma segunda relação envolvendo  $\Psi_0$ ,  $\Psi_s$  e  $\mu$ . A última das relações que devemos usar para complementar o sistema de equações com três incógnitas, é dada pela conservação do número de partículas por unidade de área. Considerando que as paredes que limitam a amostra sejam idênticas, a equação (4.14) fica escrita como

$$e^{-\mu} = 1 + \frac{N}{n_0 d} e^{-\psi_s} + e^{-\Delta} \frac{1}{d} \int_{-d/2}^{d/2} e^{-U(z)} \cosh \Psi(z) dz. \quad (5.7)$$

Esta equação nos fornece  $\mu$  em função de  $\Psi_0$  e  $\Psi_s$ . Substituindo estes resultados nas expressões anteriores, reduzimos o problema à solução de duas equações acopladas envolvendo  $\Psi_0$  e  $\Psi_s$ .

## 5.2.1 Potencial de van der Waals

Escrevendo a energia de van der Waals, consideramos um potencial contínuo por partes e fortemente localizado nas vizinhanças das superfícies, para representar o potencial de van der Waals na forma:

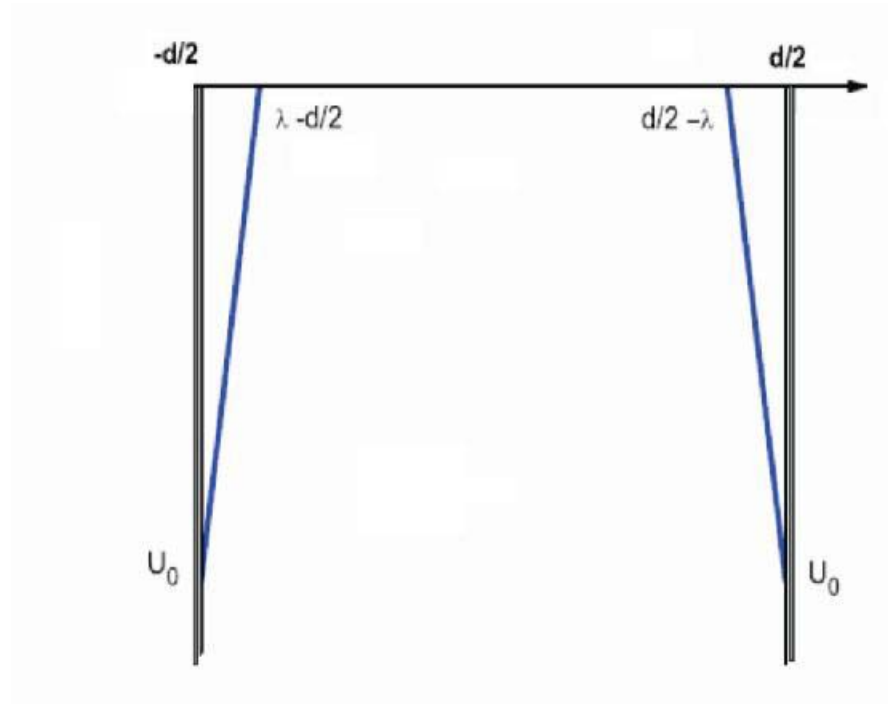


Figura 5.1: Potencial contínuo por partes,  $U_0 < 0$ .

$$U(z) = \begin{cases} \frac{U_0}{\lambda} \left[ \left( \frac{d}{2} - z \right) - \lambda \right], & -d/2 \leq z < \frac{d}{2} - \lambda \\ 0, & \frac{d}{2} - \lambda < z < \frac{d}{2} + \lambda \\ \frac{U_0}{\lambda} \left[ z + \left( \frac{d}{2} - \lambda \right) \right], & \frac{d}{2} + \lambda < z \leq d/2 \end{cases} \quad (5.8)$$

com  $U_0 < 0$ , mostrando que o potencial é atrativo. Este potencial está representado na figura (5.1). O potencial nas regiões podem ser escritos em uma forma compacta

$$U(z) = \begin{cases} az + b, & -d/2 \leq z < \frac{d}{2} - \lambda \\ 0, & \frac{d}{2} - \lambda < z < \frac{d}{2} + \lambda \\ a'z + b', & \frac{d}{2} + \lambda < z \leq d/2. \end{cases} \quad (5.9)$$



Dividindo as regiões em três intervalos, região I:  $-\frac{d}{2} \leq z < \frac{d}{2} - \lambda$ , região II:  $\frac{d}{2} - \lambda < z < \frac{d}{2}$  e região III:  $\frac{d}{2} < z \leq \frac{d}{2}$ .

Comparando as equações (5.8) e (5.9), temos

$$a = -\frac{U_0}{\lambda}, \quad a' = \frac{U_0}{\lambda}$$

e

$$b = b' = U_0 \left(1 - \frac{d}{2\lambda}\right).$$

A equação de Poisson (5.2) será reescrita como

$$\frac{d^2\phi}{dz^2} = \begin{cases} Ae^{-(az+b)} \sinh \lambda, & \text{(I)} \\ A \sinh \lambda, & \text{(II)} \\ Ae^{-(-az+b)} \sinh \lambda, & \text{(III)}. \end{cases} \quad (5.10)$$

Considerando a semelhança das equações nas regiões I e III, vamos tratá-las de forma condensada considerando a sua forma na região I.

Aplicaremos estes potenciais para os casos de alta e baixa voltagem, contudo, começaremos com um caso de energia de adsorção localizada, sem o potencial de van der Waals, para compararmos os dois casos no regime de baixa voltagem.

