

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Física

Igor Morais Telles

Escoamento eletro-osmótico usando o método Dissipative Particle Dynamics

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Prof. Dr. Alexandre Pereira dos Santos como requisito necessário para a obtenção do grau de Bacharel em Física.

Porto Alegre, RS
Abril de 2021

Agradecimentos

À minha mãe, avó e pai por diversos motivos, mas principalmente por batalharem e continuarem batalhando para que eu tenha uma educação de qualidade e possa seguir na carreira que escolhi.

À Júlia, minha companheira que tanto amo, por estar sempre ao meu lado em todos os momentos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Alexandre P. dos Santos, pela confiança em meu trabalho e dedicação em minha formação.

Ao Instituto de Física e a UFRGS pela educação pública, gratuita e de qualidade.

Resumo

Simulações computacionais apresentam um papel importante devido à facilidade em lidar com sistemas de muitas partículas. Ao considerar suas interações eletrostáticas, a natureza de longo alcance do potencial coulombiano traz algumas complicações; visto que não é possível a aplicação de condições periódicas de contorno convencionais, por exemplo. Neste trabalho, será apresentado um método baseado em dinâmica molecular que contorna esse problema. Usando as somas de Ewald - onde o potencial coulombiano é separado em partes de longo e curto alcance - torna-se possível calcular as interações eletrostáticas com eficiência e acurácia. Além disso, a técnica *Dissipative Particle Dynamics* é utilizada para as interações de natureza mecânica. O método foi aplicado na investigação das correlações iônicas no escoamento eletro-osmótico em uma geometria planar. Os resultados foram comparados com a teoria de Poisson-Boltzmann, que apresentaram comportamento compatível com esta quando dentro do regime de campo médio. Os resultados obtidos ainda permitiram a validação da teoria de Acoplamento Forte. As comparações são apresentadas no artigo “Electroosmosis as a probe for electrostatics correlations”, onde apresenta uma discussão sobre o papel das correlações eletrostáticas na eletro-osmose. Em geral, o método se mostrou eficaz para calcular as propriedades hidrodinâmicas de fluidos carregados confinados.

Abstract

Computational simulations play an important role in science, they allow us to study many-particle systems. When the electrostatic interactions are considered, the long-range nature of Coulomb potential brings some difficulties since it is not possible to use regular periodic boundary conditions. In this work, we show a method that can avoid this issue. With Ewald Summations the Coulomb potential is split up into short and long-range contributions, and the electrostatic interactions are computed efficiently. The Dissipative Particle Dynamics is used to control the collisions between the particles. The method was applied in the investigation of the role of ionic correlations on electroosmotic flow in planar double-slit channels. The results were compared with the Poisson-Boltzmann theory showing good agreement when in the mean-field regime. Besides, the results have validated the Strong Coupling theory. The work was published in the paper “Electroosmosis as a probe for electrostatics correlations” where a discussion about electrostatic correlations in electroosmotic flow is shown. In general, with this method, the hydrodynamics properties of confined charged fluids can be computed efficiently and reliably.

Sumário

1	Introdução	6
2	Revisão teórica	9
2.1	Aproximação de campo médio: Teoria de Poisson-Boltzmann	9
2.2	Teoria de Acoplamento Forte	11
2.3	Escoamento eletro-osmótico	12
3	Método	13
3.1	Dissipative Particle Dynamics	13
3.2	Somas de Ewald	14
3.3	Modelo	16
4	Resultados	19
5	Conclusão	23
6	Artigos publicados	24
	Referências Bibliográficas	25
A	Apêndice	28
A.1	Obtenção da constante K	28
A.2	Detalhes de implementação do método	29

1 Introdução

Para obter um melhor entendimento sobre sistemas biológicos, processos industriais e aplicações tecnológicas é essencial o estudo de interações eletrostáticas [1–4]. Uma forma de realizar esse estudo é através da observação de fenômenos hidrodinâmicos em fluidos carregados, chamados de fenômenos eletrocinéticos. A eletro-osmose é um processo eletrocinético que ocorre quando um fluido é confinado e se aplica um campo elétrico paralelo às paredes que o confinam. As cargas que compõem o fluido são induzidas a escoar e, ao interagirem com as partículas de solvente, as carregam junto consigo. Ao explorar a eletro-osmose é possível obter informações importantes da estrutura da dupla camada elétrica, que possui um papel fundamental na estabilização eletrostática de colóides [5–7], esses presentes em sistemas como membranas biológicas, emulsões, tintas, revestimentos e combustíveis [8–10]. Os sistemas complexos citados possuem uma grande quantidade de partículas, tornando bastante desafiador o tratamento das interações eletrostáticas e também as de natureza mecânica. Então, para ser possível estudar tais sistemas, é necessário tomar uso de métodos computacionais que calculem essas interações dentro de períodos de tempo razoáveis e, assim, obter informações do comportamento do sistema como, por exemplo, densidade de partículas carregadas no fluido, velocidade de escoamento e fluxo do fluido. Neste trabalho será apresentado o estudo do escoamento eletro-osmótico usando o método *Dissipative Particle Dynamics* para o cálculo das interações de natureza mecânica e para as interações eletrostáticas, o método das somas de Ewald.

Na década de 90 Hoogerbrugge e Koelman apresentaram uma nova técnica. A chamada *Dissipative Particle Dynamics* (DPD) [11, 12] foi criada para simular fenômenos hidrodinâmicos, onde as partículas são consideradas esferas suaves e seu movimento controlado por um conjunto de forças. A DPD se baseia em dinâmica molecular, ou seja, todas as partículas interagem entre si seguindo certas regras de colisão. Ao final da simulação, obtêm-se a posição e velocidade de cada partícula. Alguns anos mais tarde, após a introdução do método DPD, Groot e Warren [13] preencheram a lacuna entre simulações atomísticas e macroscópicas mostrando que a DPD pode ser usada para simulações em escala mesoscópica. Dessa forma quantidades físicas como as propriedades hidrodinâmicas de fluidos complexos ainda poderiam ser observadas e o custo computacional reduzido drasticamente. Dependendo da natureza do problema, há vários outros métodos em escala mesoscópica que podem ser usados: como *fluid particle method* (FPM), *lattice gas automata*

(LGA) e *lattice Boltzmann* (LG). A técnica DPD, em comparação com os demais métodos, é bastante simples devido à facilidade de implementação e também não sofre de restrições impostas por métodos de rede como LGA e LB [11–13].

