

## Introdução

Neste trabalho apresentarei os resultados do estudo feito no último ano e parcialmente apresentados como “Estudo Computacional de Coloides e Sal”, e agora publicados na revista *The Journal of Chemical Physics*[1]. O objeto de estudo consiste num sistema coloidal: um colóide e seus contraíons, além de íons provenientes do acréscimo de sal. O trabalho se focou em analisar as distribuições dos íons ao redor do colóide, em limites em que a teoria de Poisson-Boltzmann (PB) perde sua validade, e propor uma modificação desta, de forma a descrever as distribuições com maior precisão, não perdendo clareza física. Para isso, comparou-se as distribuições obtidas de simulações pelo método de Monte Carlo (algoritmo de Metropolis) com um programa autoral, e as distribuições previstas pela equação de PB original e pela equação de PB modificada (mPB), que leva em consideração os tamanhos dos íons, não mais tratando-os pontualmente como faz a teoria original.

## Teoria Original

A partir da equação de Poisson-Boltzmann e da relação entre campo e potencial eletrostático:

$$\nabla^2 \phi(r) = -\frac{q\rho(r)}{\epsilon} \quad (1)$$

$$E = -\nabla\phi, \quad (2)$$

a teoria original foi desenvolvida, usando um método de iteração para a resolução das integrais e com um limite de  $10^{-15}$  referente ao erro absoluto do campo  $E$ .  $\rho(r)$  é o termo que engloba as densidades das partículas negativas e positivas, e é dado por

$$\rho(r) = \sum_i A_i \exp[-q_i \beta \phi(r)]. \quad (3)$$

$A_i$  são as constantes de normalização,  $q_i$  são as cargas das espécies  $i$  presentes no sistema e  $\beta$  é o beta termodinâmico.

## Modelo e simulação

Para a realização das simulações usou-se o modelo de cela de Wigner-Seitz (WS) [2]: uma cela esférica de raio  $R$ , contendo em seu centro um colóide de raio  $a$  e carga  $-Zq$ . Dentro da cela ainda há  $Z/\alpha$  contraíons com carga  $\alpha q$  e dois tipos de sais: o primeiro sendo de valência  $\alpha$  - sal  $\alpha : 1$  - com cátions de raio  $r_l$  e carga  $\alpha q$ , e ânions com raio  $r_i$  e carga  $-q$ ; o outro sal é um simples  $1 : 1$ , com íons de raio  $r_i$  e carga  $\pm q$ . A figura 1 retrata o sistema estudado.