### 5.2.2 Baixa Voltagem- Sem Potencial de van der Waals

Neste caso, ignoramos a energia de van der Waals, ou seja, faremos  $U(z) = 0$  na equação (5.10). Ficando assim com

$$\frac{d^2\phi}{dz^2} = A \sinh \lambda. \quad (5.11)$$

Consideramos a versão linearizada da equação (5.11). Admitimos que

$$\sinh \lambda \approx \lambda.$$

Uma aproximação deste tipo implica que  $V/V_T \leq 0.4$  e  $V_T = \frac{K_B T}{q} \approx 25 \text{ mV}$  será o potencial a temperatura ambiente. Isso significa que a nossa análise

pode ser válida quando o potencial efetivamente aplicado sobre a amostra for tal que  $V \leq 10mV$ .

Escrevemos a equação (5.11) da seguinte forma

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = A\psi . \quad (5.12)$$

Devemos resolver essa equação com a condição (5.4). A solução de (5.12) é

$$\psi(z) = \psi_0 \cosh\left(\sqrt{Az}\right) = \psi_0 \cosh\left[\frac{z}{L}e^{(\mu-\Delta)/2}\right], \quad (5.13)$$

podemos encontrar  $\psi_0$ , calculando o valor de  $\psi$  no centro da amostra por meio da equação (5.13), assim,

$$\psi(z) = \psi_0 \cosh\left[\frac{z}{L}e^{(\mu-\Delta)/2}\right].$$

Usando o fato que  $\psi(z = -d/2) = \psi_s$ , obteremos

$$\psi_s = \psi_0 \cosh\left[\frac{d}{2L}e^{(\mu-\Delta)/2}\right], \quad (5.14)$$

a equação acima conecta as variáveis  $\psi_s$ ,  $\psi_0$  e  $\mu$ .

Uma outra equação pode ser obtida por meio do campo elétrico (5.5) na parede da amostra, ou seja

$$E(z = -d/2) = \frac{K_B T \psi_0}{qL} e^{(\mu-\Delta)/2} \sinh\left[\frac{d}{2L}e^{(\mu-\Delta)/2}\right] = \frac{Nq}{\psi} e^{(\mu-\psi_s)}, \quad (5.15)$$

ou

$$e^{(\mu-\psi_s)} = \frac{2n_0 L \psi_0}{N} e^{(\mu-\Delta)/2} \sinh\left[\frac{d}{2L}e^{(\mu-\Delta)/2}\right], \quad (5.16)$$

esta equação conecta as variáveis  $\psi_s$ ,  $\psi_0$  e  $\mu$ .

Por fim, usando a expressão para a conservação do número de partículas por unidade de área

$$e^{-\mu} = 1 + \frac{N}{n_0 d} e^{-E_A - \psi_s} + \frac{e^{-\Delta}}{d} \int_{-d/2}^{d/2} \cosh\psi(z) dz,$$

onde  $E_A$  é a energia de íons adsorvidos na parede por unidade de  $K_B T$ .

No caso de baixa voltagem consideramos

$$\cosh \square \approx 1$$

obtendo assim,

$$e^\mu = \frac{1}{1 + \frac{N}{n_0 d} e^{-E_A - \psi_s} + e^{-\Delta}}, \quad (5.17)$$

esta equação conecta  $\mu$  com  $\square_s$ . As equações fundamentais para este modelo são as equações (5.14), (5.16) e (5.17). Assim, a partir destas equações calculamos  $\square_s$ ,  $\square_0$  e  $\mu$ . Para isso, as equações são resolvidas numericamente.

### 5.2.3 Regime de Baixa Voltagem- Com Potencial de van der Waals

Consideramos agora a versão linearizada das equações (5.10). Assim,

$$\sinh \square \approx \square.$$

A equação, a ser resolvida na região I, tem a forma

$$\frac{d^2 \square}{dz^2} \approx A e^{-b} e^{-az} \square.$$

Propomos a seguinte transformação de variáveis

$$x = e^{-az}; \quad \text{com} \quad \frac{dx}{dz} = -ax.$$

A partir destas mudanças de variáveis, podemos escrever

$$\frac{d\square}{dz} = -ax \frac{d\square}{dx}, \quad \text{e} \quad \frac{d^2 \square}{dz^2} = a^2 x^2 \frac{d^2 \square}{dx^2} + a^2 x \frac{d\square}{dx}.$$

Desta maneira, a equação fica reescrita da seguinte forma:

$$x \frac{d^2 \square}{dx^2} + \frac{d\square}{dx} - B \square = 0, \quad (5.18)$$

com

$$B = \frac{A e^{-b}}{a^2} = \left( \frac{\square}{U_0 L} \right)^2 e^{\mu - \Delta - U_0 (1 - \frac{d}{2\lambda})}.$$

A solução geral da equação diferencial (5.18) é dada por

$$\Phi(x) = c_1 I_0(2\sqrt{Bx}) + 2c_2 K_0(2\sqrt{Bx})$$

onde  $I_0$  e  $K_0$  são as funções de Bessel de primeira e segunda espécie, respectivamente [6]. Assim, as soluções da equação de Poisson, nas regiões (I) e (III) podem ser escritas como

$$\begin{aligned}\Phi_1(x) &= c_1 I_0(2\sqrt{Bx}) + 2c_2 K_0(2\sqrt{Bx}) \\ \Phi_3(x') &= c'_1 I_0(2\sqrt{Bx'}) + 2c'_2 K_0(2\sqrt{Bx'}),\end{aligned}$$

considerando que  $x = e^{-az} = e^{(U_0/\lambda)z}$  e  $x' = e^{-a'z} = e^{-(U_0/\lambda)z} = 1/x$ . Para compactar ainda mais a notação, escrevemos

$$\begin{aligned}X(z) &= 2\sqrt{Bx} = -2 \left( \frac{\Phi}{U_0 L} \right) e^{\frac{\mu-\Delta-U_0}{2} \frac{U_0}{2\lambda}(z+d/2)}, \text{ (I)} \\ X'(z) &= 2\sqrt{Bx'} = -2 \left( \frac{\Phi}{U_0 L} \right) e^{\frac{\mu-\Delta-U_0}{2} \frac{U_0}{2\lambda}(z-d/2)}, \text{ (III)}.\end{aligned}$$