Para lidar com as interações eletrostáticas é necessário mais cautela, visto que essas interações são regidas pelo potencial coulombiano que, diferentemente das forças DPD possui termos de longo alcance. Os termos de longo alcance do potencial coulombiano trazem a dificuldade de não ser possível utilizar condições periódicas de contorno convencionais; que são essenciais para se aproximar de um sistema grande (infinito) a partir de uma pequena célula unitária. Para contornar esse problema as chamadas somas de Ewald [14–16] são utilizadas. Essas somas foram introduzidas pelo físico nascido na Alemanha Paul Ewald. Essas somas são bastante utilizadas para o tratamento das interações eletrostáticas [17–19]. Este método divide o potencial coulombiano em contribuições de curto e longo alcance. As interações de curto alcance são calculadas no espaço real e condições periódicas de contorno podem ser aplicadas. Para o cálculo das interações de longo alcance é necessário criar uma grande quantidade de réplicas do sistema, fazendo com que cada carga da célula de simulação principal interaja com suas réplicas. Para que a convergência desse cálculo não seja muito lenta, calcula-se a parte de longo alcance no espaço recíproco. Neste trabalho o problema estudado é um fluido confinado por placas paralelas colocadas no eixo z , e devido a esta quebra de simetria é necessário incluir termos de correção no método de Ewald [20, 21], além de usar uma região de vácuo em ambos os lados das placas para reduzir o efeito das réplicas. Com isso, ainda é possível utilizar as somas de Ewald 3D, sem a necessidade de realizar cálculos usando transformadas de Fourier em 2D, que possuem convergência mais lenta que as em 3D [22, 23]. Em suma, o sistema é replicado nas três direções, mas apenas as direções x e y são de interesse.

Através dos métodos DPD e Ewald summation foi realizado o estudo das correlações eletrostáticas no escoamento eletro-osmótico na geometria apresentada na figura 1.1: duas placas paralelas com densidade de carga superficial σ separadas por uma distância d que delimitam uma solução contendo íons de carga oposta.

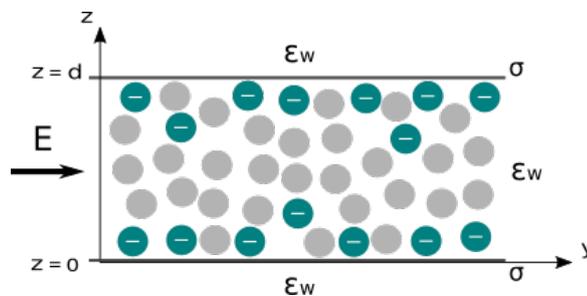


Figura 1.1: Ilustração esquemática do sistema. Partículas de solvente e contra-íons estão confinados entre placas com densidade de carga superficial σ , localizadas em $z = 0$ e $z = d$. O campo elétrico E atua ao longo da direção y . O sistema - placas e fluido - apresenta a mesma constante dielétrica ϵ_w , ou seja, não há descontinuidades dielétricas.

Os resultados obtidos contribuíram na publicação do artigo [24] "Electroosmosis as a probe for electrostatics correlations", publicado na revista "Soft Matter", onde foram comparados com a teoria de campo médio e também com teoria de acoplamento eletrostático forte desenvolvida pelos colaboradores do artigo. Através desse estudo foi possível concluir que as propriedades eletro-osmóticas de sistemas carregados podem ser usadas, em geral, para inferir e pesar a importância de correlações eletrostáticas.

O texto está estruturado da seguinte forma: Na seção 2 há com uma breve discussão sobre as teorias de campo médio e acoplamento forte; e a resolução das equações de movimento do escoamento eletro-osmótico. Na seção 3 os métodos DPD e Ewald são apresentados de forma mais detalhada e sua aplicação. As seções 4 e 5 apresentam os resultados obtidos e conclusões, respectivamente.

2 Revisão teórica

Neste capítulo são apresentadas as duas teorias usadas para comparar os perfis de densidade iônica, bem como a solução do escoamento eletro-osmótico, que é usada para comparar os perfis de velocidade obtidos. Na primeira seção é apresentada a aproximação de campo médio, onde a partir da equação de Poisson e o modelo de Gouy-Chapman, que descreve a densidade de cargas usando o peso de Boltzmann, obtém-se a equação de Poisson-Boltzmann. Na seção 2.2 se discute a teoria de Acoplamento Forte, desenvolvida por um grupo colaborador. Nesta teoria, através de um parâmetro que depende da distância d entre placas e a distância a entre íons, é possível determinar a expressão para a densidade iônica do sistema. Por fim, para obter os perfis de velocidade teóricos é resolvida a equação de Stokes para cada um dos casos apresentados nas seções anteriores, ou seja, para a distribuição de velocidade do caso de campo médio, substitui-se na equação de Stokes a expressão para densidade iônica obtida na seção 2.1. Faz-se o mesmo para o caso da aproximação de Acoplamento Forte, mas usando na equação de Stokes a densidade iônica obtida na seção 2.2. A revisão teórica apresentada neste capítulo se refere ao problema estudado neste trabalho, isto é, um sistema confinado por placas paralelas composto por partículas de solvente e contra-íons de carga negativa, conforme ilustrado na figura 1.1.

2.1 Aproximação de campo médio: Teoria de Poisson-Boltzmann

Uma forma de melhorar o entendimento das interações eletrostáticas entre superfícies e soluções iônicas é através do estudo da Dupla Camada Elétrica (electrical double layer, EDL). A EDL é uma estrutura que surge ao redor de objetos quando imersos em soluções aquosas, veja a figura 2.1. Essa estrutura desempenha um papel fundamental em sistemas biológicos, dispositivos microfluídicos, supercapacitores e estabilização de coloides [25–28]. A equação de Poisson-Boltzmann (PB), que é uma aproximação de campo médio, descreve bem a distribuição dos íons na EDL quando o sistema está num regime de acoplamento eletrostático fraco [6, 27, 29].

A relação entre o potencial eletrostático $\psi(\mathbf{r})$ e a distribuição de carga $\rho(\mathbf{r})$ é dada

pela equação de Poisson,

$$\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon}\rho(\mathbf{r}). \quad (2.1)$$

A distribuição de cargas é dada pela competição entre as interações eletrostáticas e a entropia. No regime de acoplamento eletrostático fraco, essa competição se contrabalança, o que faz com que os íons possuam um comportamento difusivo. Pelo modelo de Gouy-Chapman [6,29–31], a densidade iônica $\rho(\mathbf{r})$ obedece a distribuição de Boltzmann. Portanto, para um sistema confinado por placas paralelas e que possui somente contra-íons: $\rho(z) = A \exp\{-\beta q e \psi(z)\}$, onde A é um fator de normalização e $\beta = 1/K_B T$. Logo, ao combinar $\rho(z)$ com a equação 2.1, obtém-se a equação de Poisson-Boltzmann.

$$\nabla^2\psi(z) = A \frac{4\pi}{\epsilon} \exp\{-\beta q e \psi(z)\}, \quad (2.2)$$

onde q é a valência iônica e e a carga elementar do elétron. A solução da equação 2.2 é dada pela expressão abaixo [6, 24].

$$\rho(z) = \frac{q e \rho_m}{\cos(Kz)^2}, \quad (2.3)$$

onde K pode ser obtido, de modo iterativo, através da expressão $Kd \tan(Kd/2) = d/\mu$, sendo μ o comprimento de Gouy-Chapman. A densidade de contra-íons no *bulk* é representada por ρ_m . A seção A.1 do apêndice apresenta uma breve discussão sobre constante K .