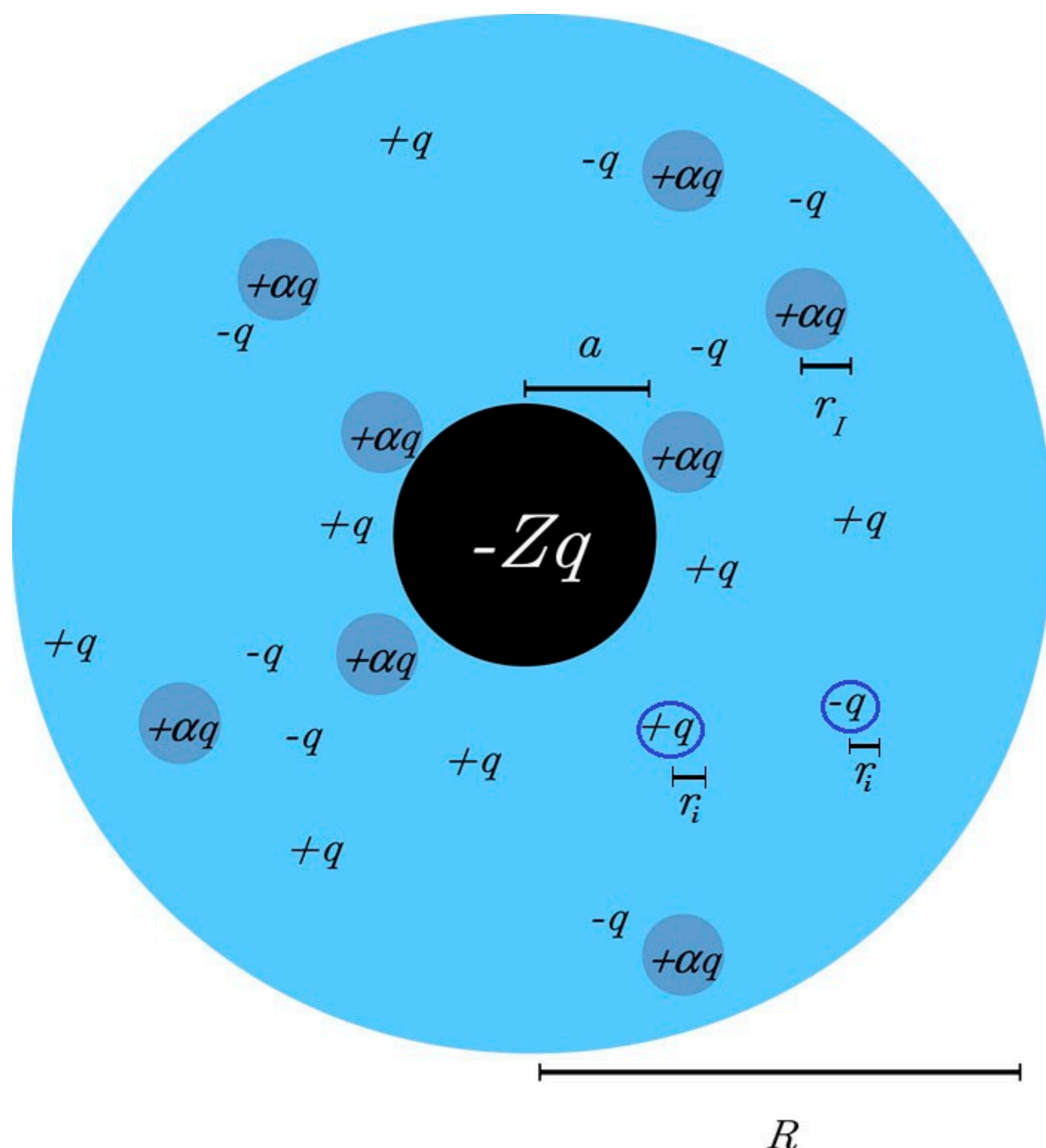


Figura 1: Ilustração da suspensão coloidal estudada. No centro, com raio  $a = 50\text{\AA}$ , há o colóide com  $Z = 60$ , cercado pelos diferentes íons.  $r_l = 8\text{\AA}$  e  $r_i = 2\text{\AA}$ . As partículas estão limitadas pela cela de raio  $R = 150\text{\AA}$ . O solvente em que estão imersos é considerado um meio sem estrutura, de constante dielétrica  $\epsilon$ . A figura original foi retirada do artigo publicado [1].

Utilizando o método de MC, por meio do algoritmo de Metropolis [3], rodamos as simulações, com o objetivo de gerar histogramas e perfis de densidade das partículas. Nos resultados apresentados a concentração de sal monovalente é  $\rho_l = 150\text{mM}$  (milimolar).

## Teoria de PB modificada

Apesar de funcionar bem para raios pequenos de íons, a teoria de PB falha quando estes são grandes ( $> 3\text{\AA}$ ) devido a zona de exclusão física das partículas e a distribuição de carga, influenciada por essa zona[4]. Assim, de forma a considerar a carga efetiva dos íons, a teoria modificada consiste em multiplicar o termo da carga na teoria original por um função  $\theta$ :

$$\theta = \frac{e^{(r_i+r_l)\kappa}}{1 + (r_i + r_l)\kappa}, \quad (4)$$

em que  $\kappa = \sqrt{2\rho_1 + \alpha\rho_\alpha}$  e  $\rho_1$  e  $\rho_\alpha$  são as densidades de sal monovalente e do sal  $\alpha : 1$ , respectivamente. Aplicando a modificação na equação (3), obtém-se a nova forma para a densidade dos íons  $\alpha$  - valentes:

$$\rho_\alpha(r) = \sum_i A_i e^{\mp q_i \theta \beta \phi(r) - \beta U_e(r)}. \quad (5)$$

