

FERNANDO DA SILVA RODRIGUES

TEORIA ESTATÍSTICA DOS EFEITOS DE SUPERFÍCIE NA ESTRUTURAÇÃO DA ÁGUA:
ESTUDO DAS FORÇAS DE HIDRATAÇÃO EM FILMES AQUOSOS

TESE DE

MESTRADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

1986

- *Aos meus pais*
- *Ao meu irmão Armando.*

AGRADECIMENTOS

- A Paulo Mascarello Bisch, pela orientação dedicada e pelo estímulo.
- Aos meus colegas do CBPF, pela amizade e pelas discussões "bandejônicas".
- À Helena, pelo esmerado trabalho datilográfico.
- À Myriam, pelos inúmeros favores.
- A Perlzwiebel, pela fantasia.

RESUMO

As forças de hidratação observadas em filmes aquosos extremamente finos ($\approx 40 \text{ \AA}$), são atribuídas à influência das superfícies no ordenamento das moléculas de água no interior do filme. Esta influência se traduz numa maior, ou menor, estruturação da água próxima às superfícies, em relação à fase homogênea. No presente trabalho, utilizamos um modelo microscópico para descrever a interação entre as moléculas de água através de pontes de hidrogênio. A ordem no filme é definida em função da deformação destas pontes, e o perfil de ordem é calculado com o auxílio do Formalismo do Funcional Densidade, convenientemente adaptado para levar em conta os graus de liberdade de orientação molecular. Finalmente, a força de hidratação é obtida a partir do perfil de ordem. Mostramos que esta força pode ser atrativa ou repulsiva, e que varia em função da espessura do filme com um comportamento monótono decrescente, ou oscilatório. Este comportamento depende das condições impostas sobre a densidade no interior do filme, e das condições de contorno adotadas, podendo ser comparado com experimentos recentes realizados com filmes formados entre camadas de lipídios, e entre placas de mica.

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	vii
INTRODUÇÃO	1
<u>CAPÍTULO I</u> - FORMALISMO DO FUNCIONAL DENSIDADE	7
1.1 - Função de Partição para Moléculas Poliatômicas	7
1.2 - Cálculo da Energia Livre	11
1.2.1 - Sistema sem Interação	14
1.2.2 - Efeito do Potencial de Interação: Funções de Correlação	16
1.2.3 - Densidade Local de Energia Livre	19
1.3 - Aproximação do Campo Médio	21
<u>CAPÍTULO II</u> - APLICAÇÕES DO FORMALISMO AO CASO DE UM FILME AQUOSO....	26
2.1 - Modelo de Interação Através de Pontes de Hidrogênio....	26
2.2 - Minimização da Energia Livre	30
2.3 - Cálculo do Perfil de Ordem	35
2.3.1 - Caso ρ Constante	36
2.3.2 - Caso ρ Variável	38
<u>CAPÍTULO III</u> - CÁLCULO DAS FORÇAS DE HIDRATAÇÃO	41
3.1 - Descrição de Alguns Resultados Experimentais	41
3.2 - Cálculo da Pressão de Disjunção	46
3.3 - Influência dos Parâmetros de Interação Molecular na For ça de Hidratação	51
<u>CONCLUSÕES</u>	58
<u>APÊNDICE A</u>	61
<u>APÊNDICE B</u>	64
<u>REFERÊNCIAS</u>	66

LISTA DE FIGURAS

<u>FIG.</u>		<u>PÁG.</u>
1.1	- Rotações que definem os ângulos de Euler	8
2.1	- Deformação da ponte de hidrogênio entre duas molé- culas de água	27
2.2	- Representação esquemática de um filme aquoso	31
3.1	- Métodos experimentais utilizados no estudo das for- ças de hidratação	42
3.2	- Representação esquemática da fase lamelar de uma so- lução de lipídios	43
3.3	- Forças de repulsão entre placas de mica imersas em uma solução de KCl	46
3.4	- Caminhos de integração utilizados no cálculo da pressão de disjunção	49

LISTA DE TABELAS

<u>TAB.</u>		<u>PÁG.</u>
3.1	- Parâmetros de interação em filmes aquosos entre camadas de lipídios	45
3.2	- Parâmetros utilizados no cálculo da força de hidratação	53

INTRODUÇÃO

O exemplo mais conhecido de filmes aquosos são os filmes formados em bolhas de sabão. O fascínio quase infantil despertado pelas bolhas de sabão, deixa a impressão de que estes sistemas não oferecem nenhum outro interesse além do puro entretenimento. No entanto, filmes e bolhas de sabão, têm merecido a atenção de grandes cientistas, tais como Hook, Newton, e Gibbs (1,2,3). Este interesse não se esgotou, pelo contrário, nota-se que os filmes de sabão e sistemas similares conseguiram uma posição de destaque na moderna literatura científica (4,5,6,7,8).

Filmes aquosos são formados facilmente através da introdução de um suporte em uma solução de detergentes (sabões). Quando o suporte é retirado da solução, o filme se forma. Sob a ação da gravidade, inicia-se um processo de adelgamento do filme, e logo se nota o aparecimento de cores de interferência, resultantes da luz refletida nas duas superfícies, indicando que a espessura do filme é da ordem do comprimento de onda da luz visível. Depois de algum tempo a espessura destes filmes é tão pequena ($\approx 1000 \text{ \AA}$), que ocorre interferência destrutiva de quase toda luz refletida. Nesta situação, o filme começa a apresentar regiões escuras. Finalmente, estes filmes escuros se estabilizam com espessuras que variam entre 40 e 1000 \AA . Da pequena quantidade de luz refletida nas partes escuras, podemos determinar sua espessura (4).

Os filmes aquosos há muito tempo têm merecido a atenção de estudiosos. Os primeiros trabalhos de que temos notícia datam do século XVII⁽¹⁾. O comportamento dos filmes de sabão, por exemplo, foi estudado por Newton⁽²⁾, já em 1704. Em suas pesquisas, Newton observou que as regiões coloridas nos filmes de sabão, depois de algum tempo, davam lugar a regiões escuras. Gibbs⁽³⁾ atribuiu o súbito adelgamento das regiões coloridas à uma atração entre as superfícies do filme, e supôs que algo semelhante a um aumento de viscosidade⁽⁴⁾ seria responsável pela estabilização das partes escuras.

Hoje sabemos que as partes escuras dos filmes aquosos podem ser divididas em dois grupos^(*):

1 - Common Black Films (CBF) - As forças de interação nos filmes aquosos estabilizados por surfactantes iônicos (detergentes e lipídios), com espessura entre 60 e 1000 Å, são relativamente bem conhecidas. Estas forças são de dois tipos: atração de van der Waals e repulsão eletrostática das superfícies. Uma característica dos CBF é que sua espessura de equilíbrio decresce com o aumento da concentração do eletrólito⁽⁴⁾. A causa disto é que o alcance da repulsão eletrostática decresce com o aumento desta concentração.

2 - Newton Black Films (NBF) - A natureza das forças de interação nos NBF, que se formam quando a concentração do eletrólito é muito alta, ainda não está totalmente esclarecida. Diferentemente dos CBF, a espessura de equilíbrio dos NBF, que é de aproximadamente 40 Å, é praticamente independente da concentração do eletrólito

^(*) Nomenclatura IUPAC⁽⁷⁾.

Filmes aquosos de pequena espessura, são também formados em vários tipos de fases heterogêneas, tais como suspensões de partículas coloidais, emulsões de outros líquidos em água, espumas e soluções de agregados micelares ⁽⁹⁾. Em geral, a presença de substâncias com atividade superficial (surfactantes), como detergentes ou lipídios, assim como a adição de sais, permite uma melhor interação entre os elementos dispersos, garantindo assim a estabilização destas fases.

O interesse nos sistemas citados acima, se justifica não somente pelas imediatas aplicações tecnológicas, como também pela importância em ciência fundamental. Como exemplos podemos citar o estudo de cristais líquidos liotrópicos, formados a partir de soluções micelares ^(10,11), e o estudo das interações entre membranas biológicas naturais ou reconstituídas, de grande importância para a Biofísica ^(12,13,14).

As propriedades de uma ampla faixa de sistemas coloidais envolvendo a formação de filmes aquosos de espessuras comparáveis com os CBF, podem ser explicadas supondo que o tipo de interação é uma combinação de forças elétricas e de van der Waals, isto é, pela Teoria DLVO ^(15,16). No entanto, numerosos experimentos não concordam com esta teoria ^(13,14,17,18). Tais experimentos, muitos dos quais envolvendo a formação de NBF, sugerem que um outro tipo de força, que não as de van der Waals e elétrica, deve ser considerado quando tratamos certos sistemas.

Já em 1929 ⁽¹⁹⁾, o conceito de camada de hidratação era utilizado para explicar a estabilização de filmes formados por colóides hidrofílicos. Postulou-se que a interação de algumas superfícies com a água, daria origem a uma estruturação

deste líquido. Tal estruturação teria como consequência um de -
créscimo da energia livre nas camadas de água próximas à super-
fície. A aproximação das superfícies daria origem à "força de
hidratação", ou "força stérica", ou ainda "força de solvatação".
Esta força corresponderia ao trabalho realizado para transferir
moléculas de água da região estruturada para a fase homogênea
(bulk).

Inicialmente acreditava-se que a estruturação da água
podia se estender por grandes distâncias ($> \mu\text{m}$), a partir das
superfícies do filme. Experimentos realizados por Derjaquim et
al. ⁽²⁰⁾ mostraram que, na verdade, a estruturação se estende
apenas por poucos nanômetros.

Em 1976 Marčelja ⁽²¹⁾ propos um modelo fenomenológico
para as forças de hidratação entre bicamadas de lecitina, no
qual a água é vista essencialmente como um conjunto de dipolos.
A força repulsiva teria origem na tendência das superfícies do
filme de alinhar os dipolos em direções opostas.

Recentemente, surgiram na literatura outros artigos
propondo extensões do modelo dipolar para a água, com o intuito
de tratar as forças de hidratação ^(22,23). Estes modelos permi-
tem prever um decaimento exponencial para a força de hidratação
em função da espessura do filme, em acordo com vários experimen-
tos ^(13,14,18), mas o cálculo das constantes de decaimento perma-
nece como um problema de difícil solução.

Marčelja ⁽²⁴⁾, num artigo de revisão, abordou o proble-
ma das forças de hidratação utilizando o conceito de deformação
de pontes de hidrogênio. Neste trabalho foi utilizada uma exten-
são do modelo de Pople para as pontes de hidrogênio ⁽²⁵⁾. Entre-
tanto, no desenvolvimento proposto, a água no filme é vista co-

mo se sua estrutura fosse a mesma do gelo, e a constante de decaimento obtida é apenas 1/4 da experimental.

No presente trabalho pretendemos estabelecer o papel das pontes de hidrogênio nas forças de hidratação. Com este intuito lançaremos mão de uma extensão do modelo de Marčelja ⁽²⁴⁾, mas considerando a água do filme essencialmente como um fluido. O formalismo do funcional densidade será utilizado na formulação de uma teoria estatística do comportamento das pontes de hidrogênio na água. Nosso objetivo é calcular, a partir de um modelo microscópico de interação molecular, as propriedades macroscópicas dos filmes de água observadas experimentalmente.

Organizamos o trabalho da seguinte maneira:

No Capítulo I apresentamos uma proposta de extensão do Formalismo do Funcional Densidade ^(26,27) para sistemas formados por moléculas poliatômicas. Desta forma obtemos uma expressão para a densidade de energia livre destes sistemas.

Utilizando uma aproximação de campo médio, mostramos que o potencial intermolecular pode ser colocado sob a mesma forma do potencial externo. Esta aproximação permite que obtemos uma expressão simples para a densidade de energia livre, que é reduzida à sua forma local através de uma expansão em gradientes.

No Capítulo II aperfeiçoamos o modelo de Marčelja para as pontes de hidrogênio, introduzindo um potencial intermolecular que depende tanto da deformação das pontes de hidrogênio, quanto da distância entre os átomos de oxigênio das moléculas. Mostramos também que, com o uso de aproximações convenientes, podemos caracterizar a deformação das pontes de hidrogênio atra-

vês de um único ângulo de Euler, obtendo desta forma a energia potencial do sistema.

Com o potencial proposto deduzimos uma expressão para a densidade de energia livre no filme utilizando os resultados do Capítulo I. Mostramos então, através da minimização da energia livre, que podemos caracterizar o perfil de ordem no interior do filme aquoso, por meio de uma grandeza que denominamos parâmetro de ordem.

A equação envolvendo o parâmetro de ordem é resolvida em primeiro lugar para o caso de fase homogênea. No caso não homogêneo duas situações são consideradas. A primeira visa comparar nossos resultados com os obtidos por Marčelja ⁽²⁴⁾, considerando que a densidade no interior do filme é constante. Na segunda supomos que o potencial químico no interior do filme é o mesmo da fase homogênea, da qual o filme é formado.

Finalmente, no Capítulo III, o formalismo desenvolvido nos Capítulos I e II é utilizado no cálculo da pressão de disjunção.

Inicialmente é feita uma breve descrição dos aparatos empregados nos experimentos envolvendo forças de hidratação. Em seguida calculamos a pressão de disjunção resultante do perfil de ordem obtido no Capítulo II. Com a introdução de uma forma simples para a parte do potencial de interação, que é dependente apenas da distância entre os núcleos de oxigênio, mas utilizando valores realistas para os parâmetros moleculares (deduzidos por Pople ⁽²⁵⁾), obtivemos os valores numéricos necessários para o cálculo da força de hidratação. Finalmente este resultado foi comparado com dados experimentais de artigos publicados recentemente ^(13, 18).

CAPÍTULO I

FORMALISMO DO FUNCIONAL DENSIDADE

O Formalismo do Funcional Densidade é hoje considerado uma importante ferramenta no estudo da Mecânica Estatística de fluídos não uniformes ^(26,27).

Neste capítulo apresentaremos a base do formalismo, estendendo-o para o caso em que os graus de liberdade de rotação molecular são considerados, com o intuito de levar em conta a falta de simetria esférica da molécula de água.

1.1 - FUNÇÃO DE PARTIÇÃO PARA MOLÉCULAS POLIATÔMICAS

Consideremos um Hamiltoniano que descreve um sistema de N moléculas, da seguinte forma:

$$H_N = E_C^N + E_V^N + E_P^N + \sum_{i=1}^N U(\vec{r}_i, \Omega_i) \quad (1.1)$$

onde E_V é a energia vibracional, E_C é a energia cinética e E_P é a energia potencial de interação. $U(\vec{r}_i, \Omega_i)$ é um potencial externo que depende tanto da posição \vec{r}_i como da orientação Ω_i da molécula i . Ω é dado pelos ângulos de Euler (θ, ϕ, ψ) , (conforme Fig. 1.1).