Devemos calcular as quantidades acima na superfície, assim, obteremos

$$X(z = -d/2) = X'(z = d/2) = -2 \left( \frac{\Phi}{U_0 L} \right) e^{\frac{\mu-\Delta-U_0}{2}} = X_s.$$

O sinal negativo foi tomado na raiz pois  $U_0 < 0$  e  $X > 0$ . Por outro lado, há uma relação que conecta as funções  $I_0$  e  $K_0$ , dada por  $K_0(X) = -\ln(X/2)I_0(X)$  [6]. Assim, as soluções da equação de Poisson nas regiões (I) e (III) tornam-se

$$\begin{aligned}\Phi_1(X) &= [c_1 - 2c_2 \ln\left(\frac{X}{2}\right)] I_0(X) \\ \Phi_3(X') &= [c'_1 - 2c'_2 \ln\left(\frac{X'}{2}\right)] I_0(X').\end{aligned} \quad (5.19)$$

Nas soluções acima há quatro constantes de integração. Contudo, elas não são independentes. Calculando  $\Phi_1(z = -d/2)$  e  $\Phi_2(z = d/2)$  concluiremos que  $c_1 = c'_1$  e  $c_2 = c'_2$ , pois consideramos as paredes idênticas, ou seja, o potencial nas duas paredes vale  $\Phi_s$ . Resta-nos agora determinar a solução da

equação de Poisson-Boltzmann na região (II). Nessa região, a equação de Poisson-Boltzmann tem a forma

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = A\psi ,$$

cuja solução pode ser escrita como

$$\psi(z) = \psi_0 \cosh(\sqrt{Az}) ,$$

que deve satisfazer a condição de contorno (5.4) e ser tal que  $\psi(z=0) = \psi_0$ . Juntando os resultados obtidos até aqui, podemos escrever as soluções na seguinte forma

$$\psi(z) = \begin{cases} \psi_1(X) = [c_1 - 2c_2 \ln(\frac{X}{2})] I_0(X) , & \text{(I)} \\ \psi(z) = \psi_0 \cosh(\sqrt{Az}) , & \text{(II)} \\ \psi_3(X') = [c_1 - 2c_2 \ln(\frac{X'}{2})] I_0(X') & \text{(III)} \end{cases} .$$

As duas constantes de integração, por ora desconhecidas, podem, na verdade, ser determinadas quando impusermos a condição de continuidade da solução. Antes disso, porém, devemos considerar o que ocorre com o potencial dentro da amostra. Admitamos que  $\psi_s > \psi_0$ . Nesse caso, espera-se que  $\psi_s$  seja uma função decrescente de  $z$ . Se fixarmos  $X_s$ ,  $X$  variará com  $z$ , no intervalo da região I na forma:

$$X(z) = X_s e^{-\frac{|U_0|}{2\lambda}(z+d/2)} . \quad (5.20)$$

Desse modo, quando  $z$  cresce desde  $z = -d/2$  a  $z = -d/2 + \delta$ ,  $X$  decresce. A função de Bessel que decresce quando  $X$  decresce é a função  $I_0(X)$ , como podemos verificar na figura (5.2). Assim, podemos fazer  $c_2 = 0$  e  $c_1 = \frac{\psi_s}{I_0(X_s)}$ , e teremos um potencial que cresce do centro para as superfícies. A solução, válida para a região I, adquire a seguinte forma

$$\psi_1(X) = \psi_s \frac{I_0(X)}{I_0(X_s)} .$$

Vamos ocupar-nos, doravante, com o que ocorre nas regiões I e II pois o mesmo tipo de análise pode ser feita, depois, para o que ocorre nas interfaces

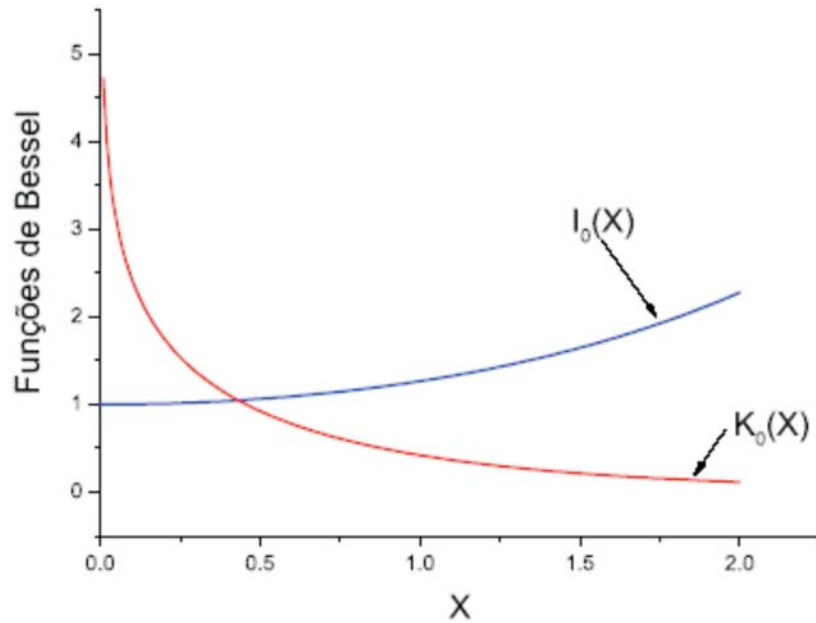


Figura 5.2: Funções de Bessel modificadas  $I_0(X)$  e  $K_0(X)$ . A função  $I_0(X)$  cresce a medida que  $X$  cresce. O comportamento de  $K_0(X)$  é oposto.