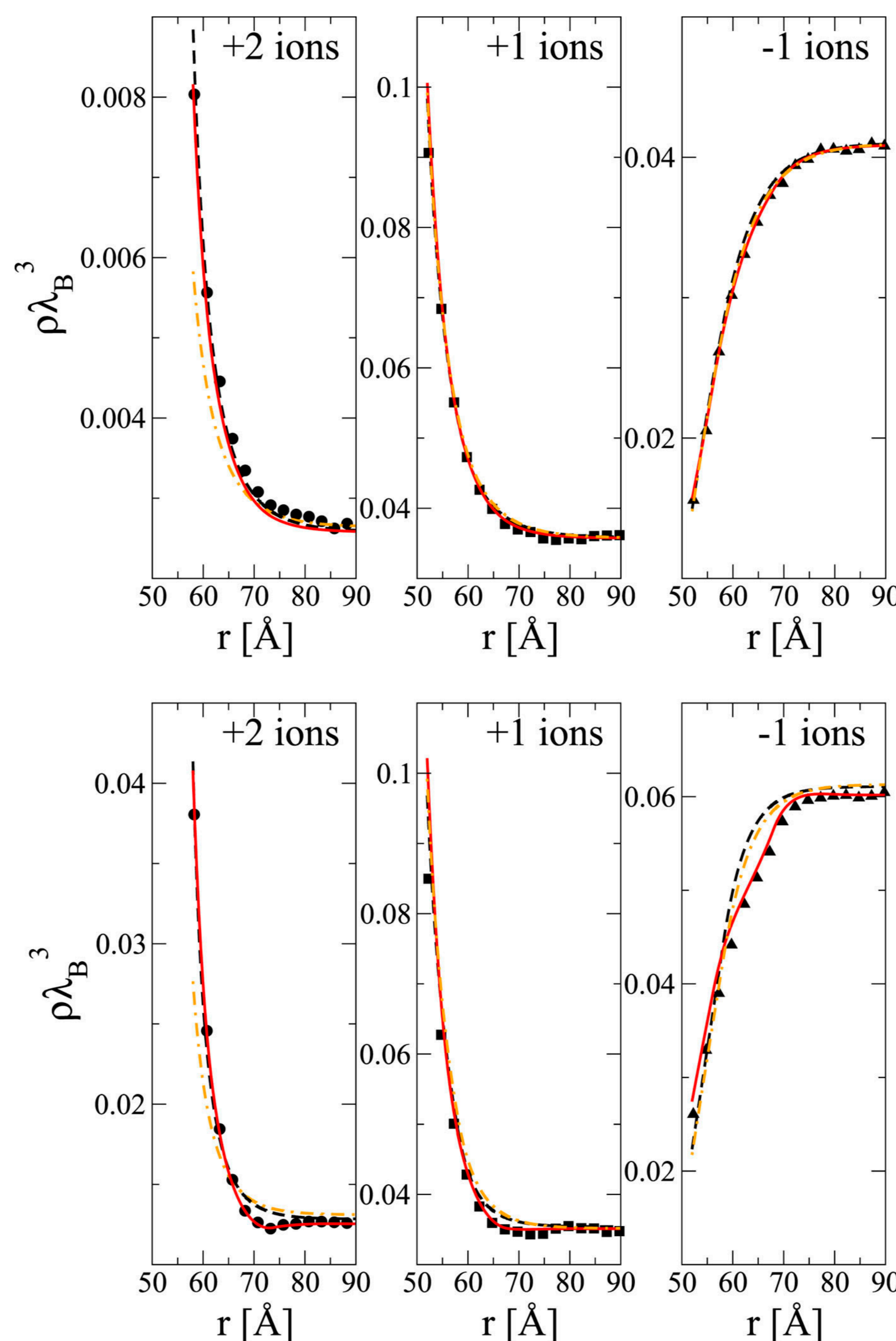


Figura 2: Perfis de densidade dos íons para o sistema com mistura de sal  $1 : 1$  e  $2 : 1$ . Os símbolos representam os dados da simulação de MC, as linhas tracejadas, a teoria mPB e as linhas sólidas a aproximação pela teoria de densidade funcional. Ainda, as linhas ponto-tracejadas são a representação da teoria de PB original. A concentração de sal  $2 : 1$  é  $\rho_\alpha = 10\text{mM}$  nos quadros superiores e  $\rho_\alpha = 50\text{mM}$ , nos inferiores. A figura foi tirada do artigo publicado [1].

Note que, além da inserção de  $\theta$ , há o termo extra, referente a um potencial excluidor  $U_e$  afim de evitar a superposição com o colóide.