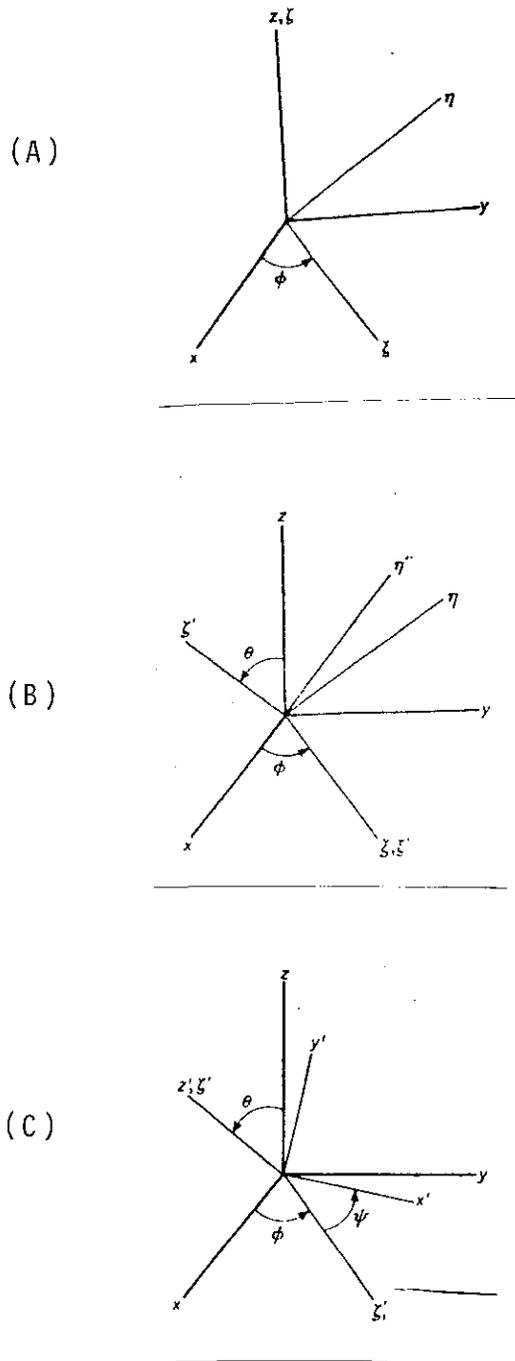


FIGURA 1.1 - Rotações que definem os ângulos de Euler.
(A) Primeira rotação, de ϕ em torno de Z
(B) Segunda rotação, de θ em torno do eixo ξ
(C) Terceira rotação, de ψ em torno do eixo ζ'

A energia cinética E_C é decomposta em energia de translação e energia de rotação:

$$E_C^N = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \frac{p_i^2}{m} + \sum_{i=1}^N R_i \quad (1.2)$$

onde (veja ref. (28)):

$$R_i = \frac{1}{2} A (\dot{\phi}_i \text{sen} \psi_i \text{sen} \theta_i + \dot{\theta}_i \text{cos} \psi_i)^2 + B (\dot{\phi}_i \text{cos} \psi_i \text{sen} \theta_i - \dot{\theta}_i \text{sen} \psi_i)^2 + C (\dot{\phi}_i \text{cos} \theta_i + \dot{\psi}_i)$$

$p_i = mv_i$ é o momento de translação e A, B e C os momentos principais de inércia da molécula i.

A energia de interação é uma função de todas as coordenadas moleculares

$$E_P^N = E_P^N (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N) \quad (1.3)$$

A função de partição no ensemble gran-canônico é dada por:

$$e^W = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N \quad (1.4)$$

onde $\beta = 1/k_B T$ e μ é o potencial químico do sistema. Z_N é a função de partição no ensemble canônico de um sistema com N moléculas

$$Z_N = \text{Tr}_{\exp} (-\beta H_N) \quad (1.5)$$

A operação traço é efetuada sobre todas as configurações possíveis do sistema, levando em conta os graus de liberdade de vibração, rotação e translação. Em uma aproximação clássica (29), pode-se efetuar parcialmente o traço sobre os graus de vibração, independentemente dos demais. Neste caso, a função de partição se reduz à seguinte expressão:

$$Z_N = \frac{Z_{\text{vib}}^N}{\sigma^N h^{6N} N!} \left\{ \prod_{\alpha=1}^N d^3 \vec{r}_\alpha d^3 p_\alpha d\Omega_\alpha d^3 p_{\Omega_\alpha} \exp - \beta [E_C^N + E_P^N + \sum_{i=1}^N U(\vec{r}_i, \Omega_i)] \right\} \quad (1.6)$$

O fator σ nesta equação é consequência do número de orientações indistinguíveis da molécula. (No caso da molécula de água $\sigma = 2$.) Em coordenadas cartesianas $d^3 r = dx dy dz$ e $d^3 p = dp_x dp_y dp_z$. Em termos dos ângulos de Euler $d\Omega = d\theta d\phi d\psi$, e $d^3 p_\Omega = dp_\theta dp_\phi dp_\psi$, onde

$$p_\phi = \frac{\partial R}{\partial \dot{\phi}} \quad , \quad p_\theta = \frac{\partial R}{\partial \dot{\theta}} \quad , \quad p_\psi = \frac{\partial R}{\partial \dot{\psi}} \quad . \quad (1.7)$$

Para integrar nos momenta, é conveniente fazer a seguinte transformação de coordenadas (28):

$$\begin{aligned} u &= [p_\theta \cos\psi + (p_\phi - p_\psi \cos\theta) \frac{\text{sen}\psi}{\text{sen}\theta}] \\ v &= -[p_\theta \text{sen}\psi - (p_\phi - p_\psi \cos\theta) \frac{\text{cos}\psi}{\text{sen}\theta}] \\ w &= p_\psi \end{aligned} \quad (1.8)$$

Integrando em p_α e utilizando (1.8), a função de partição é dada por:

$$Z_N = \frac{z_{\text{vib}}^N}{\sigma^N N!} \left\{ \left[\frac{2\pi mkT}{h^4} \right]^{\frac{3N}{2}} \int \prod_{\alpha=1}^N \sin\theta_{\alpha} d^3\vec{r}_{\alpha} d\Omega_{\alpha} \exp -\beta \left[\frac{u^2}{2A} + \frac{v^2}{2B} + \frac{w^2}{2C} + \sum_{i=1}^N U(\vec{r}_i, \Omega_i) + E_p \right] \right\} \quad (1.9)$$

onde m é a massa molecular. Integrando em $u, v, e w$ teremos ainda:

$$Z_N = \frac{z_{\text{vib}}^N}{\sigma^N N!} \left\{ \left[\frac{(2\pi kT)^3 m^{3/2} (A.B.C)^{1/2}}{h^6} \right]^N \int \prod_{\alpha=1}^N \sin\theta_{\alpha} d^3\vec{r}_{\alpha} d\Omega_{\alpha} \exp -\beta \left[\sum_{i=1}^N U(\vec{r}_i, \Omega_i) + E_p \right] \right\} \quad (1.10)$$

A função de partição no ensemble gran-canônico é finalmente obtida, substituindo (1.10) na equação (1.4).

$$e^W = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{N!} L_N \int \prod_{\alpha=1}^N \sin\theta_{\alpha} d^3\vec{r}_{\alpha} d\Omega_{\alpha} \exp -\beta \left[\sum_{i=1}^N U(\vec{r}_i, \Omega_i) + E_p \right] \quad (1.11)$$

onde

$$L_N = \left[\frac{z_{\text{vib}}}{\sigma h^6} \cdot (2\pi kT)^3 m^{3/2} (A.B.C)^{1/2} \right]^N \quad (1.12)$$

1.2 - CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE

Neste ponto vamos introduzir o operador densidade definido da seguinte forma:

$$\rho_M(\vec{r}, \Omega) = \sum_{\alpha=1}^N \delta(\vec{r}-\vec{r}_\alpha) \delta(\Omega-\Omega_\alpha) \quad (1.13)$$

onde

$$\delta(\vec{r}-\vec{r}_\alpha) = \delta(x-x_\alpha) \delta(y-y_\alpha) \delta(z-z_\alpha) \quad (1.14)$$

e

$$\delta(\Omega-\Omega_\alpha) = \frac{\delta(\theta-\theta_\alpha) \delta(\phi-\phi_\alpha) \delta(\psi-\psi_\alpha)}{\text{sen}\theta_\alpha}$$

Vamos também definir o que chamaremos potencial de um corpo $u(\vec{r}, \Omega)$

$$u(\vec{r}, \Omega) = \beta\mu - \beta U(\vec{r}, \Omega) \quad (1.15)$$

Usando estas definições a equação (1.11) é reescrita:

$$e^W = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{L_N}{N!} \int \prod_{\alpha=1}^N d^3r_\alpha d\bar{\Omega}_\alpha \exp \left[\left(\int d^3r d\bar{\Omega} u(\vec{r}, \Omega) \rho_M(\vec{r}, \Omega) \right) - \beta E_P \right] \quad (1.16)$$

onde $d\bar{\Omega} \equiv \text{sen}\theta d\theta d\phi d\psi$.

Através desta expressão podemos facilmente demonstrar a seguinte propriedade:

$$\begin{aligned} \frac{\delta W}{\delta u(\vec{r}, \Omega)} &= \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{L_N}{N!} \int \prod_{\alpha=1}^N d^3r_\alpha d\bar{\Omega}_\alpha \exp \left[\int d^3\vec{r} d\bar{\Omega} u(\vec{r}, \Omega) \rho_M(\vec{r}, \Omega) - \beta E_P \right] \cdot \rho_M(\vec{r}, \Omega)}{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{L_N}{N!} \int \prod_{\alpha=1}^N d^3r_\alpha d\bar{\Omega}_\alpha \exp \left[\int d^3\vec{r} d\bar{\Omega} u(\vec{r}, \Omega) \rho_M(\vec{r}, \Omega) - \beta E_P \right]} \\ &\equiv \langle \rho_M(\vec{r}, \Omega) \rangle \end{aligned} \quad (1.17)$$

No que segue, o valor médio de $\rho_M(r, \Omega)$, $\langle \rho_M(\vec{r}, \Omega) \rangle$ será denotado simplesmente por $\rho(\vec{r}, \Omega)$. Vamos também definir uma energia livre adimensional dada por:

$$F' = \int d^3\vec{r} d\bar{\Omega} u(\vec{r}, \Omega) \rho(\vec{r}, \Omega) - W \quad (1.18)$$

A relação entre F' e a energia livre de Helmholtz F é obtida usando-se as relações (1.15) e (1.18):

$$\begin{aligned} \beta F &= \beta(\mu N - PV) = \beta\mu N - W \\ &= \beta\mu N + F' - \int d^3\vec{r} d\bar{\Omega} u(\vec{r}, \Omega) \rho(\vec{r}, \Omega) \\ &= F' + \beta \int d^3\vec{r} d\bar{\Omega} U(\vec{r}, \Omega) \rho(\vec{r}, \Omega) \end{aligned} \quad (1.19)$$

A derivada funcional de F' em relação a $\rho(\vec{r}, \Omega)$ é calculada a partir de (1.18):

$$\begin{aligned} \frac{\delta F'}{\delta \rho(\vec{r}, \Omega)} &= \\ u(\vec{r}, \Omega) + \int d^3\vec{r}' d\bar{\Omega}' \rho(\vec{r}', \Omega') \frac{\delta u(\vec{r}, \Omega)}{\delta \rho(\vec{r}, \Omega)} - \int d^3\vec{r}' d\bar{\Omega}' \frac{\delta W}{\delta u(\vec{r}', \Omega')} \cdot \\ &\quad \cdot \frac{\delta u(\vec{r}', \Omega')}{\delta \rho(\vec{r}, \Omega)} \end{aligned} \quad (1.20)$$

Usando ainda a equação (1.17), teremos:

$$\frac{\delta F'}{\delta \rho(\vec{r}, \Omega)} = u(\vec{r}, \Omega) \quad (1.21)$$

A equação (1.21) demonstra que a função F' é um funcional da densidade local $\rho(\vec{r}, \Omega)$. No que segue demonstraremos como pode ser obtida explicitamente esta relação funcional.

1.2.1 - SISTEMA SEM INTERAÇÃO

Nesta seção vamos calcular o valor médio de $\rho_M(\vec{r}, \Omega)$, para um sistema no qual as partículas não interagem entre si. Neste caso, a expressão (1.17) se reduz à seguinte forma:

$$\rho(\vec{r}, \Omega) =$$

$$\frac{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta\mu N)}{N!} L_N \left\{ \int \prod_{\alpha=1}^N d^3\vec{r}_{\alpha} d\Omega_{\alpha} \exp[-\beta \left(\sum_{i=1}^N U(\vec{r}_i, \Omega_i) \right)] \cdot \sum_{\alpha=1}^N \delta(\vec{r}-\vec{r}_{\alpha}) \delta(\Omega-\Omega_{\alpha}) \right\}}{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta\mu N)}{N!} L_N \left\{ \int d^3\vec{r} d\bar{\Omega} \exp[-\beta U(\vec{r}, \Omega)] \right\}^N} \quad (1.22)$$

É fácil mostrar que a integração sucessiva em $d^3\vec{r}_i$ do numerador de (1.22) leva à seguinte expressão:

$$\begin{aligned} & \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta\mu N)}{N!} L_N \left\{ \int \prod_{\alpha=1}^N d\bar{\Omega}_{\alpha} [\delta(\Omega-\Omega_1) \exp(-\beta U(\vec{r}, \Omega_1))] I_{\Omega_2} I_{\Omega_3} \dots I_{\Omega_N} + \right. \\ & + I_{\Omega_1} \delta(\Omega-\Omega_2) \exp(-\beta U(\vec{r}, \Omega_2)) I_{\Omega_3} \dots I_{\Omega_N} + \dots + \\ & \left. + I_{\Omega_1} I_{\Omega_2} \dots I_{\Omega_{N-1}} \delta(\Omega-\Omega_N) \exp(-\beta U(\vec{r}, \Omega_N)) \right\} \quad (1.23) \end{aligned}$$

onde

$$I_{\Omega_i} \equiv \int \exp[-\beta U(\vec{r}_i, \Omega_i)] d^3\vec{r}_i \quad (1.24)$$

Integrando também sucessivamente de $d\Omega_i$ obtemos finalmente:

$$\sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta\mu N)}{N!} L_N N I^{N-1} \exp[-\beta U(\vec{r}, \Omega)] \quad (1.25)$$

onde

$$I = \int \text{sen}\theta \, d^3\vec{r} d\Omega \exp[-\beta U(\vec{r}, \Omega)] \quad (1.26)$$

Então:

$$\rho(\vec{r}, \Omega) = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta\mu N)}{N!} L_N N I^{N-1} \exp[-\beta U(\vec{r}, \Omega)]}{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta\mu N)}{N!} L_N I^N} \quad (1.26)$$

Uma vez que no numerador o termo $N = 0$ não contribui, podemos mostrar que os dois somatórios são idênticos, e portanto:

$$\rho(\vec{r}, \Omega) = \frac{\exp[u(\vec{r}, \Omega)]}{\gamma} \quad (1.28)$$

onde

$$\gamma \equiv \frac{\sigma h^6}{Z_{\text{vib}} (2\pi kT)^3 (A.B.C)^{1/2} .m^{3/2}} \quad (1.29)$$

Concluimos que para um sistema em que a interação entre as moléculas é desprezível, o potencial de um corpo é dado por:

$$u(\vec{r}, \Omega) = \ln[\rho(\vec{r}, \Omega) \gamma] \quad (1.30)$$

Podemos igualmente mostrar, usando as relações (1.18) e (1.30)

que a energia livre na ausência de interações é dada por:

$$F' = F'_0 \equiv \int d^3\vec{r}d\vec{\Omega} \ln[\rho(\vec{r}, \Omega) \gamma] \rho(\vec{r}, \Omega) - W \quad (1.31)$$