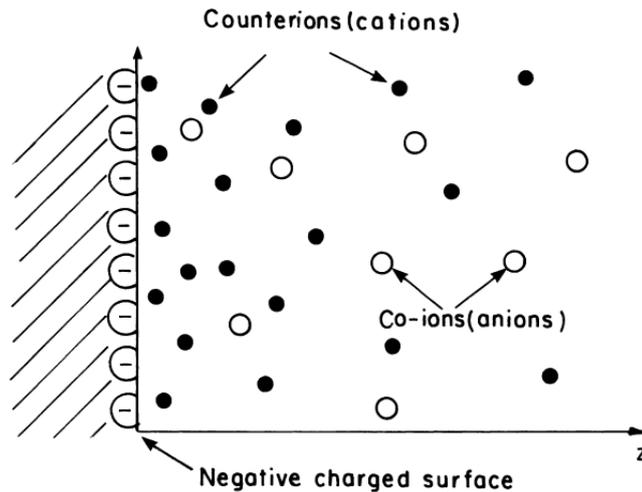


Figura 2.1: Ilustração esquemática da dupla camada elétrica. A superfície de alguns materiais se torna carregada quando em equilíbrio químico com água ou outros solventes [32], liberando contra-íons. Co-íons geralmente se originam do sal adicionado. Neste trabalho apenas contra-íons são considerados no sistema. Imagem retirada do capítulo 12 da referência [6].

2.2 Teoria de Acoplamento Forte

Quando as interações eletrostáticas são dominantes sobre a energia térmica o sistema se caracteriza por estar no regime de acoplamento eletrostático forte. O parâmetro de acoplamento eletrostático é uma quantidade determinada pela seguinte relação.

$$\Xi = \frac{q^2 l_B}{\mu} = 2\pi q^3 l_B^2 \sigma \quad (2.4)$$

Onde $\mu = \frac{e}{2\pi l_B \sigma}$ é o comprimento de Gouy-Chapman, veja a figura 2.2, $l_B = \frac{e^2}{\epsilon k_B T}$ é o comprimento de Bjerrum a temperatura T . No regime de campo médio $\Xi \leq 1$. O limite de acoplamento eletrostático forte será tratado com a proposta apresentada nas referências [24, 33], onde a densidade de de contra-íons pode ser obtida através de um parâmetro ζ .

$$\zeta \left(\frac{d}{a} \right) = \frac{\frac{d}{a}}{\sqrt{\left(\frac{d}{a}\right)^2 + \frac{1}{2\pi}}}, \quad (2.5)$$

sendo d a distância entre placas e $a = \sqrt{q/\sigma} \propto \mu\sqrt{\Xi}$, a distância entre íons. A densidade iônica pode ser escrita como [24, 33].

$$\rho(z) = \frac{2\pi l_B \sigma^2 \zeta}{1 - e^{-\zeta d/\mu}} \left(e^{\zeta \frac{z-d}{\mu}} + e^{-\zeta \frac{z}{\mu}} \right). \quad (2.6)$$

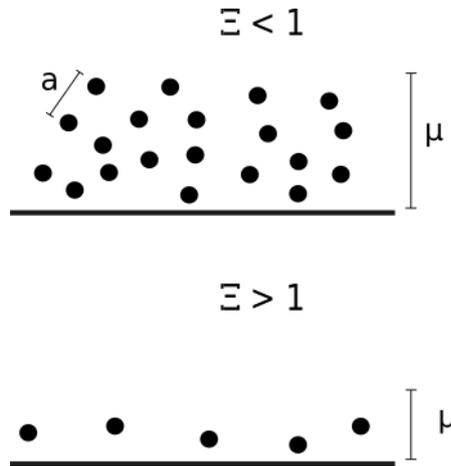


Figura 2.2: Para regimes de acoplamento eletrostático fraco, a distância entre íons é menor e o tamanho da camada difusiva μ maior, devido ao “empate” na competição entre energia térmica e interações eletrostáticas. Para o regime forte, observa-se o contrário, os íons ficam mais distantes entre si devido ao domínio das interações eletrostáticas sobre a energia térmica.

2.3 Escoamento eletro-osmótico

Os fenômenos eletro-hidrodinâmicos são uma forma de estudar o comportamento das interações eletrostáticas presentes em muitos sistemas químicos e biológicos. Um desses fenômenos é o escoamento eletro-osmótico (electroosmotic flow, EOF). Esse escoamento acontece quando se confina um fluido carregado, e um campo elétrico E é aplicado em uma direção, paralelo às paredes que confinam o sistema. Os contra-íons são induzidos a escoar em uma direção e, ao interagirem com as partículas de solvente, as carregam consigo. O EOF é um importante efeito na física, química e biologia, visto que é observado em dispositivos microfluídicos [34–36], análises química [37, 38] e de solo [39, 40], dinâmica da migração do DNA [41–43]; além fornecer informações úteis sobre a EDL [44, 45].

Usando o campo elétrico E nas equações de Navier-Stokes, obtém-se que

$$\frac{\partial^2 v_y(z)}{\partial z^2} = \frac{E}{\eta} \rho(z), \quad (2.7)$$

onde η é a viscosidade dinâmica do fluido. Os casos estudados estão no regime de escoamento laminar, portanto dentro do limite de baixo número de Reynolds. A expressão acima já está na forma reduzida da equação de Stokes [46]. Para os casos de acoplamento eletrostático fraco, a densidade de contra-íons $\rho(z)$ usada é a obtida através da teoria de campo médio apresentada na seção 2.1. Portanto, a solução da equação 2.7, usando condições de não-deslizamento em $z = 0$ e $z = d$ é

$$v_y(z) = \frac{eE}{2\pi l_B \eta q} \log \left[\frac{\cos(K(z - d/2))}{\cos(Kd/2)} \right]. \quad (2.8)$$

No caso do regime de acoplamento eletrostático forte se substitui o $\rho(z)$ da equação 2.7 pela expressão 2.6. Dessa forma, a solução do escoamento eletro-osmótico é dada por

$$v_y(z) = \frac{eE}{2\pi l_B \eta q} \left[\frac{1 + e^{-\zeta \frac{d}{\mu}} - e^{\zeta \frac{z-d}{\mu}} - e^{-\zeta \frac{z}{\mu}}}{\zeta \left(1 - e^{-\zeta \frac{d}{\mu}} \right)} \right]. \quad (2.9)$$

3 Método

Neste capítulo é discutido o método, apresentando na seção 3.1 a técnica DPD usada para controlar as colisões entre todas as partículas que compõem o sistema. Ou seja, a DPD é aplicada nas interações solvente-solvente, íon-íon e íon-solvente. Na seção 3.2, discutem-se as Somas de Ewald, utilizadas para tratar as interações eletrostáticas. Elas são necessárias, pois, pela natureza de longo alcance do potencial de Coulomb, condições periódicas de contorno convencionais não podem ser aplicadas. Por fim, na seção 3.3, o modelo é apresentado e se discutem os parâmetros utilizados, dimensões do sistema e obtenção da viscosidade dinâmica do fluido.