II e III. De fato, observando a figura (5.1) podemos escrever

$$\begin{aligned} \square_1(z = \square - d/2) &= \square_2(z = \square - d/2) \\ \square_2(z = d/2 - \square) &= \square_3(z = d/2 - \square). \end{aligned} \quad (5.21)$$

Calculando os valores de  $X$  nos pontos de continuidade

$$\begin{aligned} X(z = \square - d/2) &= X_s e^{U_0/\lambda} = X_1 \\ X'(z = d/2 - \square) &= X_s e^{U_0/\lambda} = X_2, \end{aligned}$$

assim

$$X_1 = X_2.$$

Usando a primeira equação de (5.21), obteremos

$$c_1 I_0(X_1) = \square_0 \cosh \left[ \sqrt{A} \left( \square - \frac{d}{2} \right) \right]$$

que fornece uma única relação conectando  $\Pi_0$ ,  $\Pi_s$  e  $\mu$ ,

$$\Pi_0 = \Pi_s \frac{I_0(X_1)}{I_0(X_s)} \operatorname{sech} \left[ \frac{U_0}{2} X_1 \left( 1 - \frac{d}{2\Pi} \right) \right]. \quad (5.22)$$

Para encontrarmos uma outra equação, utilizaremos a expressão (5.6)

$$\left( \frac{d\Pi}{dz} \right)_{z=-d/2} = \left( \frac{d\Pi_1}{dX} \frac{dX}{dz} \right)_{z=-d/2} = -\frac{N}{2n_0L^2} e^{(\mu-\psi_s)}. \quad (5.23)$$

Usando a definição de  $X$  dada por (5.20), podemos calcular a sua derivada em relação a  $z$

$$\left( \frac{dX}{dz} \right)_{z=-d/2} = \frac{U_0}{2\Pi} X_s \quad (5.24)$$

e a partir da definição de  $\Pi_1$  obteremos

$$\left( \frac{d\Pi_1}{dX} \right)_{X=X_s} = \frac{\Pi_s}{I_0(X_s)} \left( \frac{dI_0}{dX} \right)_{X=X_s} = \frac{\Pi_s I_1(X_s)}{I_0(X_s)} \quad (5.25)$$

usando o fato que  $\frac{dI_0}{dX} = I_1(X)$  onde  $I_1(X)$  é a função de Bessel de primeira espécie, de ordem 1 [6]. Combinando os resultados (5.24) e (5.25) em (5.23), teremos

$$\begin{aligned} e^{\mu-\psi_s} &= -\frac{n_0L^2}{N\Pi} X_s \left[ \frac{\Pi_s I_1(X_s)}{I_0(X_s)} \right] \\ e^{\mu-\psi_s} &= \frac{2n_0L}{N} e^{(\mu-\Delta-U_0)/2} \frac{\Pi_s I_1(X_s)}{I_0(X_s)}. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Encontramos uma outra equação envolvendo  $\Pi_0$ ,  $\Pi_s$  e  $\mu$ .

Para encontrarmos a última equação, usaremos a expressão (5.7). No regime de baixa voltagem esta equação fica escrita como

$$e^\mu \approx \frac{1}{1 + \frac{N}{n_0d} e^{-\psi_s} + e^{-\Delta} \frac{1}{d} \int_{-d/2}^{d/2} e^{-U(z)} dz} ,$$

levando-se em conta o potencial (5.8) e fazendo a integral nas respectivas regiões, vamos obter

$$e^{-\mu} = 1 + \frac{N}{n_0d} e^{-\psi_s} + e^{-\Delta} \left[ 1 - \frac{2\Pi}{U_0d} (-1 + U_0 + e^{-U_0}) \right]. \quad (5.27)$$

Completamos o conjunto de equações fundamentais para este problema. Este conjunto vai ser dado pelas equações (5.22), (5.26) e (5.27). A partir da equação (5.27) obtemos  $\mu$  em função de  $\Pi_s$ . Voltando com  $\mu$  assim obtido, nas equações (5.22) e (5.26) ficamos com duas equações com duas incógnitas, a saber,  $\Pi_s$  e  $\Pi_0$ . Essas equações devem ser resolvidas numericamente.

### 5.3 Regime de Alta Voltagem- Com Potencial de van der Waals

Nesta seção vamos resolver a equação de Poisson-Boltzmann, sujeita as condições (5.4), (5.5) e (5.7). Contudo, diferentemente das seções anteriores, consideraremos o caso de alta voltagem, os resultados obtidos serão comparados com a Ref. [7].

Usando a equação de Poisson-Boltzmann (5.2) e considerando a definição de  $\sinh \psi = \frac{e^\psi - e^{-\psi}}{2}$ , vamos ter

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi}{dz^2} &= Ae^{-U(z)} \left( \frac{e^\psi - e^{-\psi}}{2} \right) \\ \frac{d^2\psi}{dz^2} &= \frac{A}{2} (e^{|U|+\psi} - e^{|U|-\psi}), \end{aligned} \quad (5.28)$$

onde usamos o módulo da energia de van der Waals.

O regime que estamos considerando para este problema é de altos potenciais elétricos, ou seja  $|\psi| \gg 1$ . Assim,  $e^{|U|+\psi} \gg e^{|U|-\psi}$ . Portanto, a equação (5.28) fica escrita com o

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{A}{2} e^{|U|+\psi}, \quad (5.29)$$

para resolvermos a equação diferencial acima, propomos a seguinte mudança de variável

$$\begin{aligned} \phi &= \psi + |U| \\ \frac{d\phi}{dz} &= \frac{d\psi}{dz} + \frac{d|U|}{dz}, \end{aligned} \quad (5.30)$$

com a energia de van der Waals é uma função linear de  $\phi$ , a derivada segunda de  $\phi$  será

$$\frac{d^2\phi}{dz^2} = \frac{d^2\psi}{dz^2}. \quad (5.31)$$



A equação diferencial (5.29) torna-se

$$\frac{d^2\phi}{dz^2} = \frac{A}{2}e^\phi. \quad (5.32)$$

Esta mudança de variável é importante, pois podemos reduzi-la a equação de segunda ordem para uma equação de primeira ordem, para isso multiplicamos os dois lados da equação (5.32) por  $\frac{d\phi}{dz}$ , obtendo

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{d\phi}{dz} \right)^2 \right] &= \frac{d}{dz} \left[ \frac{A}{2} e^\phi \right] \\ \frac{d\phi}{dz} &= \sqrt{A} (e^\phi + c)^{1/2}, \end{aligned}$$

onde  $c$  é uma constante.