Utilizando as relações (1.17) e (1.28), podemos mostrar que $\delta W / \delta u(\vec{r}, \Omega) = \exp[u(\vec{r}, \Omega)] / \gamma$, então:

$$W = \int d^3\vec{r}d\vec{\Omega} \rho(\vec{r}, \Omega) \quad (1.32)$$

Utilizando (1.32) a equação (1.31) reduz-se à seguinte expressão:

$$F' = F'_0 \equiv \int d^3\vec{r}d\vec{\Omega} \rho(\vec{r}, \Omega) \{ \ln[\rho(\vec{r}, \Omega) \gamma] - 1 \} \quad (1.33)$$

1.2.2 - EFEITO DO POTENCIAL DE INTERAÇÃO: FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO

Vamos considerar os efeitos das interações através da introdução de um potencial efetivo, isto é, podemos propor para $\rho(\vec{r}, \Omega)$ a seguinte forma:

$$\rho(\vec{r}, \Omega) = \frac{\exp[u(\vec{r}, \Omega) + C(\vec{r}, \Omega)]}{\gamma} \quad (1.34)$$

Vamos mostrar que $C(\vec{r}, \Omega)$ pode ser obtido de um potencial introduzindo a função

$$\Phi \equiv F'_0 - F' \quad (1.35)$$

Sua derivada funcional é obtida das equações (1.20) e (1.31)

$$\frac{\delta\Phi}{\delta\rho(\vec{r},\Omega)} = \frac{\delta F_0'}{\delta\rho(\vec{r},\Omega)} - \frac{\delta F'}{\delta\rho(\vec{r},\Omega)} = \ln[\gamma\rho(\vec{r},\Omega)] - u(\vec{r},\Omega) \quad (1.36)$$

e através de (1.34) podemos demonstrar que:

$$\frac{\delta\Phi}{\delta\rho(\vec{r},\Omega)} = C(\vec{r},\Omega) \quad (1.37)$$

As derivadas funcionais de $C(\vec{r},\Omega)$ nos fornecem as funções de correlação de ordem mais elevada

$$\begin{aligned} C(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \Omega_1, \Omega_2) &= \frac{\delta C(\vec{r}_1, \Omega_1)}{\delta\rho(\vec{r}_2, \Omega_2)} \\ C(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) &= \frac{\delta C(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \Omega_1, \Omega_2)}{\delta\rho(\vec{r}_3, \Omega_3)} \end{aligned} \quad (1.38)$$

As quantidades Φ e C são funcionais da densidade $\rho(\vec{r},\Omega)$, em cada ponto do sistema. Esta dependência será indicada por $\Phi(\bar{\rho})$ e $C(\bar{\rho})$, onde $\bar{\rho}$ representa o conjunto dos valores de $\rho(\vec{r},\Omega)$ no sistema. Podemos escrever a função Φ da seguinte forma:

$$\Phi(\bar{\rho}) = \Phi(\bar{\rho}) - \Phi(0) \quad (1.39)$$

uma vez que $\Phi(0) = 0$, já que a interação entre as moléculas se torna desprezível quando a densidade tende a zero. Consequentemente, podemos derivar as seguintes relações:

$$\Phi(\bar{\rho}) = \Phi(\bar{\rho}) - \Phi(0) = \int_0^1 ds \frac{d}{ds} \Phi(s\bar{\rho}) = \int_0^1 ds \frac{\delta}{\delta s} \int d^3\vec{r}_1 d\vec{\Omega}_1 \Phi(s\bar{\rho}) =$$

$$\begin{aligned}
 &= \int_0^1 ds \int d^3\vec{r}_1 d\bar{\Omega}_1 \frac{\delta}{\delta s\bar{\rho}} (\Phi(s\bar{\rho})) \rho(\vec{r}, \Omega_1) = \\
 &= \int d^3r_1 d\bar{\Omega}_1 \int_0^1 ds C(\vec{r}_1, \Omega_1, s\bar{\rho}) \rho(\vec{r}_1, \Omega_1) \quad . \quad (1.40)
 \end{aligned}$$

Analogamente:

$$C(\vec{r}_1, \Omega_1, \bar{\rho}) = \int d^3\vec{r}_2 d\bar{\Omega}_2 \int_0^1 ds C(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \Omega_1, \Omega_2, s\bar{\rho}) \rho(\vec{r}_2, \Omega_2) \quad (1.41)$$

Então a energia livre em (1.35) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$F = F'_0 - \Phi = F'_0 - \int d^3r_1 d\bar{\Omega}_1 \int_0^1 ds C(\vec{r}_1, \Omega_1, s\bar{\rho}) \rho(\vec{r}_1, \Omega_1) \quad (1.42)$$

mas usando a (1.41), podemos ainda deduzir que:

$$\begin{aligned}
 F' &= F'_0 - \Phi = \\
 F'_0 &- \int d^3\vec{r}_1 d\bar{\Omega}_1 \int_0^1 ds \int d^3r_2 d\bar{\Omega}_2 \int_0^1 ds' C(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \Omega_1, \Omega_2, s's\bar{\rho}) \rho(\vec{r}_2, \Omega_2) \rho(\vec{r}_1, \Omega_1) \\
 &\quad (1.43)
 \end{aligned}$$

Finalmente introduzindo a definição:

$$\bar{C}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \Omega_1, \Omega_2, \bar{\rho}) \equiv 2 \int_0^1 s ds \int_0^1 ds' C(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \Omega_1, \Omega_2, s's\bar{\rho}) \quad , \quad (1.44)$$

obtemos a seguinte expressão para a energia livre, no caso de um sistema com interações:

$$F' = F'_0 - \frac{1}{2} \int d^3\vec{r}_1 d\bar{\Omega}_1 d^3\vec{r}_2 d\bar{\Omega}_2 \bar{C}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \Omega_1, \Omega_2, \bar{\rho}) \rho(\vec{r}_1, \Omega_1) \rho(\vec{r}_2, \Omega_2) \quad . \quad (1.45)$$

1.2.3 - DENSIDADE LOCAL DE ENERGIA LIVRE

Utilizando as equações (1.33) e (1.45), podemos reescrever F' da seguinte forma:

$$F' = \int d^3\vec{r} d\bar{\Omega} \bar{F}(\vec{r}, \Omega) \quad (1.46)$$

onde

$$\begin{aligned} \bar{F}(\vec{r}, \Omega) = & \rho(\vec{r}, \Omega) \{ \ln[\gamma \rho(\vec{r}, \Omega)] - 1 \} - \\ & - \frac{1}{2} \rho(\vec{r}, \Omega) \int d^3\vec{r}'_2 d\bar{\Omega}_2 [\bar{C}(\vec{r}, \Omega, \vec{r} + \vec{r}'_2, \Omega_2, \rho) \cdot \rho(\vec{r} + \vec{r}'_2, \Omega_2)] \quad (1.47) \end{aligned}$$

Para um potencial de alcance finito, $\bar{F}(\vec{r}, \Omega)$ é local, isto é, depende de forma apreciável apenas das densidades nos pontos dentro de uma pequena região delimitada por um raio δ , a partir do ponto \vec{r} . δ corresponde ao raio de ação das forças de interação. Supondo que a distribuição de densidades varie pouco nesta região, podemos generalizar a aproximação local utilizada na referência (27). Vamos expandir \bar{C} na eq. (1.47) em termos da distribuição $\rho(\vec{r}, \Omega)$ no ponto \vec{r} , isto é:

$$\begin{aligned} \bar{C}(\vec{r}, \vec{r}_2, \Omega, \Omega_2, \bar{\rho}) = & \bar{C}(\vec{r}, \vec{r}_2, \Omega, \Omega_2, \rho(\vec{r}, \Omega)) + \\ & + \int d^3\vec{r}_3 d\bar{\Omega}_3 \bar{C}(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \Omega, \Omega_2, \Omega_3, \rho(\vec{r}, \Omega)) \cdot [\rho(\vec{r}_3, \Omega_3), \rho(\vec{r}, \Omega_3)] + \\ & + \frac{1}{2} \int d^3\vec{r}_3 d\bar{\Omega}_3 d^3\vec{r}_4 d\bar{\Omega}_4 \bar{C}(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4, \Omega, \Omega_2, \Omega_3, \Omega_4, \rho(\vec{r}, \Omega)) \times \\ & \times [\rho(\vec{r}_3, \Omega_3) - \rho(\vec{r}, \Omega_3)] \times [\rho(\vec{r}_4, \Omega_4), \rho(\vec{r}, \Omega_4)] + \dots \quad (1.48) \end{aligned}$$

As funções de correlação que aparecem no segundo membro da equação (1.48), correspondem às funções de correlação de um sistema uniforme com densidade $\rho(\Omega)$ igual à densidade $\rho(\vec{r}, \Omega)$ no ponto \vec{r} .

Da invariância translacional num sistema uniforme (com densidade $\rho(\vec{r}, \Omega)$) decorre que :

$$\bar{C}(\vec{r}, \vec{r}_2, \Omega, \Omega_2, \rho(\vec{r}, \Omega)) = \bar{C}^0(\vec{r}_2 - \vec{r}, \Omega, \Omega_2, \rho(\vec{r}, \Omega)) \quad (1.49)$$

$$\bar{C}(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \Omega, \Omega_2, \Omega_3, \rho(\vec{r}, \Omega)) = \bar{C}^0(\vec{r}_2 - \vec{r}, \vec{r}_3 - \vec{r}, \Omega, \Omega_2, \Omega_3, \rho(\vec{r}, \Omega))$$

Substituindo estes resultados na expressão de densidade de energia livre (1.47) obtemos:

$$\begin{aligned} \bar{F}(\vec{r}, \Omega) = & \rho(\vec{r}, \Omega) \{ \ln[\gamma \rho(\vec{r}, \Omega)] - 1 \} - \\ & - \frac{1}{2} \rho(\vec{r}, \Omega) \int d^3\vec{r}_2 d\bar{\Omega}_2 \{ \bar{C}^0(\vec{r}_2, \Omega, \Omega_2, \rho(\vec{r}, \Omega)) + \\ & + \int d^3\vec{r}_3 d\bar{\Omega}_3 \bar{C}^0(\vec{r}_2, \vec{r}_3, \Omega, \Omega_2, \Omega_3, \rho(\vec{r}, \Omega)) \cdot [\rho(\vec{r} + \vec{r}_3, \Omega_3) - \rho(\vec{r}, \Omega_3)] + \\ & + \frac{1}{2} \int d^3\vec{r}_3 d^3\vec{r}_4 d\bar{\Omega}_3 d\bar{\Omega}_4 \bar{C}^0(\vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4, \Omega, \Omega_2, \Omega_3, \Omega_4, \rho(\vec{r}, \Omega)) \times \\ & \times [\rho(\vec{r} + \vec{r}_3, \Omega_3) - \rho(\vec{r}, \Omega_3)] \times [\rho(\vec{r} + \vec{r}_4, \Omega_4) - \rho(\vec{r}, \Omega_4)] + \dots \} \rho(\vec{r} + \vec{r}_2, \Omega_2) \dots \end{aligned} \quad (1.50)$$

Simultaneamente vamos expandir $\rho(\vec{r} + \vec{r}_2, \Omega_2)$ em série de Taylor em torno de \vec{r}

$$\rho(\vec{r}+\vec{r}_2, \Omega_2) = \rho(\vec{r}, \Omega_2) + \vec{r}_2 \cdot \nabla \rho(\vec{r}, \Omega_2) + \frac{1}{2} (\vec{r}_2 \cdot \nabla)^2 \rho(\vec{r}, \Omega_2) + \dots \quad (1.51)$$

Utilizando o mesmo procedimento para $\rho(\vec{r}+\vec{r}_3, \Omega_3)$ e $\rho(\vec{r}+\vec{r}_4, \Omega_4)$ substituindo na equação (1.50), e desprezando os termos de ordem superior à derivada segunda, finalmente obtemos:

$$\begin{aligned} \bar{F}(\vec{r}, \Omega) = & \rho(\vec{r}, \Omega) \{ \ln[\gamma \rho(\vec{r}, \Omega)] - 1 \} - \\ & - \frac{1}{2} \rho(\vec{r}, \Omega) \int d^3\vec{r}_2 d\bar{\Omega}_2 \{ \bar{C}^0(\vec{r}_2, \Omega, \Omega_2, \rho(\vec{r}, \Omega_2)) + \\ & + \int d^3\vec{r}_3 d\bar{\Omega}_3 \bar{C}^0(\vec{r}_2, \vec{r}_3, \Omega, \Omega_2, \Omega_3, \rho(\vec{r}, \Omega)) \cdot (\vec{r}_3 \cdot \nabla \rho(\vec{r}, \Omega_3) + \frac{1}{2} (\vec{r}_3 \cdot \nabla)^2 \rho(\vec{r}, \Omega_3)) + \\ & + \frac{1}{2} \int d^3\vec{r}_3 d^3\vec{r}_4 d\bar{\Omega}_3 d\bar{\Omega}_4 \bar{C}^0(\vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4, \Omega, \Omega_2, \Omega_3, \Omega_4, \rho(\vec{r}, \Omega)) \times \\ & \times (\vec{r}_3 \cdot \nabla \rho(\vec{r}, \Omega_3) + \frac{1}{2} (\vec{r}_3 \cdot \nabla)^2 \rho(\vec{r}, \Omega_3)) \cdot (\vec{r}_4 \cdot \nabla \rho(\vec{r}, \Omega_4) + \frac{1}{2} (\vec{r}_4 \cdot \nabla)^2 \rho(\vec{r}, \Omega_4)) \} \times \\ & \times \{ \rho(\vec{r}, \Omega_2) + \vec{r}_2 \cdot \nabla \rho(\vec{r}, \Omega_2) + \frac{1}{2} (\vec{r}_2 \cdot \nabla)^2 \rho(\vec{r}, \Omega_2) \} \quad (1.52) \end{aligned}$$

A expressão (1.52) é a generalização, levando-se em conta a possibilidade de orientação molecular, da expressão para a densidade local de energia livre quando desprezamos termos de ordem superior à derivada segunda (ref. (26)).

1.3 - APROXIMAÇÃO DO CAMPO MÉDIO

Vamos considerar que o potencial de interação possa ser descrito somente pelos termos de interação de pares:

$$E_p = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \Omega_i, \Omega_j) = \sum_i V_1(\vec{r}_i, \Omega_i) \quad (1.53)$$

onde

$$V_1(\vec{r}_i, \Omega_i) \equiv \frac{1}{2} \sum_j V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \Omega_i, \Omega_j) \quad (1.54)$$

Podemos colocar $V_1(\vec{r}_i, \Omega_i)$ sob a seguinte forma:

$$V_1(\vec{r}_i, \Omega_i) = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} d\bar{\Omega} V_2(\vec{r}_i, \vec{r}, \Omega_i, \Omega) \sum_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \delta(\Omega - \Omega_j) \quad (1.55)$$

ou ainda usando a definição (1.15)

$$V_1(\vec{r}_i, \Omega_i) = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} d\bar{\Omega} V_2(\vec{r}_i, \vec{r}, \Omega_i, \Omega) \rho_M(\vec{r}, \Omega) \quad (1.56)$$

Utilizando a aproximação do campo médio, isto é, considerando

$$\rho_M(\vec{r}, \Omega) \approx \rho(\vec{r}, \Omega) \quad (1.57)$$

na eq. (1.56), temos que

$$V_1(\vec{r}_i, \Omega_i) = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} d\bar{\Omega} V_2(\vec{r}_i, \vec{r}, \Omega_i, \Omega) \rho(\vec{r}, \Omega) \quad (1.58)$$

ou seja,

$$E_P = \sum_i V_i(\vec{r}_i, \Omega_i) = \sum_i \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} d\bar{\Omega} V_2(\vec{r}_i, \vec{r}, \Omega_i, \Omega) \rho(\vec{r}, \Omega) \quad (1.59)$$

Neste caso o potencial $V(\vec{r}_i, \Omega_i)$ depende somente das coordenadas da partícula i . O potencial de interação assume então a mesma forma do potencial externo $\sum_{i=j}^N U(\vec{r}_i, \Omega_i)$ na equação (1.1).