3.1 Dissipative Particle Dynamics

Até o início dos anos 90 prever o comportamento de fluidos complexos era bastante desafiador, visto que os métodos mais utilizados, Dinâmica Molecular (Molecular Dynamics, MD) e *Lattice Gas Automata* (LGA), apresentavam limitações como alto custo computacional no caso da MD, o que permitia o estudo de apenas sistemas simples em 2D [11, 47]. E as restrições de rede do LGA dificultava o estudo de fluidos multifásicos. Então, em 1992, Hoogerbrugge e Koelman [11, 12] introduziram um novo método para superar essas limitações combinando MD e LGA, criaram o DPD, um método mais flexível que LGA e mais veloz que MD. O método foi modificado por Español e Warren [48, 49] que estudaram a conexão entre o teorema flutuação-dissipação com o DPD e formularam que a interação entre todas as partículas se dá através de três forças: conservativa, dissipativa e randômica. O DPD foi então criticamente revisado por Groot e Warren que elucidaram questões de interpretação física e discutiram o uso do método em simulações em escala mesoscópica [13].

A evolução temporal de cada partícula no método DPD se dá através da segunda lei de Newton

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \quad e \quad \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i,$$

onde \mathbf{r}_i e \mathbf{v}_i são a posição e velocidade da partícula i num tempo t , respectivamente. A massa pode ser considerada igual a 1 sem perda de generalidade. A força \mathbf{f}_i é o valor da interação entre a partícula i com a partícula j e atua ao longo da linha de centro das N partículas que compõem o sistema, conservando momento linear e angular. Esta força é

inicialmente escrita da seguinte forma

$$\mathbf{f}_i = \mathbf{F}^{DPD} = \sum_{j \neq i}^N (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R). \quad (3.1)$$

Onde \mathbf{F}_{ij}^C é uma força conservativa de repulsão suave cuja expressão é dada por

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij} \left(1 - \frac{|\mathbf{r}_{ij}|}{r_c}\right) & \text{se } |\mathbf{r}_{ij}| \leq r_c \\ 0 & \text{se } |\mathbf{r}_{ij}| > r_c \end{cases}, \quad (3.2)$$

sendo $|\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ e a_{ij} é o parâmetro de repulsão máxima entre a partícula i e partícula j , sendo este de bastante importância devido a ser através dele que se controla a suavidade do potencial. A força \mathbf{F}_{ij}^D é chamada de dissipativa e traz efeitos de viscosidade nas interações, enquanto \mathbf{F}_{ij}^R , a randômica, representa o movimento browniano. Elas são, respectivamente, expressas da seguinte maneira:

$$\mathbf{F}_{ij}^D = \begin{cases} -\gamma w_D(|\mathbf{r}_{ij}|) (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) & \text{se } |\mathbf{r}_{ij}| \leq r_c \\ 0 & \text{se } |\mathbf{r}_{ij}| > r_c \end{cases}. \quad (3.3)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \begin{cases} \frac{\sigma}{\sqrt{\Delta t}} \xi_{ij} w_R(|\mathbf{r}_{ij}|) \hat{\mathbf{r}}_{ij} & \text{se } |\mathbf{r}_{ij}| \leq r_c \\ 0 & \text{se } |\mathbf{r}_{ij}| > r_c \end{cases}, \quad (3.4)$$

onde $w_R(|\mathbf{r}_{ij}|) = \left(1 - \frac{|\mathbf{r}_{ij}|}{r_c}\right)$, $w_D(|\mathbf{r}_{ij}|) = w_R(|\mathbf{r}_{ij}|)^2$ são funções peso; γ , σ são parâmetros de fricção e ξ_{ij} um número aleatório de distribuição uniforme com média zero e variância unitária. Todas as forças atuam dentro de uma esfera de interação de raio de corte r_c , cujo comprimento é dado pela escala do sistema. Español e Warren além de propor as funções peso, também mostraram a seguinte relação $\sigma^2 = 2\gamma K_B T$, onde K_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura de equilíbrio. Essas condições são suficientes para garantir que o sistema entre em equilíbrio térmico, ou seja, as equações DPD atuam como um termostato. E ainda, devido ao algoritmo depender das velocidades relativas; e as interações entre partículas serem simétricas, é um termostato galileano isotrópico e invariante, o que preserva a hidrodinâmica do problema. O termo $\Delta t^{1/2}$ surge pela integração das equações diferenciais estocásticas resolvidas por Español e Warren, trazendo uma característica de caminhada aleatória ao sistema [13].

3.2 Somas de Ewald

Ao estudar sistemas de muitas partículas através de simulações computacionais, o uso de condições periódicas de contorno se torna essencial, já que por meio delas a

quantidade de partículas utilizadas é drasticamente reduzida e possibilita o estudo do sistema no limite termodinâmico. Mas quando essas condições são aplicadas em casos que possuem interações eletrostáticas, erros significantes surgem devido ao potencial coulombiano ser de longo alcance [50]. Em 1921, Paul Ewald introduziu uma nova técnica que permite computar essas interações de longo alcance do potencial coulombiano e suas infinitas imagens. As assim chamadas somas de Ewald, são uma forma de calcular a energia eletrostática quebrando o potencial de Coulomb em partes de curto e longo alcance. As contribuições de curto alcance são realizadas no espaço real, enquanto as de longo alcance são mais eficientes de somar no espaço recíproco.

O método de Ewald 3D é o mais usado para realizar os cálculos da energia eletrostática em sistemas replicados [51–53], geralmente com algumas modificações para acelerar o cálculo das interações de longo alcance. Quando há quebra de simetria na geometria do problema, em casos como de sistemas confinados por placas paralelas, é necessário introduzir correções no método 3D para poder usá-lo. Neste trabalho será utilizado o método de Ewald com as correções apresentadas por dos Santos, Girotto e Levin [23], onde além de correções de simetria há também ajustes necessários para o estudo de sistemas não-neutros. Considere um sistema com partículas de carga q^j em posições aleatórias \mathbf{r}^j dentro de uma caixa de lados $L_x = L_y = L$ e L_z , com placas paralelas colocadas em $z = 0$ e $z = d$, e L_z está restrito a $L_z \geq 2L$ e $L_z \geq 2d$. Essas restrições serão discutidas adiante. O sistema é não-neutro e replicado infinitamente em todas as direções. O vetor replicação é definido por $\mathbf{r}_{ep} = (n_x L, n_y L, n_z L_z)$ onde os n 's são números inteiros. A energia eletrostática produzida pelas cargas e suas imagens é

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} \sum_{j=1}^{N_c} \int \frac{\rho^j(\mathbf{s})}{\epsilon|\mathbf{r} - \mathbf{s}|} d^3\mathbf{s}. \quad (3.5)$$

Onde $\rho^j(\mathbf{s}) = q^j \delta(\mathbf{s} - \mathbf{r}^j - \mathbf{r}_{ep})$ é a densidade de carga de q^j e suas réplicas. O vetor $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ representa todas as réplicas, onde a caixa de simulação principal corresponde a $\mathbf{n} = (0, 0, 0)$ e N_c é a quantidade de cargas no sistema. Após alguns cálculos mostrados na referência [23] onde as contribuições de curto e longo alcance são separadas, temos que as respectivas expressões para a energia eletrostática são as seguintes.