Para calcular esta constante, devemos usar a condição de contorno (5.4) e como a energia de van der Waals é zero no centro da amostra temos

$$\left( \frac{d\phi}{dz} \right)_{z=0} = 0.$$

Assim, a constante vai ser dada por

$$c = -e^{\phi_0}.$$

Podemos escrever a equação diferencial na forma

$$\frac{d\phi}{dz} = -\sqrt{A} (e^\phi - e^{\phi_0})^{1/2},$$

e realizar a integração para obter

$$\int_{\phi_s}^{\phi} \frac{d\phi}{(e^\phi - e^{\phi_0})^{1/2}} = - \int_{-d/2}^z \sqrt{A} dz, \quad (5.33)$$

onde

$$\begin{aligned} \phi_s &= U_0 + \psi_s, \\ \phi_0 &= \psi_0. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Para resolvermos a integral do lado esquerdo da equação (5.33), propomos a seguinte mudança de variável

$$(e^\phi - e^{\phi_0})^{1/2} = \tan\theta,$$

assim, o resultado fica dado por

$$2e^{-\phi_0/2} [t[\phi, \phi_0] - t[\phi_s, \phi_0]] = -\sqrt{A} \left(z + \frac{d}{2}\right), \quad (5.35)$$

onde usamos a notação

$$t[a, b] = \tan^{-1} \sqrt{e^{a-b} - 1}.$$

Em  $z = 0$ ,  $t[\phi_0, \phi_0] = 0$ , obtemos o seguinte resultado

$$t[U_0 + \psi_s, \psi_0] = \tan^{-1} \sqrt{e^{U_0 + \psi_s - \psi_0} - 1} = \frac{d}{4L} e^{(\mu - \Delta + \psi_0)/2}, \quad (5.36)$$

onde usamos a definição de  $A$  (5.3) e as definições dadas por (5.34). Este resultado pode ser substituído em (5.35), fornecendo

$$2e^{\psi_0/2} \left[ t[U + \psi, \psi_0] - \frac{d}{4L} e^{(\mu - \Delta + \psi_0)/2} \right] = -\frac{e^{(\mu - \Delta)/2}}{L} \left(z + \frac{d}{2}\right), \quad (5.37)$$

pois, na equação (5.37) consideramos  $|\mathcal{E}| = U$ . E a partir desta equação podemos isolar  $\psi$  e escrever:

$$\psi = -U + \psi_0 + \ln \left\{ 1 + \tan^2 \left[ \frac{z}{2L} e^{(\mu - \Delta + \psi_0)/2} \right] \right\}. \quad (5.38)$$

Este resultado é importante, pois por meio dele podemos obter uma outra equação fundamental para o problema em questão, ou seja, para isto usamos a equação (5.5). Desta maneira, vamos obter o seguinte resultado

$$\frac{K_B T}{qL} e^{(\mu - \Delta + \psi_0)/2} \tan \left[ \frac{d}{4L} e^{(\mu - \Delta + \psi_0)/2} \right] = \frac{qN}{\varepsilon} e^{\mu - \psi_s - U_0},$$

que pode ser resolvida na seguinte forma

$$e^{\mu - \psi_s - U_0} = \frac{4K_B T \varepsilon}{q^2 N d} t[U_0 + \psi_s, \psi_0] \tan \{ t[U_0 + \psi_s, \psi_0] \}, \quad (5.39)$$

onde usamos a definição (5.36). A equação (5.39) fornece a relação envolvendo  $\psi_0$  e  $\mu$ .

Com o fizemos nas seções anteriores, usamos a equação da conservação do número de partículas por unidade de área (5.7). Contudo, para este caso, escrevemos

$$e^{-\mu} = 1 + \frac{N}{n_0 d} e^{-\psi_s} + \frac{e^{-\Delta}}{d} \int_{-d/2}^{d/2} \frac{(e^{|U| + \psi} + e^{|U| - \psi})}{2} dz. \quad (5.40)$$

Com o estam os considerando o caso de alta voltagem , resta nos resolver a seguinte integral na equação (5.40) :

$$I = \int_{-d/2}^0 e^{|U|+\psi} dz \quad (5.41)$$

onde utilizamos o fato que a integral poderia ser escrita como  $\int_{-d/2}^0 \dots dz = 2 \int_{-d/2}^0 \dots dz$ .

Podemos escrever a equação (5.41) em termos de  $e$ , para isso, usamos a solução (5.38). Teremos:

$$\int_{-d/2}^0 e^{\psi_0} \sec^2 \left[ \frac{z}{2L} e^{(\mu-\Delta+\psi_0)/2} \right] dz = 2Le^{\psi_0} e^{-(\mu-\Delta+\psi_0)/2} \tan \left[ \frac{d}{4L} e^{(\mu-\Delta+\psi_0)/2} \right].$$

Substituindo o resultado da integral na equação (5.40), e com algumas manipulações, chegamos em

$$e^{-\mu} = 1 + \frac{N}{n_0 d} e^{-\psi_s} + \frac{e^{-\Delta+\psi_0}}{d} \frac{2L}{e^{(\mu-\Delta+\psi_0)/2}} \tan \left[ \frac{d}{4L} e^{(\mu-\Delta+\psi_0)/2} \right]$$

$$e^{-\mu} = 1 + \frac{N}{n_0 d} e^{-\psi_s} + \frac{e^{\psi_0-\Delta}}{2t [U_0 + \psi_s, \psi_0]} \tan [U_0 + \psi_s, \psi_0]. \quad (5.42)$$

Os resultados que encontramos são idênticos aos da Ref. [7]. Mas, agora, com o potencial de van der Waals no lugar da energia de adsorção  $\epsilon_0$ . Observamos, portanto, que há uma equivalência entre as duas abordagens: a desenvolvida na Ref.[7] e a que apresentamos. As equações fundamentais para este problema são as equações (5.36), (5.39) e, por fim, a equação (5.42). Essas equações serão resolvidas numericamente.