Seguindo o mesmo procedimento adotado na seção 1.2.1, podemos mostrar que quando levamos em conta o efeito das interações, através do potencial médio (1.58), a densidade é dada por:

$$\rho(\vec{r}, \Omega) = \frac{\exp[u(\vec{r}, \Omega) - \beta V_1(\vec{r}, \Omega)]}{\gamma} \quad (1.60)$$

Concluimos então que

$$C(\vec{r}, \Omega) = -\beta V_1(\vec{r}, \Omega) \quad (1.61)$$

Os coeficientes de correlação de ordem superior podem ser obtidos derivando funcionalmente $C(\vec{r}, \Omega)$. Das eqs. (1.38) e (1.44), podemos facilmente mostrar que:

$$\bar{C}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \Omega_1, \Omega_2) = \frac{\beta}{2} V_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \Omega_1, \Omega_2) \quad (1.62)$$

e

$$\bar{C}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j; \Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_j) = 0 \quad \text{para } j \geq 3$$

Utilizando a invariância translacional de V_2 , isto é, $V_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \Omega_1, \Omega_2) = V_2(\vec{r}_2 - \vec{r}_1, \Omega_1, \Omega_2)$, das eqs. (1.52) e (1.62), podemos mostrar que:

$$\begin{aligned} \bar{E}(\vec{r}, \Omega) &= f_0(\rho(\vec{r}, \Omega)) + \\ &+ \frac{1}{4} \rho(\vec{r}, \Omega) \int d^3\vec{r}_2 d\bar{\Omega}_2 \beta V_2(\vec{r}_2, \Omega, \Omega_2) [\vec{r}_2 \cdot \nabla \rho(\vec{r}, \Omega) + \frac{1}{2} (\vec{r}_2 \cdot \nabla)^2 \rho(\vec{r}, \Omega_2)] \end{aligned} \quad (1.63)$$

onde

$$f_0(\rho(\vec{r}, \Omega)) \equiv$$

$$\rho(\vec{r}, \Omega) \{ \ln[\gamma \rho(\vec{r}, \Omega)] - 1 \} + \frac{1}{4} \rho(\vec{r}, \Omega) \int d^3\vec{r}_2 d\bar{\Omega}_2 \beta V_2(\vec{r}_2, \Omega, \Omega_2) \rho(\vec{r}, \Omega_2) \quad (1.64)$$

O segundo termo da direita da equação (1.64) pode ser melhorado usando-se a invariância rotacional de V_2 , ou seja,

$$\int d^3\vec{r}_2 V_2(\vec{r}_2, \Omega, \Omega_2) x_2 = 0 \quad (1.65)$$

e

$$\int d^3\vec{r}_2 V_2(\vec{r}_2, \Omega, \Omega_2) x_2^2 = \frac{1}{3} \int d^3\vec{r}_2 V_2(\vec{r}_2, \Omega, \Omega_2) r_2^2$$

(relações válidas também para as coordenadas y e z). Neste caso o termo proporcional a \vec{r}_2 se anula, e obtemos em (1.63) a seguinte simplificação:

$$\begin{aligned} \bar{f}(\vec{r}, \Omega) &= f_0(\rho(\vec{r}, \Omega)) + \frac{\rho(\vec{r}, \Omega)}{24} \int d^3\vec{r}_2 d\bar{\Omega}_2 [\beta V_2(\vec{r}_2, \Omega, \Omega_2) r_2^2 \nabla^2 \rho(\vec{r}, \Omega_2)] = \\ &= f_0(\rho(\vec{r}, \Omega)) + \frac{\rho(\vec{r}, \Omega)}{24} \nabla^2 \int d^3\vec{r}_2 d\bar{\Omega}_2 \beta V_2(\vec{r}_2, \Omega, \Omega_2) r_2^2 \rho(\vec{r}, \Omega_2) \end{aligned} \quad (1.66)$$

Utilizando em (1.66) a relação

$$\nabla \cdot (\phi \nabla a) = \nabla a \cdot \nabla \phi + \phi \nabla^2 a \quad (1.67)$$

com

$$\phi = \frac{\rho(\vec{r}, \Omega)}{24} \quad \text{e} \quad a = \int d^3\vec{r}_2 d\bar{\Omega}_2 \beta V_2(\vec{r}_2, \Omega, \Omega_2) r_2^2 \rho(\vec{r}, \Omega_2)$$

a densidade de energia livre assume finalmente a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \bar{f}(\vec{r}, \Omega) &= f_0(\rho(\vec{r}, \Omega)) - \\ &- [\nabla \int d^3\vec{r}_2 d\bar{\Omega}_2 \rho V_2(\vec{r}_2, \Omega, \Omega_2) \vec{r}_2^2 \rho(\vec{r}, \Omega_2)] \cdot \nabla \left(\frac{\rho(\vec{r}, \Omega)}{24} \right) + \end{aligned}$$

$$+ \nabla \cdot \left[\frac{\rho(\vec{r}, \Omega)}{24} \nabla \int d^3\vec{r}_2 d\bar{\Omega}_2 \beta V_2(\vec{r}_2, \Omega, \Omega_2) \vec{r}_2^2 \rho(\vec{r}, \Omega_2) \right] \quad (1.68)$$

Esta expressão simplificada será usada no Capítulo II, para tratar o problema dos filmes de água.

CAPÍTULO II

APLICAÇÕES DO FORMALISMO AO CASO DE UM FILME AQUOSO

2.1 - MODELO DE INTERAÇÃO ATRAVÉS DE PONTES DE HIDROGÊNIO

Através de estudos do papel dos elétrons desemparelhados na ponte de hidrogênio e sua influência na estruturação dos líquidos, Pople ^(25,30) formulou uma teoria das propriedades da água, baseada na dependência angular da energia das pontes de hidrogênio entre as moléculas de água.

Pople supõe que no gelo, as flutuações térmicas provocam pequenas deformações nas quatro pontes de hidrogênio, mantendo-se, no entanto, a posição molecular na rede cristalina. Na fusão, Pople supõe que as pontes se deformam consideravelmente desfazendo-se a ordem cristalina, e dando lugar à desordem característica da fase líquida. Entretanto, apenas uma pequena fração das pontes de hidrogênio efetivamente se romperia na fusão, e mesmo a temperaturas mais altas a fração de pontes rompidas seria pequena. Este modelo parece ser qualitativamente consistente com os resultados experimentais ⁽³¹⁾, e com os cálculos de Dinâmica Molecular ⁽³²⁾.

No modelo de Pople a energia associada à deformação de uma ponte é dada por $E(\omega) = -g' \cos \omega$, onde g' é a constante de deformação da ponte de hidrogênio ($g' = 3,78 \times 10^{-13}$ erg). e ω é o desvio, em relação linha O-O, da ligação O-H ou do orbital

dos elétrons desemparelhados (veja Fig. 2.1).

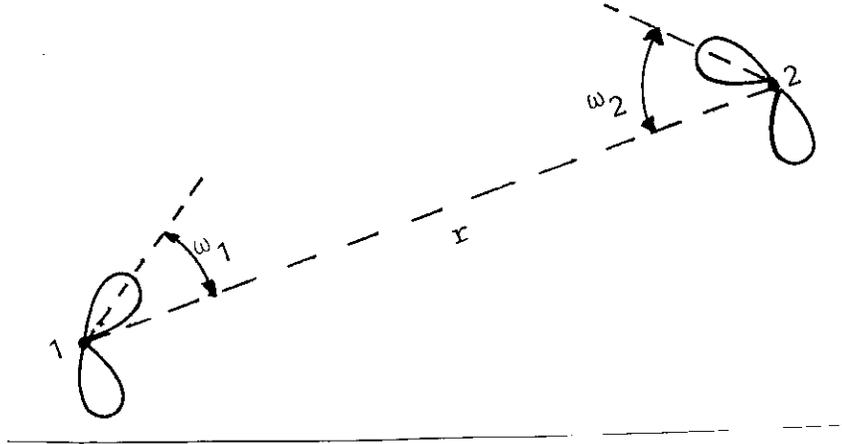


FIGURA 2.1 - Deformação da ponte de hidrogênio entre duas moléculas de água. 1 e 2 são as posições dos átomos de oxigênio.

No modelo de Pople a energia da ponte independe de estarmos considerando o desvio do orbital dos elétrons desemparelhados ou da ligação O-H em relação à linha O-O. Este fato sugere uma possível forma de melhorar o modelo. Podemos supor que a energia da ponte é dada por:

$$E(\omega_1, \omega_2) = -g' \cos\omega_1 \cos\omega_2 \quad (2.1)$$

onde ω_1 e ω_2 são os desvios da linha O-O, da ligação O-H e dos elétrons desemparelhados, respectivamente. Este modelo cooperativo foi proposto mais recentemente por Marčelja ⁽²⁴⁾.

O modelo que utilizaremos introduz uma dependência em r , onde r é a distância entre as duas moléculas que formam a ponte, ou seja:

$$E(r, \omega_1, \omega_2) = -g'(r) \cos \omega_1 \cos \omega_2 \quad . \quad (2.2)$$

Em (2.2), como no modelo de Marčelja, a energia potencial de interação entre as duas moléculas de água separadas por uma distância r depende somente da orientação da ligação O-H (ou do orbital dos elétrons desemparelhados), em relação ao eixo definido pela linha O-O. Portanto, a energia de interação de uma molécula com outra, com a qual esteja ligada via ponte de hidrogênio, depende somente de um único ângulo de orientação molecular. Usando a definição dos ângulos de Euler adotada no Capítulo I (veja Fig. 1.1), e fazendo coincidir o eixo em relação ao qual medimos θ com a linha O-O, podemos definir:

$$\rho_M(\vec{r}, \theta) \equiv \int d\psi \int d\phi \rho_M(\vec{r}, \Omega) \quad (2.3)$$

$\rho_M(\vec{r}, \theta)$ é o número de moléculas por unidade de volume no ponto \vec{r} , nas quais o desvio da ligação O-H, ou do orbital dos elétrons desemparelhados em relação a um dado eixo de interação é θ .

Supondo que a densidade média $\rho(\vec{r}, \theta) = \langle \rho_M(\vec{r}, \theta) \rangle$, independe da escolha do eixo de interação, e utilizando a aproximação de campo médio discutida no capítulo anterior, podemos assumir (veja Apêndice A), que a energia potencial de interação é dada pela seguinte expressão:

$$E_P = -\frac{1}{2} \sum_i \cos \theta_i \int d^3r g'(r) \int d\theta \sin \theta \cos \theta \rho(\vec{r}_i + \vec{r}, \theta) \quad (2.4)$$

onde θ_i mede a orientação da molécula i em relação a um eixo de orientação preferencial definido pelos vizinhos mais próxi -

mos. Como estamos considerando uma fase líquida, com grande desordem posicional, a escolha do eixo em relação ao qual medimos θ_1 é completamente arbitrária, coerentemente com a hipótese formulada acima de que $\rho(r, \theta)$ independe da escolha do eixo de integração.

No que segue vamos utilizar o modelo (2.4) para descrever a interação entre as moléculas de água. Comparando (2.4) com (1.59) e (1.60), podemos mostrar que:

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \Omega_1, \Omega_2) = -g'(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \cos\theta_1 \cos\theta_2 \quad (2.5)$$

Substituindo (2.4) em (1.68), e integrando em ϕ e ψ , obtemos:

$$\begin{aligned} \bar{F}(r, \theta) = f_0(\rho(\vec{r}, \theta)) + \left\{ \nabla \int d^3r_2 \sin\theta_2 d\theta_2 g(r_2) \cos\theta \cos\theta_2 r_2^2 \rho(\vec{r}, \theta_2) \right\} \cdot \nabla \left(\frac{\rho(\vec{r}, \theta)}{12} \right) - \\ - \nabla \cdot \left(\frac{\rho(\vec{r}, \theta)}{12} \nabla \int d^3r_2 \sin\theta_2 d\theta_2 g(r_2) \cos\theta \cos\theta_2 r_2^2 \rho(\vec{r}, \theta_2) \right) \end{aligned} \quad (2.6)$$

onde

$$g(r) \equiv \frac{\beta g'(r)}{2} \quad ,$$

$$\bar{F}(\vec{r}, \theta) \equiv \int d\phi d\psi \bar{F}(\vec{r}, \Omega) \quad ,$$

e

$$\begin{aligned} f_0(\rho(\vec{r}, \theta)) \equiv \int d\phi d\psi f_0(\vec{r}, \Omega) = \rho(\vec{r}, \theta) \{ \ln[\gamma' \rho(\vec{r}, \theta)] - 1 \} + \\ + \frac{1}{2} \rho(\vec{r}, \theta) \int d^3r_2 d^3\theta_2 g(r_2) \cos\theta \cos\theta_2 \rho(\vec{r}, \theta_2) \end{aligned} \quad (2.7)$$

Em (2.7), $\gamma' \equiv \gamma/4\pi^2$, uma vez que $\rho(\vec{r}, \Omega)$ independe de ϕ e ψ , ou seja, $\rho(\vec{r}, \theta) = 4\pi^2 \rho(\vec{r}, \Omega)$.

2.2 - MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA LIVRE

Vamos considerar um filme aquoso em equilíbrio termodinâmico com uma fase homogênea (menisco), conforme o esquema da Figura 2.2. A região central do filme, formado entre duas superfícies planas e paralelas, é suficientemente extensa e distante do menisco, de tal forma que podemos desprezar as variações de $\rho(\vec{r}, \theta)$ nas direções x e y . Nesta região $\rho(\vec{r}, \theta)$ é então função apenas de z e θ , e podemos escrever a eq. (2.6) da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \bar{F}(z, \theta) = f_0(\rho(z, \theta)) + \left(\frac{\partial}{\partial z} \int d^3r_2 \sin\theta_2 d\theta_2 g(r_2) \cos\theta \cos\theta_2 r_2^2 \rho(z, \theta_2) \right) \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\rho(z, \theta)}{12} \right) \\ - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\rho(z, \theta)}{12} \frac{\partial}{\partial z} \int d^3r_2 \sin\theta_2 d\theta_2 g(r_2) \cos\theta \cos\theta_2 r_2^2 \rho(z, \theta_2) \right) \end{aligned} \quad (2.8)$$

A energia livre total do volume considerado é então dada por:

$$F' = S \int_0^\pi \int_{z_1}^{z_2} \sin\theta d\theta dz \bar{F}(z, \theta) \quad (2.9)$$

onde S é a seção reta do filme.