$$U_{short} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_c} q^i q^j \frac{erfc(\kappa|\mathbf{r}^i - \mathbf{r}^j|)}{\epsilon|\mathbf{r}^i - \mathbf{r}^j|}, \quad (3.6)$$

$$U_{long} = \sum_{\mathbf{k} \neq 0}^{\infty} \frac{2\pi}{\epsilon V |\mathbf{k}|^2} exp\left[-\frac{|\mathbf{k}|^2}{4\kappa^2}\right] [A(\mathbf{k})^2 + B(\mathbf{k})^2]. \quad (3.7)$$

Onde κ é um parâmetro de amortecimento, geralmente escolhido para ser suficientemente grande para que a função $erfc(\kappa|\mathbf{r}|)$ decaia rapidamente e, dessa forma, condições periódicas de contorno podem ser aplicadas no cálculo da contribuição de curto alcance. ϵ é a constante

dielétrica do meio, usualmente água. A expressão para o longo alcance é calculada no espaço de Fourier, para que sua convergência seja mais eficiente. Devido a isso, o vetor \mathbf{k} é definido como $\mathbf{k} = (\frac{2\pi}{L}n_x, \frac{2\pi}{L}n_y, \frac{2\pi}{L}n_z)$. $|\mathbf{r}^i - \mathbf{r}^j|$ é a distância entre as cargas i e j e $V = L^2L_z$ é o volume da caixa. As funções $A(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^{N_c} q_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)$ e $B(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^{N_c} q_i \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)$. A correção para um sistema não-neutro confinado por placas paralelas surge após uma renormalização da energia potencial eletrostática,

$$U_{corr} = \frac{2\pi}{\epsilon V} [M_z^2 - Q_t G_z], \quad (3.8)$$

onde $M_z = \sum_{i=1}^{N_c} q_i z_i$ é o termo de correção devido a quebra de simetria, $G_z = \sum_{i=1}^{N_c} q_i z_i^2$ a correção para sistemas não-neutros e $Q_t = \sum_{i=1}^{N_c} q_i$ é a carga total do sistema. A intenção de usar essas correções é para permitir o uso do das somas de Ewald em 3D numa geometria 2D, devido a eficiência do método 3D ser maior que as somas uni e bidimensionais. Ou seja, o sistema é replicado nas três dimensões espaciais, mas o estudo é realizado para uma geometria em 2D. Então, além das correções acima, ainda é adicionado uma região de vácuo para diminuir o efeitos das réplicas da direção z . Devido a isso, existem as restrições em L_z comentadas anteriormente. Dessa forma, a força eletrostática que atua sobre uma partícula carregada i é

$$\mathbf{F}_i^{elec} = -\left(\frac{\partial U}{\partial x_i}, \frac{\partial U}{\partial y_i}, \frac{\partial U}{\partial z_i}\right), \quad (3.9)$$

onde U é a energia eletrostática total e é dada por $U = U_{short} + U_{long} + U_{corr}$. E por fim, a força total \mathbf{f}_i que uma partícula i sente é

$$\mathbf{f}_i = \mathbf{F}^{DPD} + \mathbf{F}_i^{elec}. \quad (3.10)$$

3.3 Modelo

As simulações foram realizadas numa caixa de lados $L_x \times L_y \times L_z$. Superfícies carregadas, localizadas em $z = 0$ e $z = d$, confinam o sistema com N_s partículas de solvente e N_c contra-íons. Condições periódicas de contorno são aplicadas nas direções x e y . Através da técnica bounce-back [54] uma condição de contorno de não-deslizamento é aplicada na direção z , isto é, $\mathbf{v}(0) = \mathbf{v}(d) = 0$. Na seção A.2 do apêndice são apresentados mais detalhes sobre a implementação dessas condições de contorno. A quantidade de solvente N_s é dada pela concentração n_s , geralmente definida como $\mu^3 n_s = 3$. Os N_c contra-íons são considerados como partículas DPD, mas com carga qe , sendo q a valência do íon e e a carga elementar do elétron. Todas as partículas possuem a mesma massa m . Como comentado anteriormente, para manter um espaço vazio em L_z , as seguintes restrições são impostas $L_z < 0$ e $L_z > d$, $L_z \geq 2L$ e $L_z \geq 2d$, onde $L = L_x = L_y$.

A energia térmica $\beta = 1/K_B T$ e o comprimento de Gouy-Chapman μ são as

unidades naturais dos cálculos. Considerando o nível de *coarse graining*, ou seja, a escala da simulação; o foco é no fenômeno hidrodinâmico. Efeitos dielétricos e alinhamento de moléculas de água não são levados em conta [55]. Para induzir o escoamento eletrosmótico é aplicado um campo elétrico $E = 1(\beta\mu qe)^{-1}$ paralelo às superfícies, conforme mostrado na figura 1.1. Lembrando que q é a valência do íon e e a carga elementar do elétron. O lado L da caixa de simulação é definido como $L/\mu = \sqrt{\pi\Xi Nc}$, dessa forma a neutralidade de carga do sistema é mantida. Como consequência, ao aumentar o parâmetro de acoplamento eletrostático Ξ , L pode se tornar bastante grande levando a um número de partículas que não é possível manipular. Para contornar isso, diminui-se a concentração n_s e se aumenta o raio de corte r_c (geralmente definido como $r_c/\mu = 1$). Ou seja, aumentando o nível de *coarse graining* até chegar num número razoável de partículas, de no máximo 4×10^4 . Os parâmetros das forças DPD são definidos da seguinte forma: $a_{ij} = 25 (\beta\mu)^{-1}$ para interações solvente-solvente. Como a fração de contra-íons vai de 0.01 a 0.001 dependendo do acoplamento eletrostático, a_{ij} é zero para interações solvente-íon e íon-íon. O parâmetro de fricção usado é $\delta = 3 (\beta^{-3/4}m^{1/4}\mu^{-1/2})$ e o incremento de tempo é $\Delta t = 0.01 (m\beta)^{1/2}\mu$. Para integrar as equações de movimento foi usado o algoritmo Velocity-Verlet, bastante conhecido na literatura [13, 56, 57], conforme descrito abaixo:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m} \\
 \tilde{\mathbf{v}}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m} \\
 \mathbf{f}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{f}_i(\mathbf{r}(t + \Delta t), \tilde{\mathbf{v}}(t + \Delta t)) \\
 \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{[\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + \Delta t)]}{m}
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

Como mostrado no capítulo 2, as previsões teóricas de velocidade e densidade iônica

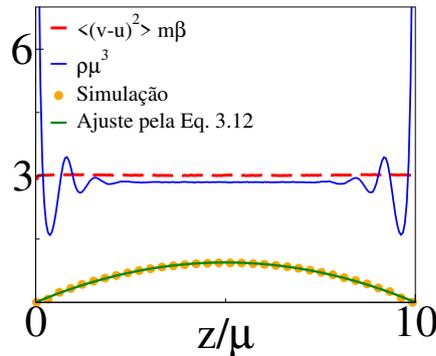


Figura 3.1: A densidade de solvente e a temperatura são representadas pelas linhas azul e vermelha, respectivamente. Os símbolos são o perfil de velocidade u_p , enquanto a linha verde é o ajuste dado pela equação 3.12. Os parâmetros utilizados são $\mu^3 n_s = 3$, $\beta\mu F_{\parallel} = 0.02$ e $d/\mu = 10$.