Encontramos as equações fundamentais referentes aos casos de alta e baixa voltagem. Para baixa voltagem, resolvemos um caso com energia de adsorção localizada na parede e outro com energia de atração com um certo comprimento de alcance.

Resolvendo as equações fundamentais para cada caso, encontramos um conjunto de variáveis  $\psi_s$ ,  $\psi_0$  e  $\mu$ . O conhecimento de  $\psi_s$  e  $\psi_0$  é importante para o cálculo do campo elétrico. O cálculo de  $\mu$  permite determinar a densidade superficial de cargas adsorvidas. Para resolvermos as equações utilizamos o software Mathematica. A análise dos resultados será apresentada no capítulo seguinte.

# Bibliografia

- [1] A. W. Adamson, A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces* (John Wiley & Sons, New York, 1997) .
- [2] H. B. Callen, *Thermodynamics* (John Wiley, New York, 1960) .
- [3] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces With Applications to Colloidal and Biological Systems* (Academic Press, London, 1985) .
- [4] G. Castellan *Fundamentos de Física-Química* (Livros Técnicos e Científicos Editora LTDA, 1986) .
- [5] G. Barbero, L. R. Evangelista *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals* (Taylor & Francis, London, 2006) .
- [6] E. Butkov, *Física-Matemática* (Livros Técnicos e Científicos Editora LTDA, Rio de Janeiro, 1988) .
- [7] H. A. Pereira, F. Bataloto e L. R. Evangelista, *Phys. Rev.* **88** 040701 (R) (2003) .

# Capítulo 6

## Análise dos Resultados

Neste capítulo, apresentaremos os gráficos de  $\psi_s$ ,  $\psi_0$  e de  $\mu$ . Nestes gráficos, analisaremos como essas variáveis se comportam em relação à espessura da amostra, do número de sítios adsorventes e o papel do potencial de van der Waals.

### 6.1 Baixa Voltagem

#### 6.1.1 Baixa Voltagem- Caso sem Potencial de van der Waals

As equações que encontramos considerando a energia de adsorção localizada são dadas por

$$\begin{aligned}\psi_s &= \psi_0 \cosh \left[ \frac{d}{2L} e^{(\mu-\Delta)/2} \right] \\ e^{(\mu-\psi_s)} &= \frac{2n_0 L \psi_0}{N} e^{(\mu-\Delta)/2} \sinh \left[ \frac{d}{2L} e^{(\mu-\Delta)/2} \right] \\ e^\mu &= \frac{1}{1 + \frac{N}{n_0 d} e^{-E_A - \psi_s} + e^{-\Delta}}.\end{aligned}\tag{6.1}$$

Para resolvermos essas equações, ou seja, obter  $\psi_s$ ,  $\psi_0$  e  $\mu$ , introduzimos as seguintes quantidades

$$b = \frac{N}{2n_0 L}, \quad D = \frac{d}{2L}.\tag{6.2}$$

Este sistema de equações foi resolvido com o uso do software Mathematica. Usamos como parâmetros os seguintes valores  $E_A = -10,0$ ,  $\Delta = 8,0$  e  $b = 235$ .

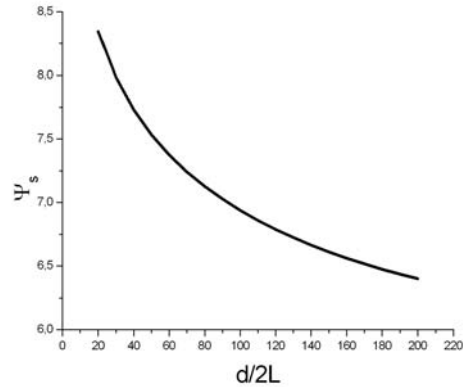


Figura 6.1: Comportamento de  $\psi_s$  em relação em relação a espessura da amostra.

Na figura (6.1) apresentam os o com portam ento de com  $d/2L$ . O potencial na superfície decresce com  $d/2L$ . Este com portam ento está em plena concordância com a Ref.[1].

O com portam ento do potencial no centro da amostra em função de  $d/2L$  é apresentado na figura (6.2), que está também em concordância com o resultado da Ref.[1].

Na figura (6.3) mostram os o perfil do potencial químico, que é o mesmo da Ref.[1].

Todas as figuras foram feitas para tom arm os com o referência na análise que segue. De fato, o acordo com a Ref.[1] é esperado, pois o cálculo numérico lá desenvolvido empregou as expressões completas, não aproximadas, para os potenciais.

### 6.1.2 Baixa Voltagem- Caso com Potencial de van der Waals

Neste caso, usamos o potencial atrativo de van der Waals contínuo por partes. As equações que obtivemos são dadas por

$$\psi_0 = \psi_s \frac{I_0(X_1)}{I_0(X_s)} \operatorname{sech} \left[ \frac{U_0}{2} X_1 \left( 1 - \frac{d}{2\lambda} \right) \right]$$

$$e^{\mu - \psi_s} = \frac{2n_0 L}{N} e^{(\mu - \Delta - U_0)/2} \frac{\psi_s I_1(X_s)}{I_0(X_s)}$$

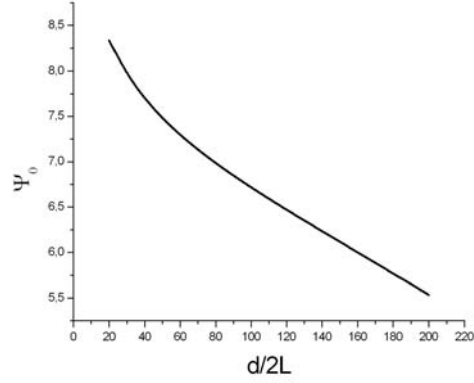


Figura 6.2: Comportamento de  $\Psi_0$  em relação a espessura da amostra.