Vamos considerar a situação em que o potencial externo $U(z, \theta)$ pode ser desprezado (o caso mais geral é tratado no Apêndice B). Integrando $\bar{F}(z, \theta)$ em $\sin\theta d\theta$ de (2.8), obtemos:

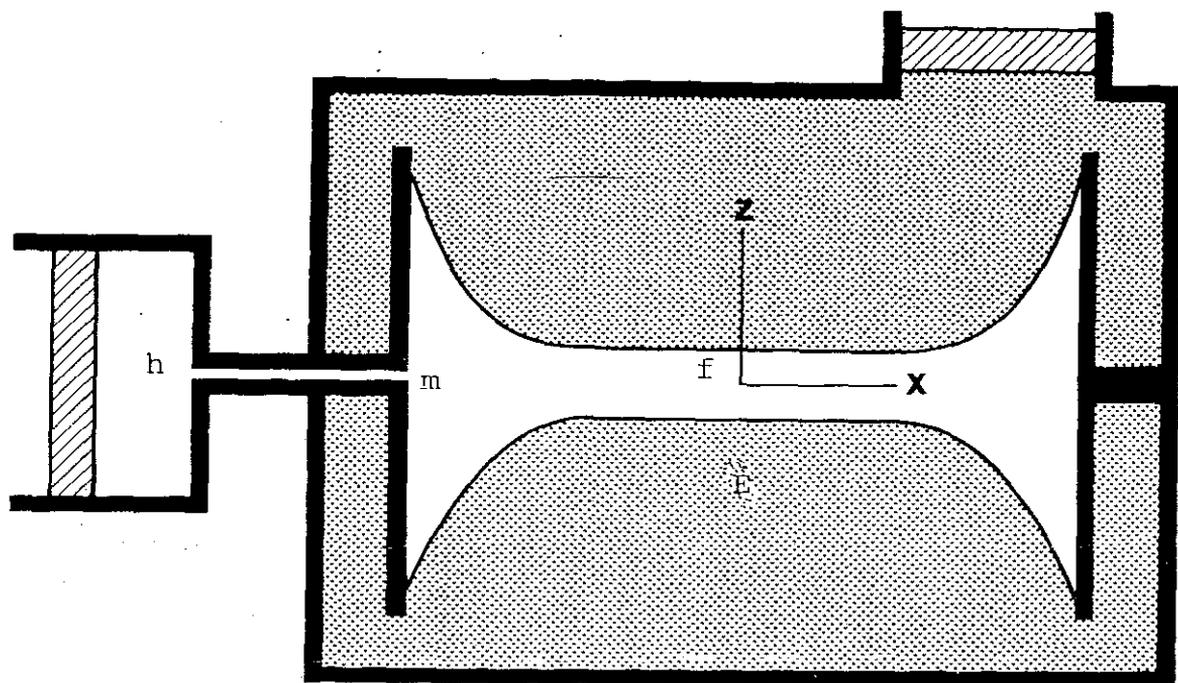


FIGURA 2.2 - Representação esquemática de um filme aquoso. h é a fase homogênea, da qual o filme é formado. f é a região do filme, que está em equilíbrio com a fase homogênea através do menisco m . E é a fase externa.

$$\int_0^\pi \bar{F}(z, \theta) \text{sen}\theta d\theta = \int_0^\pi f_0(\rho(z, \theta)) \text{sen}\theta d\theta + \frac{A_2}{12} \left(\frac{\partial}{\partial z} \eta(z) \right)^2 -$$

$$- \frac{A_2}{12} \left[\left(\frac{\partial \eta(z)}{\partial z} \right)^2 + \eta(z) \frac{\partial^2 \eta(z)}{\partial z^2} \right] \quad (2.10)$$

onde

$$A_2 \equiv \int d^3 r_2 g(r_2) r_2^2$$

e

$$\eta(z) \equiv \int_0^\pi \text{sen}\theta d\theta \cos\theta \rho(z, \theta) \quad (2.11)$$

é definido como sendo o parâmetro de ordem associado às deformações das pontes de hidrogênio.

Das eqs. (2.10), (2.11) e (1.66), obtemos:

$$\int_0^\pi \bar{F}(z, \theta) \text{sen}\theta d\theta = \int_0^\pi \text{sen}\theta d\theta \rho(z, \theta) \{ \ln[\gamma' \rho(z, \theta)] - 1 \} -$$

$$- \frac{A_1}{2} (\eta(z))^2 - \frac{A_2}{12} \eta(z) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \eta(z) \quad (2.12)$$

onde

$$A_1 \equiv \int d^3 r_2 g(r_2) \quad (2.13)$$

De (2.9) e (2.12), podemos calcular a variação da energia livre:

$$\delta F = \frac{S}{\beta} \left[\int_{z_1}^{z_2} dz \text{sen}\theta d\theta \ln[\gamma' \rho(z, \theta)] \delta \rho(z, \theta) - A_1 \int_{z_1}^{z_2} dz \eta(z) \delta \eta(z) - \right.$$

$$\left. - \frac{A_2}{12} \int_{z_1}^{z_2} dz \left(\delta \eta(z) \frac{\partial^2 \eta(z)}{\partial z^2} + \eta(z) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \delta \eta(z) \right) \right] \quad (2.14)$$

Utilizando a propriedade $\delta \eta(z) = 0$ nos limites de integração ,

podemos reescrever a equação (2.14) da seguinte forma:

$$\delta F = \frac{S}{\beta} \left\{ \int \text{sen}\theta d\theta dz \delta \rho(z, \theta) [\ln(\gamma' \rho(z, \theta)) - A_1 \eta(z) \cos\theta - \frac{A_2}{6} \left(\frac{\partial^2 \eta(z)}{\partial z^2} \right) \cos\theta] \right\} \quad (2.15)$$

Impondo que o filme seja constituído por N moléculas de água, temos:

$$S \int \rho(z, \theta) \text{sen}\theta d\theta dz = N \quad (2.16)$$

Isto faz da minimização de F, um problema variacional com vínculos. Podemos remover o vínculo introduzindo um multiplicador de Lagrange. Feito isto, o problema variacional é definido pela expressão:

$$\delta F - \mu S \int \text{sen}\theta d\theta dz \delta \rho(z, \theta) = 0 \quad (2.17)$$

μ é identificado como o potencial químico do sistema.

Comparando (2.15) com (2.17) obtemos:

$$\mu = \frac{1}{\beta} \left\{ \ln[\gamma' \rho(z, \theta)] - A_1 \eta(z) \cos\theta - \frac{A_2}{6} \left(\frac{\partial^2 \eta(z)}{\partial z^2} \right) \cos\theta \right\} . \quad (2.18)$$

Então

$$\rho(z, \theta) = \frac{1}{\gamma'} \exp[\beta \mu + m(z) \cdot \cos\theta] , \quad (2.19)$$

onde

$$m(z) \equiv A_1 \eta(z) + \frac{A_2}{6} \frac{\partial^2 \eta(z)}{\partial z^2} . \quad (2.20)$$

Finalmente podemos obter uma equação para $\eta(z)$ utilizando (2.19) e (2.11)

$$\eta(z) = \frac{1}{\gamma^t} \exp(\beta\mu) \cdot \left[\frac{2}{m(z)} \cosh(m(z)) - \frac{2}{(m(z))^2} \sinh(m(z)) \right] \quad (2.21)$$

CASO HOMOGÊNEO

Em primeiro lugar vamos investigar o caso homogêneo, que corresponde a considerar uma região longe de qualquer efeito da superfície ("bulk"). Neste caso, a equação (2.19) se reduz à seguinte expressão:

$$\rho_0(\theta) = \frac{1}{\gamma^t} \exp[\beta\mu + A_1\eta_0 \cos\theta] \quad (2.22)$$

Em (2.22) η_0 é o valor de $\eta(z)$ quando o sistema é homogêneo.

$$\eta_0 = \frac{1}{\gamma^t} \exp(\beta\mu) \cdot \left[\frac{2}{A_1\eta_0} \cosh(A_1\eta_0) - \frac{2}{(A_1\eta_0)^2} \sinh(A_1\eta_0) \right] \quad (2.23)$$

Como

$$\int_0^\pi \sin\theta d\theta \rho_0(\theta) = \rho_0 \quad , \quad (2.24)$$

onde ρ_0 é a densidade total do sistema homogêneo, vem:

$$\rho_0 = \int_0^\pi \sin\theta d\theta \left[\frac{1}{\gamma^t} \exp(\beta\mu) \right] \cdot [\exp(A_1\eta_0 \cos\theta)] = \frac{1}{\gamma^t} \exp(\beta\mu) \cdot \left(\frac{2\sinh(A_1\eta_0)}{A_1\eta_0} \right) \quad (2.25)$$

De (2.25) e (2.23), obtemos:

$$\eta_0 = \rho_0 \left(\coth(A_1 \eta_0) - \frac{1}{(A_1 \eta_0)} \right) \quad (2.26)$$

Para obter as raízes de (2.26) podemos utilizar métodos gráficos, ou, para maior precisão, métodos numéricos.

CASO NÃO HOMOGÊNIO

Na região do filme (Fig. 2.2), η depende de z . Devemos utilizar então a expressão (2.19). A densidade total neste caso é obtida como sendo:

$$\rho(z) = \frac{1}{\gamma^2} \exp(\beta\mu) \cdot \left[2 \sinh(m(z)) / m(z) \right] \quad (2.27)$$

De (2.27) e (2.21) vem:

$$\eta(z) = \rho(z) \left[\coth(m(z)) - \frac{1}{m(z)} \right] \quad (2.28)$$

A complexidade matemática de (2.28) combinada com (2.27) (veja a definição (2.20)), torna difícil a resolução desta equação. Entretanto mostraremos na seção que se segue, como obter soluções assintóticas para a função $\eta(z)$.

2.3 - CÁLCULO DO PERFIL DE ORDEM

Vamos examinar o caso em que η no filme sofre apenas pequenas variações em relação a η na fase homogênea. Neste caso:

$$\eta(z) = \eta_0 + \eta_1(z) \quad (2.29)$$

onde $\eta_1(z)$ é uma pequena perturbação em relação ao valor η_0 da fase homogênea.

Utilizando (2.29) na definição de $m(z)$ (veja (2.20)), vem:

$$m(z) = m_0 + m_1(z) \quad (2.30)$$

onde

$$m_0 \equiv A_1 \eta_0 \quad \text{e} \quad m_1(z) \equiv A_1 \eta_1 + \frac{A_2}{6} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \eta_1(z) \quad . \quad (2.31)$$

Supomos também que $m_1(z)$ é uma pequena perturbação em relação a m_0 .

2.3.1 - CASO ρ CONSTANTE

Com o intuito de comparar nossos resultados com os obtidos por Marčelja ⁽²⁴⁾, vamos supor que $\rho(z)$ é constante, ou seja, independe de z e é igual à densidade ρ_0 da fase homogênea.

Vamos expandir o termo entre colchetes em (2.28), em torno de $m = m_0$, isto é:

$$\coth(m_0 + m_1) \cong \coth(m_0) - \frac{1}{\sinh^2(m_0)} + \dots \quad (2.32)$$

$$\frac{1}{m_0 + m_1} \cong \frac{1}{m_0} - \frac{1}{m_0^2} m_1 + \dots$$

Supondo $\rho(z) = \rho_0 = \text{constante}$, utilizando as equações (2.29) e (2.32), e desprezando os termos de ordem igual ou superior a m_1^2 , de (2.28) obtemos:

$$\eta_0 + \eta_1 \cong \rho_0 \left[\coth(m_0) - \frac{1}{m_0} + (1 - \coth^2(m_0) - \frac{1}{m_0^2}) m_1 \right] \quad , \quad (2.33)$$

e de (2.26) e (2.33), vem:

$$\eta_1 \cong \rho_0 \left(1 - \coth^2(m_0) + \frac{1}{m_0^2} \right) m_1 \quad . \quad (2.34)$$

Introduzindo

$$C \equiv \rho_0 A_1 \left(1 - \frac{\eta_0^2}{\rho_0^2} - \frac{2}{A_1 \rho_0} \right) \quad (2.35)$$

de (2.34), obtemos:

$$\frac{\partial^2 \eta_1}{\partial z^2} + \frac{6A_1}{A_2} \left(1 - \frac{1}{C} \right) \eta_1 = 0 \quad , \quad (2.36)$$

ou ainda,

$$\frac{\partial^2 \eta_1}{\partial z^2} + \alpha^2 \eta_1 = 0 \quad , \quad (2.37)$$

onde

$$\alpha \equiv \sqrt{\frac{6A_1}{A_2} \left(1 - \frac{1}{C} \right)} \quad . \quad (2.38)$$

As soluções de (2.37) são da seguinte forma:

$$\eta_1 = C_1 \exp(i\alpha z) + C_2 \exp(-i\alpha z) \quad . \quad (2.39)$$

Considerando a simetria do filme, e o fato de que η em nossa teoria se relaciona somente à deformação das pontes de hidrogênio, independentemente da orientação destas ligações, vamos adotar as seguintes condições de contorno:

$$\eta_1\left(\frac{h}{2}\right) = \eta_1\left(-\frac{h}{2}\right) = \eta_s \quad , \quad (2.40)$$

onde η_s é o valor de η_1 nas superfícies do filme.

Aplicando estas condições na equação (2.39), obtemos:

$$\eta_1(z) = \frac{\eta_s}{\cosh\left(i\alpha \frac{h}{2}\right)} \cosh(i\alpha z) \quad . \quad (2.41)$$

2.3.2 - CASO ρ VARIÁVEL

Vamos analisar agora o caso no qual ρ é uma função de z . De acordo com (2.27) e (2.28), temos que:

$$\eta_0 + \eta_1 = \frac{2}{\gamma^2} \exp(\beta\mu) \cdot \left(\frac{\cosh(m(z))}{m(z)} - \frac{\sinh(m(z))}{m^2(z)} \right) \quad (2.42)$$

Utilizando as expansões

$$\frac{\cosh(m(z))}{m(z)} \cong \frac{\cosh(m_0)}{m_0} + \frac{m_0 \sinh(m_0) - \cosh(m_0)}{m_0^2} m_1 \quad , \quad (2.43)$$

$$\frac{\sinh(m(z))}{m^2(z)} \cong \frac{\sinh(m_0)}{m_0^2} + \frac{m_0 \cosh(m_0) - 2\sinh(m_0)}{m_0^3} m_1 \quad ,$$

e desprezando os termos de ordem igual ou superior a m_1^2 obte-

mos:

$$\eta_1 = \frac{\mu_1}{m_1} \left\{ \sinh(m_0) - \frac{2\cosh(m_0)}{m_0} + \frac{2\sinh(m_0)}{m_0^2} \right\} m_1 \quad , \quad (2.44)$$

onde

$$\mu_1 \equiv \frac{2}{\gamma^1} \exp(\beta\mu) \quad (2.45)$$

então

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \eta_1 + \frac{6A_1}{A_2} \left(1 - \frac{1}{C_3}\right) \eta_1 = 0 \quad , \quad (2.46)$$

onde

$$C_3 \equiv \frac{\mu_1}{\eta_0} \left[\sinh(A_1\eta_0) - \frac{2\cosh(A_1\eta_0)}{A_1\eta_0} + \frac{2\sinh(A_1\eta_0)}{(A_1\eta_0)^2} \right] \quad (2.47)$$

Podemos obter μ_1 lembrando que a fase não homogênea do filme está em equilíbrio termodinâmico com a fase homogênea do menisco, e portanto o potencial químico no filme é o mesmo que o da fase homogênea. Da equação (2.25) podemos então mostrar que:

$$\mu_1 = \frac{2}{\gamma^1} \exp(\beta\mu) = \frac{\rho_0 A_1 \eta_0}{\sinh(A_1 \eta_0)} \quad . \quad (2.48)$$

Substituindo (2.48) em (2.47), e utilizando (2.26), obtemos a seguinte expressão:

$$C_3 = \rho_0 A_1 \left(1 - \frac{2}{\rho_0 A_1}\right) \quad . \quad (2.49)$$

Podemos então reescrever (2.46) na seguinte forma:

$$\frac{\partial^2 \eta_1}{\partial z^2} + \frac{6A_1}{A_2} \left\{ \frac{\rho_0 A_1 - 3}{\rho_0 A_1 - 2} \right\} \eta_1 = 0 \quad (2.50)$$

A solução de (2.50) é do tipo:

$$\eta_1 = C_1 \exp(i\alpha'z) + C_2 \exp(-i\alpha'z) \quad (2.51)$$

onde

$$\alpha' \equiv \sqrt{\frac{6A_1}{A_2} \left(\frac{\rho_0 A_1 - 3}{\rho_0 A_1 - 2} \right)} \quad (2.52)$$

Aplicando as mesmas condições de contorno usadas na seção 2.3.1, equação (2.40), finalmente obtemos:

$$\eta_1(z) = \frac{\eta_s}{\cosh(i\alpha' \frac{h}{2})} \cosh(i\alpha'z) \quad (2.53)$$

CAPÍTULO III

CÁLCULO DAS FORÇAS DE HIDRATAÇÃO

Neste capítulo utilizaremos o formalismo desenvolvido nos Capítulos I e II para tratar filmes aquosos extremamente finos ($\approx 40 \text{ \AA}$). Estes filmes estão entre os sistemas nos quais a chamada "força de hidratação" desempenha um papel fundamental. Os resultados obtidos serão comparados com dados experimentais recentes, disponíveis na literatura (13, 14, 18).