dependem da viscosidade dinâmica do fluido. Essa quantidade é determinada através de um ajuste no perfil de velocidade $u_p(z)$ obtido pela simulação de um sistema na

configuração de Poiseuille-Hagen. Sendo esse ajuste dado pela equação 3.12. Uma força constante e uniforme $F_p = 0.02 (\beta\mu)^{-1}$ paralela às superfícies com condições de contorno de não-deslizamento. Vale comentar que a inclusão ou não de cargas nesta configuração, não altera de forma significativa os resultados. A solução analítica para o escoamento de Poiseuille-Hagen é bem conhecida [46, 56].

$$u_p(z) = \alpha \left[\frac{d^2}{4} - \left(z - \frac{d}{2} \right)^2 \right], \quad (3.12)$$

A partir do ajuste da equação acima, obtém-se o parâmetro α e através dele é possível determinar a viscosidade pela seguinte expressão [56, 58].

$$\eta = \frac{n_s F_p}{2\alpha}, \quad (3.13)$$

Na figura 3.1 os resultados para o perfil de velocidade e o ajuste são mostrados, juntamente com o perfil de densidade do solvente. Sendo a concentração de solvente um parâmetro de entrada, seu perfil de densidade deve oscilar no valor que foi escolhido. Na figura 3.1 isso pode ser observado, indicando que o método DPD está se comportando bem. Outra forma de verificar o comportamento do método é através do perfil de temperatura, visto que o DPD atua como um termostato a temperatura deve se manter uniforme.

Uma quantidade importante é a taxa do volume de escoamento por unidade de comprimento Q , ou vazão do fluido, obtida através da integração, de 0 a d , da velocidade $v(z)$ de escoamento do fluido em relação a z . Seguindo as unidades do modelo:

$$Q' = \frac{2\pi l_B \eta q}{e E \mu} Q. \quad (3.14)$$

4 Resultados

Neste capítulo são discutidos os perfis de densidade iônica e de velocidade que foram obtidos para regimes de acoplamento eletrostático fraco, intermediário e forte, para distância entre placas de $d = 5\mu$ a $d = 40\mu$. Os dados de simulação foram comparados com as expressões teóricas apresentadas no capítulo 2. Além disso, o perfil de velocidade integrada do fluido, ou vazão, é apresentado para discutir dois efeitos interessantes no escoamento eletro-osmótico.

Os perfis de densidade iônica obtidos através das simulações são comparados com as teorias de PB e acoplamento forte (Strong Coupling, SC). Os resultados são apresentados na figura 4.1, onde os valores de Ξ foram variados de 1 a 100 para diferentes distâncias entre placas d . Na tabela 4.1 estão os parâmetros de entrada utilizados em todos casos simulados. Os perfis de densidade iônica não são afetados pelo *flow* [59]. Para o regime de acoplamento eletrostático fraco, a teoria de PB descreve bem os resultados obtidos. Conforme se aumenta Ξ , as curvas de simulação começam a se afastar das previsões de PB e se aproximar dos resultados da teoria de acoplamento eletrostático forte. A pequenas distâncias d os íons estão bem próximos às paredes para valores baixos de Ξ . Enquanto para valores de Ξ altos, estes estão quase uniformemente distribuídos. É dessa forma que as correlações iônicas impulsionam o escoamento eletro-osmótico em pequenas distâncias entre placas, conforme pode ser observado na figura 4.2 onde há os perfis de velocidade para os mesmos parâmetros apresentados na figura 4.1.

Os perfis de velocidade obtidos através das simulações são comparados com as previsões teóricas apresentadas no capítulo 2, na seção sobre escoamento eletro-osmótico. Na figura 4.2 abaixo, as linhas azuis são obtidas pela equação 2.8, enquanto as linhas vermelhas, pela expressão 2.9. Conforme visto na figura 4.1, quanto maior o acoplamento eletrostático melhor a teoria SC descreve os dados. Ao chegar em $\Xi = 100$, as curvas SC praticamente coincidem com os resultados da simulação. Mas ainda é necessário comentar que o sucesso da teoria SC não depende apenas do acoplamento eletrostático, mas também da distância entre placas d . Por exemplo: Para $\Xi = 10$, a teoria apresenta desvios quando $d = 30\mu$. Estes desvios ocorrem devido a teoria ser uma aproximação. A partir destes resultados se observa que as correlações iônicas produzem dois efeitos no escoamento eletro-osmótico. Por um lado aumentam o escoamento quando em um regime que promove a deslocalização iônica, ou seja, uma distribuição uniforme de contra-íons

Tabela 4.1: Lista dos parâmetros utilizados nas simulações.

Ξ	1				
d/μ	5.0	7.5	10.0	30.0	40.0
$\mu^3 n_s$	3.00	3.00	3.00	1.00	1.00
N_c	60	60	50	25	25
r_c/μ	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5
$\eta(\beta/m)^{1/2}$	0.79	0.79	0.79	0.45	0.45
Ξ	3				
d/μ	5.0	7.5	10.0	30.0	40.0
$\mu^3 n_s$	3.00	3.00	3.00	1.00	1.00
N_c	50	50	50	50	50
r_c/μ	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5
$\eta(\beta/m)^{1/2}$	0.79	0.79	0.79	0.45	0.45
Ξ	10				
d/μ	5.0	7.5	10.0	30.0	40.0
$\mu^3 n_s$	3.00	3.00	3.00	1.00	1.00
N_c	30	30	15	15	15
r_c/μ	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5
$\eta(\beta/m)^{1/2}$	0.79	0.79	0.79	0.45	0.45
Ξ	50				
d/μ	5.0	7.5	10.0	30.0	40.0
$\mu^3 n_s$	1.00	1.00	0.45	0.20	0.20
N_c	20	20	20	20	20
r_c/μ	1.5	1.5	2.0	2.0	2.0
$\eta(\beta/m)^{1/2}$	0.45	0.45	0.33	0.21	0.21
Ξ	100				
d/μ	5.0	7.5	10.0	30.0	40.0
$\mu^3 n_s$	1.00	1.00	0.45	0.20	0.20
N_c	15	15	15	15	15
r_c/μ	1.5	1.5	2.0	2.0	2.0
$\eta(\beta/m)^{1/2}$	0.45	0.45	0.33	0.21	0.21

corresponde a um escoamento mais forte. Por outro lado, as correlações diminuem o escoamento para distâncias grandes: nestes casos, os íons apresentam uma distribuição de curto alcance em relação a parede, e portanto ficam mais confinados que em casos onde não há grande correlação iônica, que possuem distribuição de longo alcance. Estes efeitos podem ser melhor visualizados através da figura 4.3 que apresenta a vazão Q' do fluido. É interessante comentar que este último efeito, redução do escoamento para distâncias grandes, não ocorre quando efeitos de polarização são considerados no sistema. Ou seja, quando descontinuidades dielétricas entre placas e fluido são consideradas, o escoamento permanece maior nos casos de acoplamento eletrostático forte. Para mais detalhes veja o artigo 2 listado no capítulo 6.