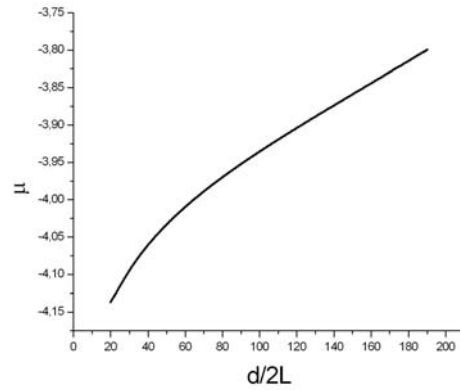


Figura 6.3: Comportamento de  $\mu$  em relação a espessura da amostra.

$$e^{-\mu} = 1 + \frac{N}{n_0 d} e^{-\psi_s} + e^{-\Delta} \left[ 1 - \frac{2\lambda}{U_0 d} (-1 + U_0 + e^{-U_0}) \right]. \quad (6.3)$$

Estas equações são resolvidas com o uso do software Mathematica e além de usar-  
mos os parâmetros dados por (6.2), introduzimos um novo parâmetro

$$c = \frac{L}{\lambda}, \quad (6.4)$$

para estes gráficos usamos:  $\Delta = 0, U_0 = -0,01, b = 235$  e  $c = 1,2$ .

Na figura (6.4) temos o perfil do potencial no centro da amostra, e na figura  
(6.5) do potencial químico, incluindo o potencial de van der Waals. O comporta-  
mento de ambas é similar ao apresentado com a energia localizada na parede, logo

essas quantidades não são afetadas pela inclusão desse potencial.

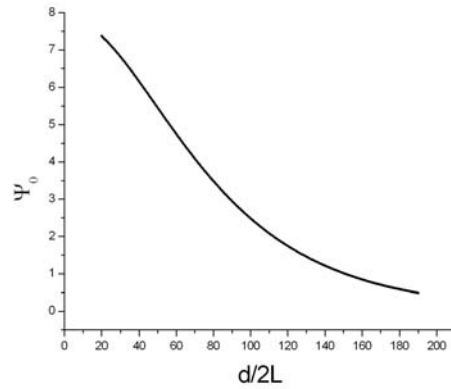


Figura 6.4: Comportamento de  $\Psi_0$  em relação a espessura da amostra.

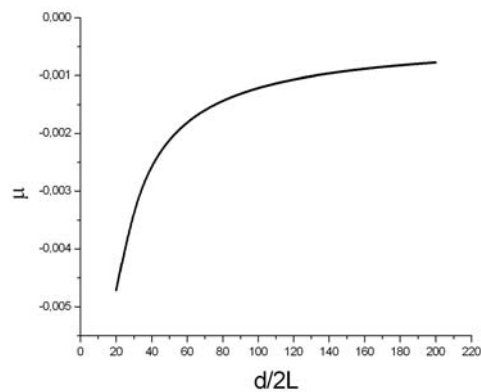


Figura 6.5: Comportamento de  $\mu$  em relação a espessura da amostra.

O comportamento do potencial na superfície em função da espessura da amostra é apresentado na figura (6.6). Neste caso, cresce com o aumento da espessura. Assim, mais íons são atraídos para a superfície, pois o potencial, agora deslocado ao longo de  $\lambda$ , é responsável pelo crescimento da densidade de íons nas proximidades da superfícies.



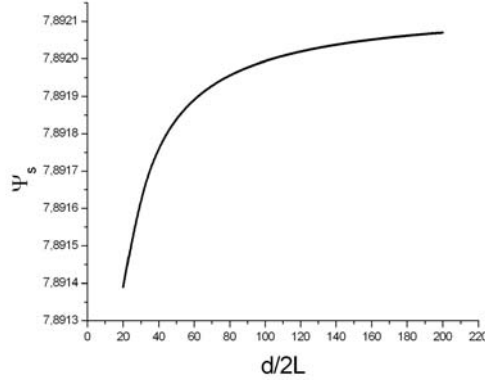


Figura 6.6: Comportamento de  $\psi_s$  em relação a espessura da amostra.

## 6.2 Alta Voltagem-Com Potencial de van der Waals

Neste caso, as equações fundamentais são dadas por

$$\begin{aligned} \tan^{-1} \sqrt{e^{U_0 + \psi_s - \psi_0} - 1} &= \frac{d}{4L} e^{(\mu - \Delta + \psi_0)/2} \\ e^{\mu - \psi_s - U_0} &= \frac{4K_B T \varepsilon}{q^2 N d} t [U_0 + \psi_s, \psi_0] \tan\{t [U_0 + \psi_s, \psi_0]\} \\ e^{-\mu} &= 1 + \frac{N}{n_0 d} e^{-\psi_s} + \frac{e^{\psi_0 - \Delta}}{2t [U_0 + \psi_s, \psi_0]} \tan\{t [U_0 + \psi_s, \psi_0]\}. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Resolvem estas equações numericamente usando que  $\mu = 8$ ,  $U_0 = -0,5$  e  $b = 235$ . As figuras (6.7), (6.8) e (6.9) mostram que para alta voltagem, o potencial de van der Waals, não tem nenhum efeito na amostra. Neste caso, reproduzimos os resultados obtidos em [2, 3].

Investigamos a dependência do potencial na superfície com a parâmetro  $b$ . Para isso, fizemos um gráfico variando  $b$  com os seguintes parâmetros:  $\mu = 8$ ,  $U_0 = -0,5$  e  $D = 1000$ .