3.1 - DESCRIÇÃO DE ALGUNS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os primeiros experimentos envolvendo forças de hidratação foram feitos com argilas (33), e filmes de sabão (6). Nos dois casos se nota o aparecimento de forças repulsivas de curto alcance ($\lesssim 4\text{nm}$), que são atribuídas a modificações estruturais da água. Atualmente, podemos encontrar na literatura vários artigos sobre experimentos envolvendo forças de hidratação (13, 14, 18, 34, 35, 36).

Nas pesquisas realizadas por Parsegian et al. (14), foram utilizadas 3 técnicas diferentes. Isto possibilitou a investigação de uma ampla faixa de forças e espessuras de filmes de água formados entre camadas de lipídios.

Na Figura 3.1, temos o esquema dos métodos empregados.

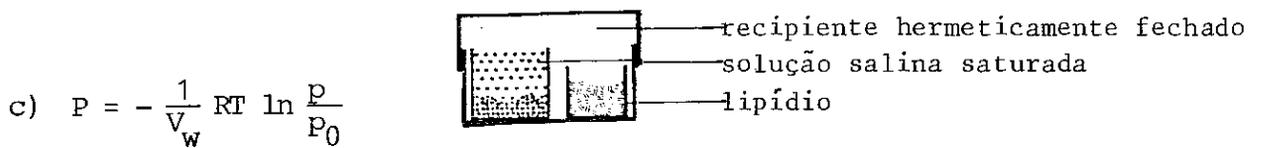
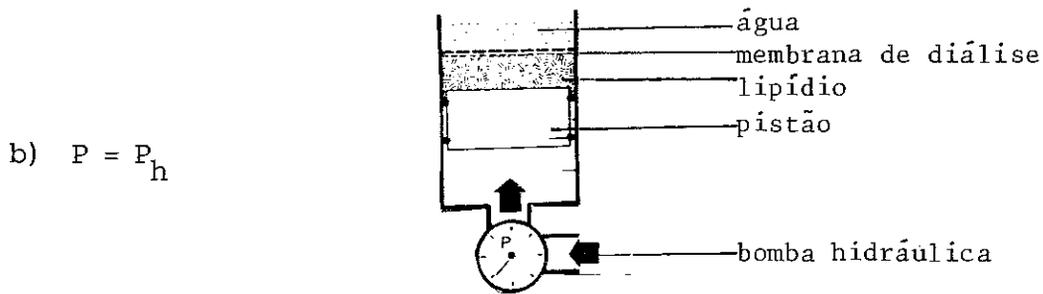
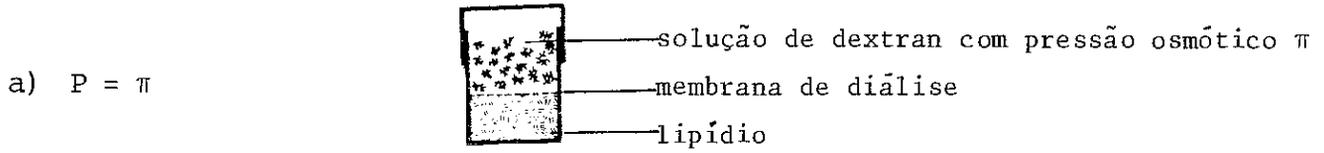


FIGURA 3.1 - Esquema dos métodos utilizados para aplicar uma pressão (equivalente) p à fase lamelar do fosfolipídio. V_w é o volume de água retirado da fase lamelar.

Na Fig. 3.1.a, uma solução de dextran de alto peso molecular está em contato com a solução de lipídios, onde se formam os filmes. A pressão osmótica resultante é menor ou igual a 10 atm.

Na Fig. 3.1.b, aplica-se uma pressão P utilizando uma bomba hidráulica. A água é retirada da solução de lipídios passando através de uma membrana de diálise ($6 \leq P \leq 500$ atm).

Na Fig. 3.1.c, uma solução salina saturada compete pela água com a solução de lipídios. As duas soluções são mantidas em contato através de uma fase de vapor, cuja pressão parcial é menor que a pressão de vapor P_0 da água pura, causando portanto uma pressão efetiva nas camadas de água entre os lipídios ($255 \leq$ pressão equivalente ≤ 1500 atm).

Supondo que os lipídios e a água formam camadas separadas, isto é, que a água não penetra entre os lipídios, a espessura de cada bicamada de lipídio (d_1), e a espessura dos filmes de água (h) são dadas por (veja Fig. 3.2):

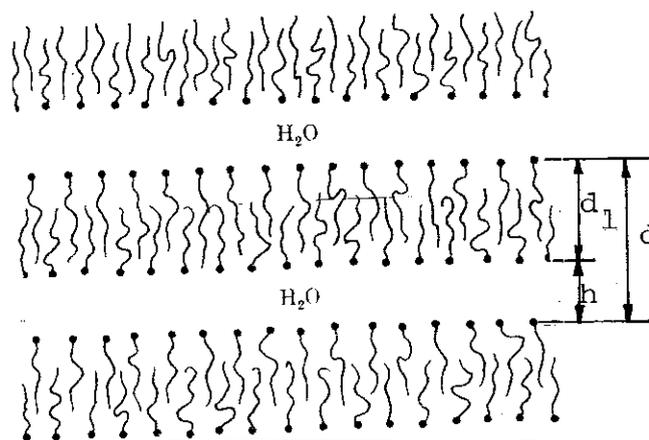


FIGURA 3.2 - Representação esquemática da fase lamelar de uma solução de lipídios.

$$d_1 = \phi d \quad (3.1)$$

$$h = d - d_1 \quad (3.2)$$

onde ϕ é a fração volumétrica do lipídio na solução, e d é obtido por difração de raios-X.

A força de repulsão obtida da experiência, desprezando a atração de van der Waals, foi comparada pelos autores com a seguinte forma empírica:

$$P_H = C_1 e^{-h/\lambda} \quad (3.3)$$

Na Tabela 3.1 temos os valores obtidos para C_1 e λ para diferentes tipos de lipídios.

Embora as experiências acima demonstrem a existência de forças de hidratação repulsivas monotônicas, é interessante notar que em outros tipos de experimentos envolvendo superfícies sólidas ⁽¹³⁾ observa-se uma grande variedade de comportamentos. Por exemplo, Pashley e Israelachvili ⁽¹⁸⁾, demonstram para filmes de soluções concentradas de KCl, formadas entre placas de mica, a existência de um comportamento oscilatório das forças de hidratação. Em experiências envolvendo água pura ⁽¹⁸⁾, ou utilizando superfícies hidrofóbicas ⁽³⁷⁾, as forças de hidratação parecem exibir um caráter monotônico atrativo. Na Figura 3.3 reproduzimos da ref. ⁽¹⁸⁾ o resultado obtido com uma solução de 10^{-3} M de KCl que mostra claramente o comportamento oscilatório das forças de hidratação.

TABELA 3.1 - Parâmetros de interação em filmes aquosos entre camadas de lipídios.

Lipídio* (25°C)	C_1 (dym/cm ²)	λ (Å)
DLPC	$10^{9,72}$	2,6
DMPC (27°C)	$10^{9,94}$	2,6
DPPC	$10^{9,83}$	2,0
DSPC	$10^{9,13}$	3,6
DOPC	$10^{9,6}$	2,9
EPC	$10^{9,76}$	2,6
EPE	$10^{10,57}$	2,1
DPPC/Col, 8:1	$10^{9,17}$	3,0
DPPC/Col, 1:1	$10^{9,19}$	3,2
EPC/Col, 1:1	$10^{12,60}$	1,4

* DLPC, DMPC, DPPC, DSPC e DOPC são, respectivamente, diláuroil -, dimirisdoil; dipalmitoil, distearoil , e dileoilfosfatidilcolina.

EPC é a fosfatidilcolina do ovo.

EPE é a fosfatidiletanolamina do ovo.

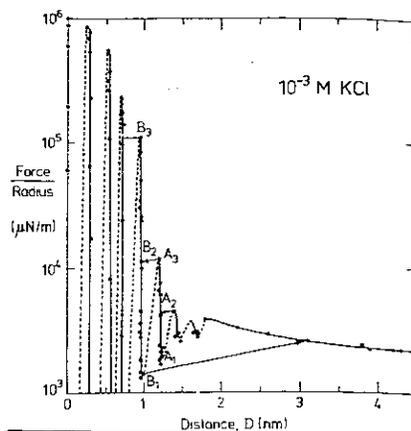


FIGURA 3.3 - Forças de repulsão entre placas de mica em uma solução de 10⁻³M de KCl. As setas indicam compressão e descompressão, e as linhas pontilhadas representam regiões onde a força não pode ser medida (ref. (18)).

3.2 - CÁLCULO DA PRESSÃO DE DISJUNÇÃO

As forças de hidratação podem ser calculadas a partir do formalismo desenvolvido no capítulo anterior. A minimização de F quando U(r) ≠ 0 nos leva à seguinte expressão (veja Apêndice B):

$$\beta(\mu - U(r)) = \ln(\gamma' \rho(\vec{r}, \theta)) - A_1 \eta(r) \cos \theta - \frac{A_2}{6} \nabla^2 \eta(r) \cos \theta \quad (3.4)$$

Multiplicando (3.4) por $\nabla \rho(\vec{r}, \theta)$ e integrando em $\sin \theta d\theta$, obtemos:

$$\beta \int \sin \theta d\theta \nabla \rho(\vec{r}, \theta) (\mu - U(r)) = \int \sin \theta d\theta \ln(\gamma' \rho(\vec{r}, \theta)) \nabla \rho(\vec{r}, \theta) - A_1 \eta(r) \nabla \eta(r) - \frac{A_2}{6} \nabla \eta(r) \nabla^2 \eta(r) \quad (3.5)$$

ou ainda:

$$\begin{aligned} & \beta \nabla [\rho(\vec{r}) (\mu - U(r))] + \beta \rho(\vec{r}) \nabla U(r) = \\ & = \nabla \left\{ \int \sin\theta d\theta [\ln(\gamma' \rho(\vec{r}, \theta)) - 1] \rho(\vec{r}, \theta) - \frac{A_1}{2} (\eta(r))^2 \right\} - \frac{A_2}{6} \nabla \eta(r) \nabla^2 \eta(r) \end{aligned} \quad (3.6)$$

Seja $\bar{\sigma}$ o tensor de stress. A condição de equilíbrio hidrostático em cada ponto do filme é dada por:

$$\nabla \cdot \bar{\sigma} = -\rho(r) \nabla U(r) \quad (3.7)$$

De (3.6) e (3.7) podemos facilmente demonstrar que neste caso:

$$\bar{\sigma} = p(r) \bar{\mathbb{I}} + \bar{\pi}(r) \quad (3.8)$$

onde $\bar{\mathbb{I}}$ é o tensor unitário e

$$p(r) \equiv \rho(r) (\mu - U(r)) - \int \sin\theta d\theta f_0(\rho(r, \theta)) \quad (3.9)$$

$$\bar{\pi}(r) \equiv \frac{KTA_2}{6} [\nabla \eta(r) \nabla \eta(r) - \frac{1}{2} (\nabla \eta(r))^2 \bar{\mathbb{I}}] \quad (3.10)$$

Na equação (3.9) utilizamos a definição de f_0 (eq. (1.64)).

Vamos tratar o caso no qual $\nabla U(r) = 0$, isto é, vamos desprezar a influência do potencial externo. Neste caso a condição de equilíbrio hidrostático é simplesmente dada por:

$$\nabla \cdot \bar{\sigma} = 0 \quad (3.11)$$

Utilizando a equação (2.39), a partir de (3.10) é fácil demons-

trar que:

$$\nabla \cdot \bar{\pi}(\mathbf{r}) = \nabla \phi(\mathbf{r}) \quad (3.12)$$

onde

$$\phi(\mathbf{r}) \equiv \frac{-KT}{12} A_2 \alpha^2 (\eta_1(\mathbf{r}))^2 \quad (3.13)$$

De (3.8), (3.11) e (3.12) concluimos que:

$$\nabla \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r}) \bar{\mathbb{I}} + \nabla \phi(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.14)$$

Considerando que o filme esteja em equilíbrio com a fase homogênea da qual é formado, a integração de (3.14) utilizando um caminho paralelo à superfície do filme (veja Fig. 3.4), nos leva à seguinte expressão:

$$p(\mathbf{r}) - p_2 + \phi(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.15)$$

Em (3.15) \mathbf{r} representa um ponto qualquer no interior do filme e p_2 é a pressão no menisco, onde ϕ é zero.