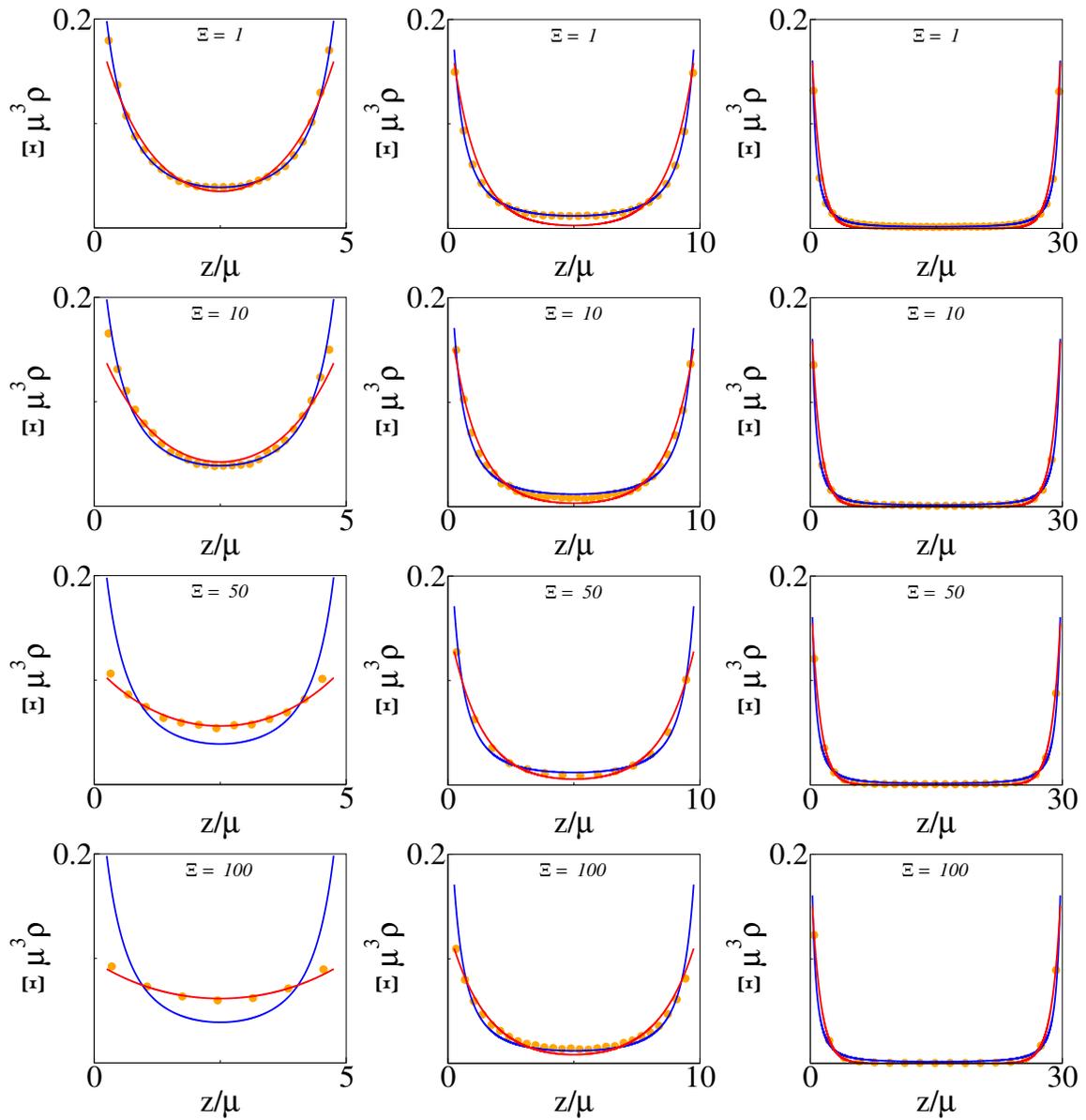


Figura 4.1: Perfis de densidade iônica para os parâmetros de acoplamento $\Xi = 1$, $\Xi = 10$, $\Xi = 50$ e $\Xi = 100$ e distância entre placas $d/\mu = 5, 10$ e 30 . Os círculos amarelos representam os dados da simulação e as linhas, as teorias, sendo a linha azul a teoria de PB e a vermelha a teoria de Acoplamento Forte.