Observa-se, a partir da figura (6.10), que para valores grandes de potencial na superfície chega a um valor de saturação, ou seja, para certos valores de  $b$  chegam a um comportamento similar ao da figura (6.6). Este comportamento é o esperado, pois, ao aumentar  $b$ , é o número de sítios por unidade de superfície,  $N$ , que aumenta. Assim, pode-se pensar que todos os íons a serem adsorvidos

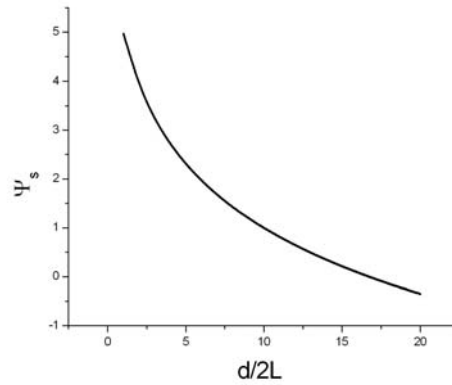


Figura 6.7: Comportamento de  $\psi_s$  em relação a espessura da amostra.

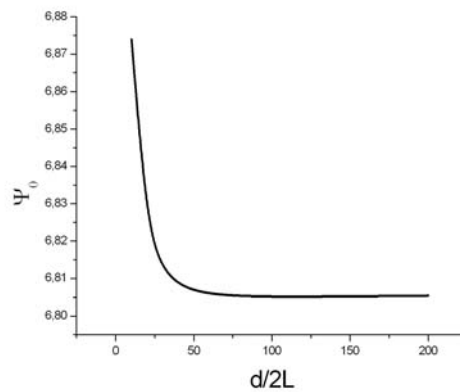


Figura 6.8: Comportamento de  $\psi_0$  em relação a espessura da amostra.

no volume e são efetivamente. Portanto, quanto maior o número de sítios livres (adsorventes) sobre a superfície, maior será o potencial de superfície. Contudo, há um valor de saturação, pois o número de íons na amostra é finito e o valor máximo de íons por unidade de área é  $\epsilon_0 d$ . Esse é o valor máximo esperado para a densidade superficial de carga.

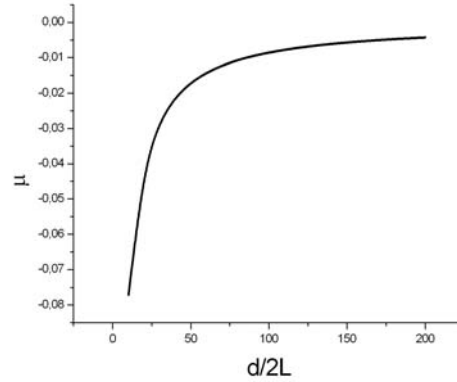


Figura 6.9: Comportamento de  $\mu$  em relação a espessura da amostra.

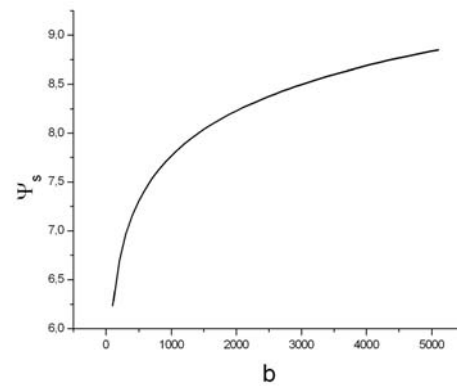


Figura 6.10: Comportamento de  $\mu_s$  em relação a  $b$

### 6.3 Conclusões

Neste trabalho, consideramos a influência da energia de van der Waals sobre o fenômeno da adsorção iônica em CLN e comparamos este efeito com o mesmo efeito representado por uma energia de adsorção localizada na superfície.

Para observarmos as mudanças que esta energia de van der Waals faz no cristal líquido, desenvolvemos o formalismo de Poisson Boltzmann, junto com as condições de contorno do problema. Obtivemos as equações fundamentais para esta análise.

A partir das equações fundamentais, exploramos os limites de baixa e de alta voltagem. No caso de baixa voltagem obtivemos uma solução analítica para o

problema, ou seja, encontram  $\psi(z)$  de forma exata. Concluímos que no caso de baixa voltagem, sem a energia de van der Waals, o comportamento de  $\psi_0$  e  $\mu$  é igual aos casos já pesquisados (energia de adsorção localizada). Por outro lado, no caso de baixa voltagem com energia de van der Waals não houve modificações de  $\psi_0$  e  $\mu$ , quando comparados com o caso anterior. Porém, o potencial na parede teve uma modificação, seu comportamento mostra que, aumentando a espessura, mais íons são atraídos, aumentando o potencial na parede.

No caso de alta voltagem, a energia de van der Waals não tem nenhum efeito extra sobre a amostra; isto foi observado pelos resultados que são idênticos aos resultados obtidos em [2]. Contudo, observa-se que aumentando o número de sítios adsorventes, o potencial na parede aumenta, que é um resultado esperado.

Assim, o modelo considerando uma energia de adsorção localizada na parede não perde informação quando consideramos uma forma para a energia de adsorção.

Com a perspectiva, mencionamos o fato de poderemos testar outros tipos de potenciais atrativos no formalismo de Poisson-Boltzmann, ou seja, neste trabalho usamos um potencial contínuo por partes da forma  $\psi(z) = az + b$ . Poderemos também investigar o problema com uma aplicação de uma voltagem externa, isto é, ligar os pólos de uma fonte nas paredes da amostra de cristal líquido, na forma de um capacitor, como é comumente feito. O campo elétrico responsável por uma transição de Fréedericksz pode ser calculado nos casos considerados neste trabalho. Contudo, essas idéias devem ser objeto de futuras investigações.

# Bibliografia

- [1] G. Barbero, A. K. Zvezdin e L. R. Evangelista, *Phys. Rev* E59 1846, (1998).
- [2] H. A. Pereira, F. Batalioto e L. R. Evangelista, *Physical Review* E68 040701(R), (2003).
- [3] H. A. Pereira, *Efeito da Adsorção Iônica Seletiva na Energia de Ancoramento e na Orientação Molecular de Cristais Líquidos Nematícos* (Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2003).