Utilizando as equações (3.11) e (3.8), mostramos que:

$$\begin{aligned} (\nabla \cdot \bar{\sigma})_z &= \frac{\partial}{\partial x} \sigma_{xz} + \frac{\partial}{\partial y} \sigma_{yz} + \frac{\partial}{\partial z} \sigma_{zz} = \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \pi_{xz} + \frac{\partial}{\partial y} \pi_{yz} + \frac{\partial}{\partial z} \pi_{zz} + \frac{\partial p}{\partial z} = 0 \end{aligned} \quad (3.16)$$

Por razões de simetria podemos concluir que no filme $\frac{\partial \pi_{xz}}{\partial x} = \frac{\partial \pi_{yz}}{\partial y} = 0$ consequentemente (3.16) se reduz à seguinte expressão:

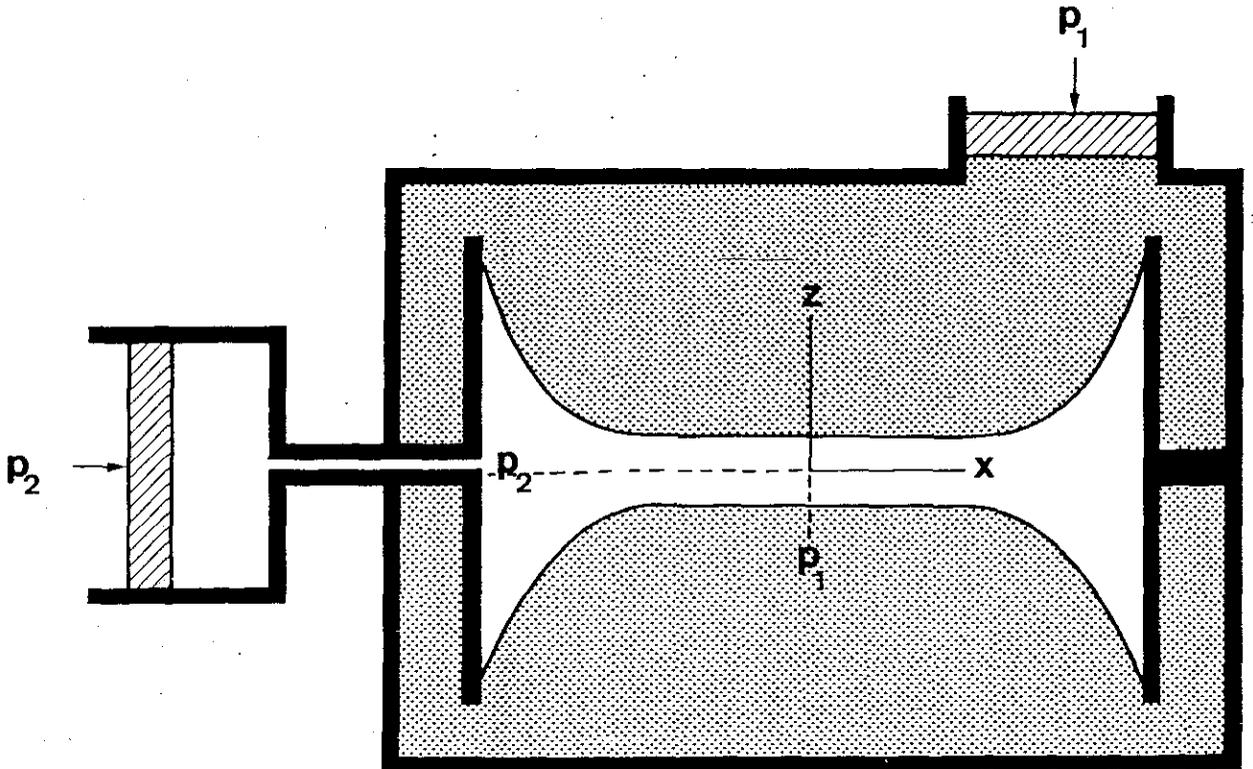


FIGURA 3.4 - Esquema das pressões aplicadas no filme. P_1 é a pressão na fase externa, e P_2 é a pressão no menisco. As linhas tracejadas indicam os caminhos de integração utilizados no cálculo da pressão de disjunção ($P_1 - P_2$).

$$\frac{\partial \pi_{zz}}{\partial z} + \frac{\partial p}{\partial z} = 0 \quad (3.17)$$

Integrando (3.17), utilizando um caminho perpendicular à superfície do filme, entre um ponto qualquer no interior do filme e a interface, e entre a interface e a fase externa (ver Figura 3.4), temos:

$$p_1 - p(r) - \pi_{zz}(r) = 0 \quad (3.18)$$

Para obter (3.18) utilizamos a condição de Laplace, que no caso de uma interface plana, leva à continuidade das forças que atuam na direção normal à superfície de separação das fases:

$$p^F(r_s) + \pi_{zz}^F(r_s) = p^E(r_s) + \pi_{zz}^E(r_s) \quad (3.19)$$

onde $p^F(r_s)$ e $\pi_{zz}^F(r_s)$ são respectivamente a pressão e o stress no filme, calculados na superfície de separação e $p^E(r_s)$ e $\pi_{zz}^E(r_s)$ a pressão e o stress na fase externa calculados nesta mesma superfície.

Finalmente, combinando (3.15) e (3.18), obtemos:

$$p_1 - p_2 = \pi_{zz}(r) - \phi(r) \quad (3.20)$$

ou ainda, utilizando (3.10) e (3.13),

$$p_1 - p_2 = \frac{KTA_2}{12} [(\nabla \eta_1)^2 + \alpha^2 \eta_1^2] \quad (3.21)$$

A diferença $p_1 - p_2$, chamada pressão de disjunção ⁽³⁸⁾, é a força repulsiva, $p_1 > p_2$, ou atrativa, $p_1 < p_2$, causada pela

variação do parâmetro de ordem, entre o menisco e a face do filme. Esta pressão pode ser comparada diretamente com as forças de hidratação observadas nas experiências descritas na Seção 3.1.

Substituindo a expressão para η_1 no caso ρ constante (eq. (2.41)), e no caso ρ variável (eq. (2.53)), em (3.21), obtemos:

$$p_1 - p_2 = \frac{KTA_2 \alpha^2 \eta_s^2}{12 \cosh^2(i\alpha \frac{h}{2})} \quad (\rho \text{ constante}) \quad (3.22)$$

$$p_1 - p_2 = \frac{KTA_2 \alpha'^2 \eta_s^2}{12 \cosh^2(i\alpha' \frac{h}{2})} \quad (\rho \text{ variável}) \quad (3.23)$$

As equações (3.22) e (3.23) serão analisadas na próxima seção, onde introduziremos um modelo simples para $g(r)$, através do qual podemos calcular os parâmetros A_2 , α e α' .

3.3 - INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO MOLECULAR NA FORÇA DE HIDRATAÇÃO

Nesta seção mostraremos como a introdução de uma forma simples para $g(r)$, pode nos levar a resultados qualitativamente compatíveis com os resultados experimentais.

Inicialmente vamos propor para $g(r)$ a seguinte forma:

$$\begin{aligned} g(r) &= g'/KT & \text{para} & \quad d - \frac{\Delta}{2} < r < d + \frac{\Delta}{2} \\ g(r) &= 0 & \text{para} & \quad r < d - \frac{\Delta}{2} \quad \text{e} \quad r > d + \frac{\Delta}{2} \end{aligned} \quad (3.24)$$

onde d é a distância média entre os átomos de oxigênio de duas moléculas vizinhas, e Δ representa o desvio destes átomos desta posição média. Em nossos cálculos, utilizamos para d e Δ os valores calculados por Pople ⁽²⁵⁾, para as temperaturas $T = 1,5^{\circ}\text{C}$ e $T = 83^{\circ}\text{C}$. Para $T = 10^{\circ}\text{C}$ e $T = 25^{\circ}\text{C}$ interpolamos os resultados de Pople.

Utilizando o $g(r)$ proposto acima podemos calcular A_1 , A_2 , e resolver a equação para η_0 (eq. (2.26)), através do método de Newton-Raphson. Dois outros parâmetros foram calculados a partir dos valores de A_1 , A_2 e η_0 , $\xi_1 \equiv 1/|\alpha|$ e $\xi_2 \equiv 1/|\alpha'|$ (veja definições α eq. (2.38) e α' eq. (2.52)). Os valores obtidos estão na Tabela 3.2.

Utilizando a Tabela 3.2, vamos discutir os casos ρ constante e ρ variável.

ρ Constante

Cálculos recentes de Dinâmica Molecular ^(39,40), mostram que a densidade na região próxima à interface de filmes aquosos sofre variações consideráveis, desaconselhando a aproximação ρ constante. Entretanto, com o objetivo de comparar nossos resultados com os de Marcelja ⁽²⁴⁾, vamos analisar o comportamento da pressão de disjunção nestas condições. Admitindo que a densidade no interior do filme é constante e igual à da fase homogênea, podemos mostrar que $\alpha^2 \equiv 6A_1/A_2 (1 - \frac{1}{C})$ é negativo ($A_1 > 0$, $A_2 > 0$, $C < 0$), e a pressão de disjunção, calculada a partir da equação (3.22), é dada por:

TABELA 3.2 - Parâmetros utilizados no cálculo da força de hidratação.

T (°C)	d (Å)	ρ_0^0 (mole c/Å ³)	σ (Å)	$\rho_0^{A_1}$	η_0/ρ_0	$\rho_0^{A_2}$	ξ_1 (Å)	ξ_2 (Å)
1,5	2,80	0,03347	0,258	4,244	0,641	33,388	1,14	1,54
1,0	2,82	0,03346	0,261	4,222	0,638	33,702	1,16	1,55
2,5	2,84	0,03337	0,267	4,150	0,626	33,596	1,21	1,59
8,3	2,95	0,03247	0,290	3,962	0,592	34,620	1,39	1,72

$$P_1 - P_2 = \frac{KTA_1 \left(1 - \frac{1}{C}\right) \eta_s^2}{2 \cosh^2 \left(-|\alpha| \frac{h}{2}\right)} \cong -P_0 e^{-h/\xi_1} \quad \text{se } h \gg \xi_1 \quad (3.25)$$

onde

$$\xi_1 \equiv \frac{1}{|\alpha|} \quad \text{e} \quad P_0 \equiv \frac{KTA_1 \left(\frac{1}{C} - 1\right) \eta_s^2}{2} \quad (3.26)$$

O sinal negativo da pressão de disjunção não está de acordo com os resultados de experimentos realizados com filmes formados entre bicamadas de lipídios (13,14). Este sinal resultaria em uma força de hidratação atrativa e não repulsiva como as medidas neste tipo de experiência. Entretanto, forças de hidratação atrativas são medidas em experimentos onde os filmes são formados entre superfícies hidrofóbicas (placas de mica cobertas com CTAB) (37). Neste caso, as forças de hidratação observadas experimentalmente são do tipo $\text{cte. } e^{-h/\lambda}$, porém os valores de λ (da ordem de 10 \AA), estão longe dos que obtivemos para ξ_1 na Tabela 3.2.

A escolha adotada inicialmente para as condições de contorno ($\eta_1(\frac{d}{2}) = \eta_1(-\frac{d}{2}) = \eta_s$), nos parece mais adequada dentro do modelo que utilizamos, onde, em contraste com o modelo de Marcelja, não distinguimos um eixo preferencial de alinhamento. Lembramos que no modelo de Marcelja, a água podia ser encarada como um conjunto de dipolos, que poderiam se orientar em direções opostas nas superfícies do filme devido à influência das cabeças polares dos lipídios. No entanto, é interessante notar que se as condições de contorno utilizadas para obter a eq. (2.41) fossem as mesmas utilizadas por Marcelja (24), isto é,

$\eta_1(\frac{d}{2}) = -\eta(-\frac{d}{2}) = \eta_s$ ao invés de (3.25) teríamos obtido a seguinte equação:

$$P_1 - P_2 = \frac{-KTA_1(1 - \frac{1}{C})\eta_s^2}{2\sinh^2(-|\alpha|\frac{h}{2})} \approx P_0 e^{-h/\xi_1} \quad \text{se } h \gg \xi_1 \quad (3.27)$$

e conseqüentemente o sinal da pressão de disjunção seria positivo, coincidindo qualitativamente com os resultados de Marcelja e com os resultados experimentais observados em soluções de lipídios. Na verdade nossos resultados numéricos estão mais próximos dos experimentos que os resultados de Marcelja, que obtêm $\xi_1 = 0,5 \overset{\circ}{\text{A}}$.

Comparando ξ_1 e P_0 com os valores experimentais de λ e C_1 da Tabela 3.1, vemos que ξ_1 é da mesma ordem destes valores, especialmente no caso da fosfatidilcolina (EPC). Supondo que $\eta_s/\rho \approx 0,1$ obtemos $P_0 \approx 10^{10}$, o que é da mesma ordem dos valores de C_1 da Tabela 3.1.

É importante lembrar que em nossa teoria ξ_1 só depende das características da água, e portanto deveríamos esperar a mesma constante de decaimento para qualquer tipo de fosfolípido, em aparente contradição com as experiências descritas (veja Tabela 3.1). Entretanto, nas experiências com filmes aquosos entre camadas de lipídios, a área por cabeça polar, ou melhor, a densidade de cabeças polares na superfície do filme, e sua influência em η_s , não deve ser negligenciada. De fato, a variação da densidade de cabeças polares na superfície do filme, em função da pressão aplicada, foi demonstrada neste tipo de experiência ⁽¹³⁾.

Na expressão (3.27), P_0 depende de η_s , e como η_s de-

ve estar diretamente associado à densidade de cabeças polares, ξ_1 deveria ser comparado com a constante de decaimento de um experimento no qual a densidade de cabeças polares pudesse ser mantida constante, o que não é feito em nenhum dos experimentos de que temos notícia. Este fato dificulta uma comparação numérica mais precisa entre a teoria e a experiência.

ρ Variável

Neste caso $\alpha'^2 \equiv \frac{6A_1}{A_2} \left(\frac{\rho_0 A_1^{-3}}{\rho_0 A_1^{-2}} \right)$ é positivo (veja Tabela 3.2) e a pressão de disjunção, calculada a partir de (3.23), é da seguinte forma:

$$p_1 - p_2 = \frac{KTA_1 \left(\frac{\rho_0 A_1^{-3}}{\rho_0 A_1^{-2}} \right) \eta_s^2}{2 \cos^2(\alpha' h/2)} \quad (3.28)$$

Em (3.28), o $\cos^2(\alpha' h/2)$ no denominador produz um comportamento que poderia ter como primeira tentativa de explicação o surgimento de uma "barreira intransponível" de potencial para $d = n\pi/\alpha'$, $n = 1, 3, 5$. Embora esta suposição pareça desvinculada da realidade, lembramos que na seção anterior apresentamos um gráfico (Fig. 3.3) que exibía um comportamento semelhante.

No gráfico da Fig. 3.3 as linhas pontilhadas representam regiões onde não se consegue medir a força de repulsão. O que acontece nos experimentos, é que ao nos aproximarmos de A_3 , por exemplo, ocorre, repentinamente, um salto para B_2 . Também é interessante notar que se em B_2 diminuimos a pressão aplicada no

filme, este chega até B_1 e daí "salta" para um ponto onde a se
paração entre as superfícies de mica é maior. Este comportamento
to nos deixa a impressão de que (3.28) reflete a existência
de camadas estruturadas de água que se opõem ao adelgamento do
filme. Estas camadas estariam separadas de $d = 2\pi/\alpha'$. Entretanto
to, em nossa teoria $d \approx 10 \text{ \AA}$, enquanto que nos experimentos de
Pashley e Israelachvili ⁽¹⁸⁾, a separação entre as barreiras
é $\approx 1,5 \text{ \AA}$.

CONCLUSÕES

Neste trabalho propusemos uma extensão do Formalismo do Funcional Densidade, com o intuito de tratar filmes aquosos extremamente finos. Isto se tornou possível através da introdução de um modelo simples para o potencial de interação entre as moléculas de água, e pelo uso de uma aproximação local para a energia livre. Minimizando a energia livre, obtivemos a equação que descreve a variação do parâmetro de ordem (η_1), relacionado com a deformação média das ligações ponte de hidrogênio no filme aquoso. Utilizando a equação obtida para o parâmetro de ordem, calculamos a pressão de disjunção nos casos em que a densidade (ρ), no interior do filme é considerada constante e variável, respectivamente.

No caso ρ constante a imposição das condições de contorno $\eta(\frac{d}{2}) = \eta(-\frac{d}{2}) = \eta_s$ resulta numa força de hidratação atrativa monótona. Este comportamento é o mesmo observado experimentalmente quando as superfícies do filme são hidrofóbicas. O contrário, isto é, uma força de hidratação repulsiva, é o resultado da imposição de condições de contorno iguais às adotadas por Marčelja ⁽²⁴⁾, ou seja, $\eta(\frac{d}{2}) = -\eta(-\frac{d}{2})$. As forças de hidratação repulsivas são medidas em experimentos onde as superfícies dos filmes aquosos são hidrofílicas ^(13, 14, 18). Nossos resultados são da mesma ordem dos obtidos em experimentos envolvendo filmes aquosos entre camadas de lipídios.