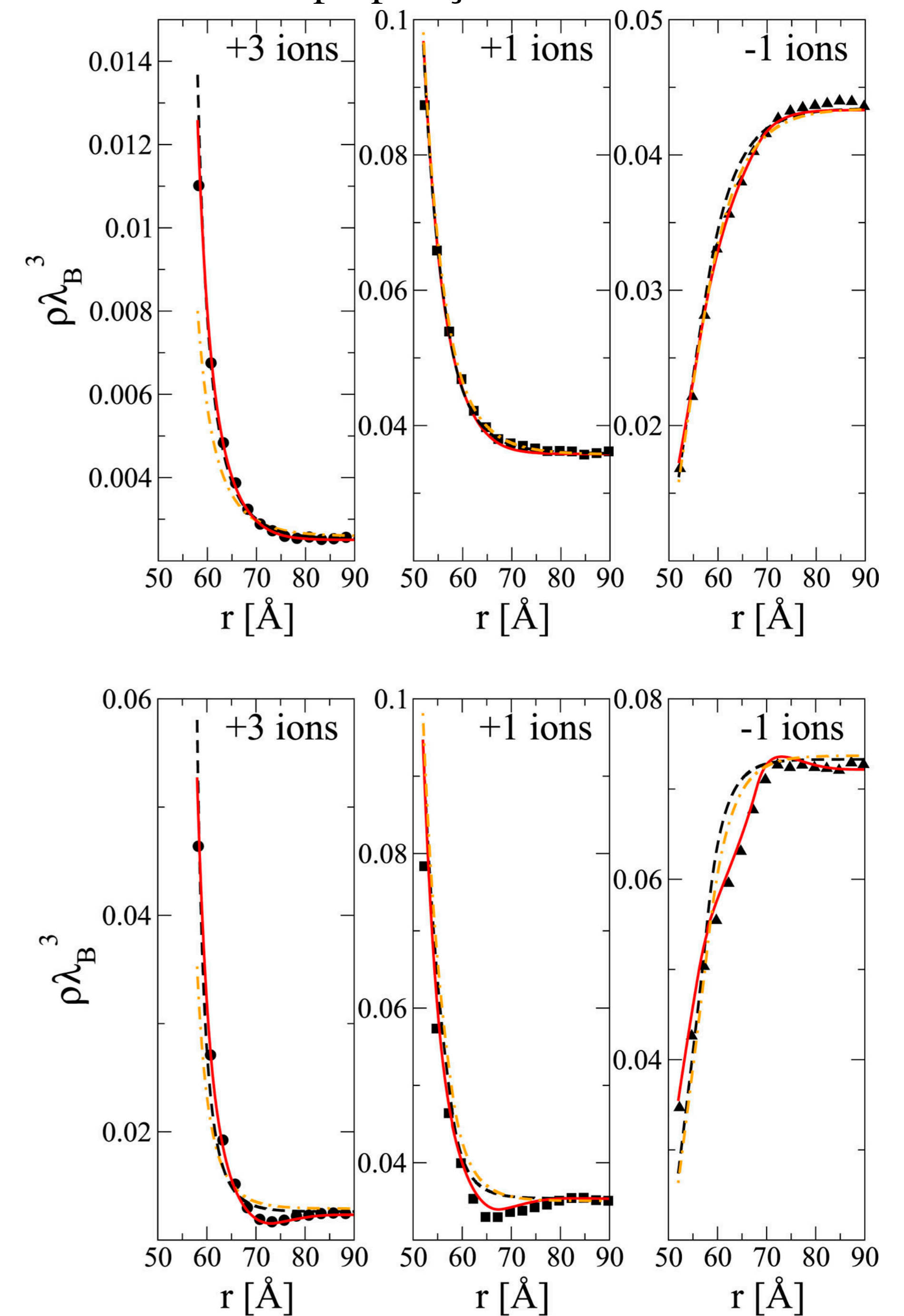


Figura 3: O mesmo que para a figura 2, mas com sal  $1 : 1$  e  $3 : 1$ . A concentração de sal  $3 : 1$  é  $\rho_\alpha = 10\text{mM}$  nos quadros superiores e  $\rho_\alpha = 50\text{mM}$ , nos inferiores. Esta figura também foi obtida do artigo publicado.

## Resultados e Análises

Nos perfis de densidade apresentados, mostra-se melhora da nova teoria sobre a original, comparando com simulações para  $r_l = 8\text{\AA}$ . Para raio de íons menores, a teoria mantém a acurácia. Os resultados também são comparados uma teoria de densidade funcional, que "mede" a acuidade do método desenvolvido.

## Conclusão

Vê-se pelos gráficos que a teoria mPB prevê muito bem os resultados simulados e apesar da aproximação pela teoria de densidade funcional ter melhor acurácia, a visualização física pode ser um pouco difícil, assim como sua implementação. A Teoria de PB modificada, por outro lado, mantém a simplicidade da teoria original, e consegue descrever com boa precisão os resultados simulados.

## Referências

- [1] Thiago Colla, Lucas Nunes Lopes, and Alexandre P. dos Santos. Ionic size effects on the poisson-boltzmann theory. *The Journal of Chemical Physics*, 147(014104), 2017.
- [2] Alexandre P. dos Santos, Alexandre Diehl, and Yan Levin. Electrostatic correlations in colloidal suspensions: Density profiles and effective charges beyond the poisson-boltzmann theory. *The Journal of Chemical Physics*, 130(124110), 2009.
- [3] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulations of Liquids*. Oxford University Press, 1987.
- [4] Yan Levin. Electrostatic correlations: from plasma to biology. *Reports on Progress in Physics*, 65(11), 2002.