No caso em que ρ é considerado variável, o comporta -

mento da pressão de disjunção é oscilatório. Um comportamento semelhante foi observado experimentalmente quando as superfícies do filme são placas de mica, e o meio aquoso uma solução de KCl. A aparente existência de "barreiras de potencial" nos resultados teóricos parece ter alguma relação com os dados experimentais.

A reprodução qualitativa dos resultados experimentais foi suficiente para nos deixar otimistas em relação à linha de raciocínio adotada, isto é, a de investigar o papel das pontes de hidrogênio nas forças de hidratação. Este ponto de vista é reforçado pela extrema simplicidade do modelo adotado.

A diferença de comportamento da pressão de disjunção em função das condições de contorno adotadas, permanece como um dos pontos obscuros do trabalho. Lembramos que a repulsão monótona, característica de filmes com superfícies hidrofílicas, só é obtida quando nossas condições de contorno coincidem com as de Marčelja ⁽²⁴⁾, o que no nosso entender não é a melhor escolha, pois nosso modelo não distingue direções preferenciais de ordenamento molecular.

Outro ponto que deve merecer atenção é o estudo do caso ρ variável, no qual não conseguimos reproduzir nem o comportamento exponencial decrescente dos experimentos com lipídios ^(13,14), nem a modulação do comportamento oscilatório dos experimentos com placas de mica ⁽¹⁸⁾. A utilização de um potencial $g(r)$ que resultasse em $A_2 < 0$ e $A_1 > 0$, nos levaria à uma pressão de disjunção repulsiva monótona para ρ variável. Este potencial poderia ser do tipo atrativo-repulsivo, proposto por Kamb ^(41,42). Entretanto, neste caso, teríamos de ajustar alguns parâmetros, já que não dispomos de dados sobre o alcance

das forças repulsivas na interação entre moléculas de água.

A solução dos problemas expostos acima, talvez passe pelo aperfeiçoamento do conceito de parâmetro de ordem. A introdução de dois parâmetros de ordem, um medindo a orientação na direção perpendicular às superfícies do filme, e outro na direção paralela, pode ser justificada por resultados recentes de simulações de Dinâmica Molecular ^(39,40). Na verdade a comparação dos resultados teóricos com os obtidos nestas simulações, poderá ser de grande importância para futuros desenvolvimentos da teoria.

Embora, sem dúvida, nosso modelo deva ser aperfeiçoado, a variedade de resultados obtidos, comparáveis qualitativamente com diversas experiências, mostra uma nítida vantagem na abordagem do problema das forças de hidratação através do estudo das ligações ponte de hidrogênio, em relação aos estudos realizados considerando a água simplesmente como um conjunto de dipolos ^(21,22,23,24), que produzem resultados comparáveis somente a algumas experiências com filmes aquosos.

APÊNDICE A

Neste apêndice demonstraremos como obter a equação (2.4).

A equação (2.2) nos leva à seguinte expressão para a energia potencial de interação do sistema:

$$E_p = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j g^t(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \cos\omega_i \cos\omega_j \quad (\text{A.1})$$

ω_i e ω_j estão definidos na Fig. 2.1.

Seja Ω_i a orientação da molécula i , isto é, $\Omega_i \equiv (\theta_i, \phi_i, \psi_i)$. Então

$$\omega_i = \omega_i(\Omega_i, \vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad . \quad (\text{A.2})$$

A expressão da densidade microscópica adotada aqui é a mesma do Capítulo I, ou seja:

$$\rho_M(\vec{r}, \Omega) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\Omega - \Omega_i) \quad (\text{A.3})$$

Podemos então reescrever (A.1) como:

$$E_p = -\frac{1}{2} \sum_i \int d^3r \int d\bar{\Omega} g^t(r) \cos\omega_i(\vec{r}, \Omega_i) \cos\omega(\vec{r}, \Omega) \rho_M(\vec{r}_i + \vec{r}, \Omega) \quad . \quad (\text{A.4})$$

Representemos por $\Omega_0(\vec{r})$ o conjunto de ângulos de Euler que ge

ram a rotação que faz com que o eixo em relação ao qual medimos θ coincida com a linha O-O. Teremos então:

$$\Omega = \Omega' + \Omega_0(\vec{r}) \quad (\text{A.5})$$

$$E_P = -\frac{1}{2} \sum_i \int d^3r \int d\bar{\Omega}' g'(r) \cos\omega_i(\vec{r}, \Omega_i) \cos\theta' \rho_M(\vec{r}_i + \vec{r}, \Omega' + \Omega_0(\vec{r})) \quad (\text{A.6})$$

Introduzindo a seguinte definição:

$$\rho_M(\vec{r}_i + \vec{r}, \theta', \Omega_0(\vec{r})) \equiv \iint d\phi' d\psi' \rho_M(\vec{r}_i + \vec{r}, \Omega' + \Omega_0(\vec{r})) \quad (\text{A.7})$$

a expressão da energia interação se reduz à seguinte forma:

$$E_P = -\frac{1}{2} \sum_i \int d^3r g'(r) \cos\omega_i(\vec{r}, \Omega_i) \int d\theta' \sin\theta' \rho_M(\vec{r}_i + \vec{r}, \theta', \Omega_0(\vec{r})) \quad (\text{A.8})$$

Utilizando a aproximação de campo médio, descrita no Capítulo I, e supondo que a densidade média $\rho(\vec{r}_i + \vec{r}, \theta')$ independa de Ω_0 , vamos efetuar a seguinte substituição em (A.8)

$$\rho_M(\vec{r}_i + \vec{r}, \theta', \Omega_0(\vec{r})) \approx \rho(\vec{r}_i + \vec{r}, \theta') \quad (\text{A.9})$$

Por outro lado, vamos também supor que, embora a longa distância exista uma grande desordem nas posições moleculares, a distribuição de vizinhos em torno de uma molécula é tal que local-

mente possa ser definida uma direção preferencial de interação, isto é, vamos supor que a densidade de vizinhos que interagem mais fortemente com a molécula i , é praticamente nula, salvo para as quatro direções que definem os eixos preferenciais de orientação das ligações ponte de hidrogênio. Neste caso, o ângulo ω_i seria aproximadamente igual ao ângulo de Euler θ_i que definiria a orientação molecular em relação a um dos eixos preferenciais. É claro que para uma dada molécula de água existem quatro eixos de ligação, correspondentes às quatro pontes que uma molécula pode formar. Vamos, entretanto, supor que podemos caracterizar as deformações das pontes de hidrogênio de uma molécula, utilizando apenas um ângulo, medido em relação a um dos eixos de orientação preferencial. Neste caso, podemos escrever (A.8) da seguinte forma:

$$E_p = - \frac{1}{2} \sum_{i=j}^N \cos \theta_i \int d^3r g(r) \int d\theta \sin \theta \cos \theta \rho(\vec{r}_i + \vec{r}, \theta) \quad . \quad (A.10)$$

APÊNDICE B

Neste apêndice minimizamos a energia livre no caso em que um potencial externo $U(z, \theta)$ age no sistema. A expressão da energia livre neste caso é dada por:

$$F = \frac{1}{\beta} F' + S \int dz d\theta \operatorname{sen}\theta U(z, \theta) \rho(z, \theta) \quad (\text{B.1})$$

Então:

$$\delta F = \frac{\delta F'}{\beta} + S \int dz U(z, \theta) \delta \rho(z, \theta) \quad (\text{B.2})$$

ou ainda,

$$\delta F = \frac{S}{\beta} \left\{ \int dz \operatorname{sen}\theta d\theta \delta \rho(z, \theta) [\ln(\gamma' \rho(z, \theta)) - A_1 \eta(z) \cos\theta - \frac{A_2}{6} \left(\frac{\partial^2 \eta(z)}{\partial z^2} \right) \cos\theta + \beta U(z, \theta)] \right\} \quad (\text{B.3})$$

Sendo μ um multiplicador de Lagrange, vem:

$$\delta (F - \mu S \int \operatorname{sen}\theta d\theta dz \rho(z, \theta)) = 0 \quad (\text{B.4})$$

de onde podemos deduzir que:

$$\mu = \frac{1}{\beta} \left\{ \ln[\gamma' \rho(z, \theta)] - A_1 \eta(z) \cos\theta - \frac{A_2}{6} \left(\frac{\partial^2 \eta(z)}{\partial z^2} \right) \cos\theta + \beta U(z, \theta) \right\} \quad (\text{B.5})$$

Supondo que U independa de θ , concluímos, utilizando (2.11) e (B.5), que:

$$\eta(z) = \frac{1}{\gamma^r} \exp\beta(\mu - U(\mathbf{r})) \left(\frac{2}{m(z)} \cosh m(z) - \frac{2}{m^2(z)} \sinh m(z) \right) \quad (\text{B.6})$$

Nestas expressões, novamente, μ é identificado como sendo o potencial químico do sistema.

REFERÊNCIAS

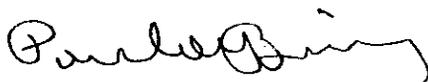
- (1) - Hook, R., Communication to the Royal Society (28/03/1672).
- (2) - Newton, I., "Opticks", Book I, parte 2, expt. 4; Book II, parte 1, obs. 17-21, London (1704).
- (3) - Gibbs, J.W., "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances", "Collected Works", Yale University Press, New Haven, p. 311 (1948).
- (4) - Overbeek, J. Th. G., J. Phys. Chem., vol. 64, p. 1178(1960).
- (5) - Mysels, K.J., J. Phys. Chem., vol. 68, p. 3441(1964).
- (6) - Clunie, J.S., Goodmann, J.F., Symons, P.C., Nature, vol. 216, p. 1203(1967).
- (7) - Buscall, R., Otwill, R.H., "Thin Films", In: "Specialist Periodical Reports, Colloid Science", Ed. P.H. Everett, The Chem. Soc., vol. 2, p. 191, (Academic Press, London)(1975).
- (8) - Scheludko, A., Adv. Colloid Interface Sci., vol. 1, p. 39 (1967).
- (9) - Vold, R.D., Vold, M.J., "Colloid and Interface Chemistry", (Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts)(1983).
- (10) - De Gennes, P.G., "The Physics of Liquid Crystals", (Clarendon Press, Oxford)(1974).
- (11) - Fujiwara, F., Reeves, L.W., Suzuki, M., Vanin, J.A., "Solution Chemistry of Surfactants", Ed. K.L. Mittal, Vol. 1, p. 63 (Plenum Press, New York)(1979).
- (12) - Rand, R.P., Ann. Rev. Biophys. Bioeng., vol.10, p.277(1981).
- (13) - Lis, L.J., McAlister, M., Fuller, N., Rand, R.P., Parsegian, V.A., Biophys. J., vol. 37, p. 657(1982).

- (14) - Parsegian, V.A., Fuller, N., Rand, R.P., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, vol. 76, p. 2750(1979).
- (15) - Derjaguin, B.V., Landau, L., Acta Phys. Chim. URSS, vol. 14, p. 633(1941).
- (16) - Verwey, E.J.W., Overbeek, J.Th.G., "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids" (Elsevier, Amsterdam)(1948).
- (17) - de Feijter, J.A., Vrij, A., J. Colloid Interface Sci., vol. 70, p. 456(1979).
- (18) - Pashley, R.M., Israelachvili, J.N., J. Colloid Interface Sci., vol. 101, p. 511(1984).
- (19) - Kruyt, H.R., Bungenberg de Jong, H.G., Kolloid Beihefte, vol. 28, p. 1(1929).
- (20) - Derjaguin, B.V., Churaev, N.V., Nature, vol. 244, p. 430 (1973).
- (21) - Marčelja, S., Radic, N., Chem. Phys. Letters, vol. 42, p. 129 (1976).
- (22) - Gruen, D.W.R., Marčelja, S., J. Chem. Soc. Faraday Tras. II, vol. 79, p. 225(1983).
- (23) - Schiby, D., Ruckenstein, E., Chem. Phys. Letters, vol. 95, p. 435(1983); Chem. Phys. Letters, vol. 95, p. 439(1983); Chem. Phys. Letters, vol. 100, p. 277(1983).
- (24) - Marčelja, S., Michell, D.J., Ninham, B.W., Sculley, M.J., J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, vol. 73, p. 630(1977).
- (25) - Pople, J.A., Proc. Roy. Soc. (London), vol. A205, p. 163 (1951).
- (26) - Evans, R., Adv. Phys., vol. 28, p. 143(1979).
- (27) - Yang, A.J.M., Fleming, P.D., Gibbs, J.H., J. Chem. Phys., vol. 64, p. 3732(1976).

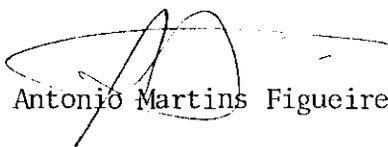
- (28) - Eyring, H., Henderson, D., Stover, B.J., Eyring, E.M., "Statistical Mechanics and Thermodynamics", (2^a ed.), (Wiley-Interscience, New York)(1982).
- (29) - Stillinger, F.H., "Theory and Molecular Models for Water", In: "Advances in Chemical Physics", Ed. Prigogine, I., Rice, S.A., vol. 31, p. 1(1975).
- (30) - Jones, J.L., Pople, J.A., Proc. Roy. Soc. (London), vol. A202, p. 3232 (1950).
- (31) - Morgan, J., Warren, B.E., J. Chem. Phys., vol. 6, p. 666 (1938).
- (32) - Conway, B.E., "Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics", (Elsevier Scientific Publishing Company), cap. 3 (1981).
- (33) - Norrish, K., Dis. Faraday Soc., vol. 18, p. 120(1954).
- (34) - Exerowa, D., Nikolov, A., Zacharieva, A., J. Colloid Interface Sci., vol. 81, p. 419(1981).
- (35) - LeNeveu, D.M., Rand, R.P., Parseguian, V.A., Nature, vol. 259, p. 601 (1976).
- (36) - LeNeveu, D.M., Rand, R.P., Parseguian, V.A., Gingell, O., Biophys. J., vol. 18, p. 209 (1977).
- (37) - Israelachvili, J.N., Pashley, R.M., J. Colloid Interface Sci., vol. 98, p. 500 (1984).
- (38) - Bisch, P.M., Wendel, H. "On the Hydrodynamics of a Solvent-Saturated Lipid Bilayer. I. Model Of Repulsion", "Notas de Física (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas), NF-040/83(1983); J.Chem. Phys., vol. 83, p.5953(1985).
- (39) - Kjellander, R., Marcelja, S., Chem. Phys. Letters, vol.120, p. 393(1985).
- (40) - Lee, C.Y., McCammon, J.A., Rossky, P.J., J. Chem. Phys., vol. 80, p. 4448(1984).

- (41) - Eisenberg, D., Kauzmann, W., "The Structure and Properties of Water", (Oxford University Press, London), p. 143(1969).
- (42) - Kamb, B., J. Chem. Phys., vol. 43, p. 3917(1965).

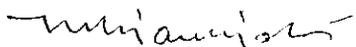
Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



Paulo Mascarello Bisch
Presidente



Antonio Martins Figueiredo Neto



Mario Giambiagi



George Bemski
Suplente

Rio de Janeiro, 22 de Janeiro de 1986