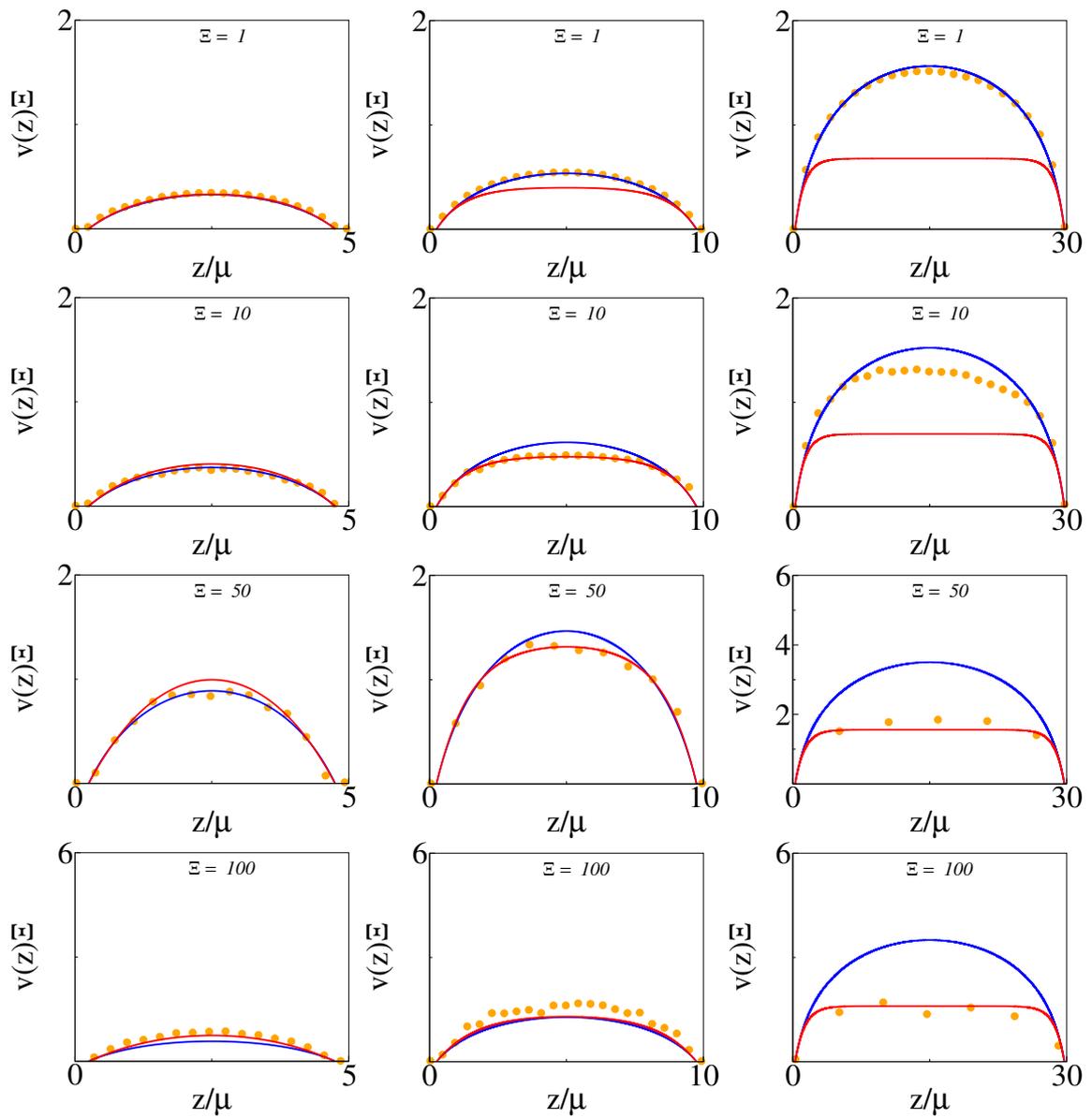


Figura 4.2: Perfis de velocidade para os mesmos parâmetros indicados na figura 4.1.

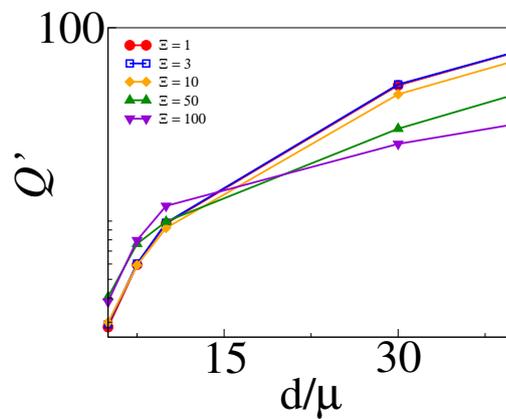


Figura 4.3: Vazão do fluido, taxa do volume de escoamento por unidade de comprimento, para cada caso de acoplamento eletrostático em função da distância entre placas.

5 Conclusão

Ao longo deste trabalho foi discutido que para estudar sistemas complexos e de muitas partículas o uso de simulações computacionais é imprescindível, visto que através delas se pode calcular em tempo hábil as inúmeras interações entre as partículas que compõem esses sistemas. Ainda, ao considerar interações eletrostáticas, o nível de dificuldade sobe já que devido à natureza de longo alcance do potencial coulombiano o uso de condições periódicas de contorno se torna complicado. Neste trabalho foi apresentado um método que contorna este problema. O método consiste em usar as somas de Ewald para calcular as interações eletrostáticas em conjunto com a técnica *Dissipative Particle Dynamics* para controlar as colisões entre partículas. O método foi aplicado no estudo do escoamento eletro-osmótico de um fluido carregado confinado por placas paralelas, onde perfis de densidade iônica e velocidade foram obtidos para diferentes regimes de acoplamento eletrostático e distância entre placas. Os resultados foram comparados com as teorias de Poisson-Boltzmann e a teoria de acoplamento eletrostático forte. O método mostrou-se válido, visto que no regime de acoplamento eletrostático fraco a conhecida teoria de Poisson-Boltzmann descreve com acurácia os dados de simulação. Dessa forma, foi possível testar a validade da teoria de acoplamento forte através das simulações. Foi observado que quanto maior o acoplamento eletrostático, e dentro de um determinado intervalo de distância entre placas, a teoria de acoplamento forte apresenta excelentes resultados. A partir dos resultados são vistos dois efeitos das correlações iônicas no escoamento eletro-osmótico, onde em alguns regimes de acoplamento eletrostático forte apresentam escoamento maior que o regime de campo médio. Com isso é possível observar uma assinatura que as correlações iônicas deixam no escoamento eletro-osmótico, o que pode fazer dele um meio de determinar o regime de acoplamento eletrostático em sistemas livres de sal. Em suma, o método é adequado para tratar interações eletrostáticas e estudar as propriedades hidrodinâmicas de sistemas confinados.

6 Artigos publicados

1. **Electroosmosis as a probe for electrostatic correlations.** Ivan Palaia, Igor M. Telles, Alexandre P. dos Santos e Emmanuel Trizac, *Soft Matter* **16**, 10688-10696 (2020)

2. **Electroosmotic Flow Grows with Electrostatic Coupling in Confining Charged Dielectric Surfaces.** Igor M. Telles e Alexandre P. dos Santos, *Langmuir* **37**, 2104-2110 (2021)

Referências Bibliográficas

- [1] Gao, M.; Huang, Y. *FASEB J.*, v. 34, p. 1–1, 2020.
- [2] Warshel, A.; Russell, S. T. *Q. Rev. Biophys.*, v. 17, p. 283–422, 1984.
- [3] Yaoqiang, H.; Tan, G.; Xiushen, Y.; Quan, L.; Min, G.; Haining, L.; Zhijian, W. *Chem. Eng. J.*, v. 228, p. 392–397, 2013.
- [4] Naji, A.; Jungblut, S.; Moreira, A. G.; Netz, R. R. *Physica A*, Amsterdam, v. 352, p. 131–170, 2005.
- [5] Verwey, E. J. W. *J. Phys. Colloid Chem.*, p. 631–636, 1947.
- [6] Lipowsky, R.; Konings, W. N.; Sackmann, E.; Kaback, H. R.; Lolkema, J. S. *Handbook of biological physics*. Elsevier, 1995. v. 1B.
- [7] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and surface forces: Third edition*. Elsevier Inc., 2011.
- [8] Israelachvili, J.; Wennerström, H. *Nature*, London, v. 379, p. 219–225, 1996.
- [9] Jiang, S.; Dyk, A. V.; Maurice, A.; Bohling, J.; Fasano, D.; Brownell, S. *Chem. Soc. Rev.*, v. 46, p. 3792–3807, 2017.
- [10] Paulus, U. A.; Endruschat, U.; Feldmeyer, G. J.; Schmidt, T. J.; Bönnemann, H.; Behm, R. J. *J. Catal.*, v. 195, p. 383–393, 2000.
- [11] Hoogerbrugge, P. J.; Koelman, J. M. *Europhys. Lett.*, v. 19, p. 155–160, 1992.
- [12] Koelman, J. M.; Hoogerbrugge, P. J. *Europhys. Lett.*, v. 21, p. 363–368, 1993.
- [13] Groot, R. D.; Warren, P. B. *J. Chem. Phys.*, v. 107, p. 4423, 1997.
- [14] Ewald, P. P. *Ann. Phys.*, v. 369, p. 253–287, 1921.
- [15] Darden, T.; York, D.; Pedersen, L. *J. Chem. Phys.*, v. 98, p. 10089–10092, 1993.
- [16] Essmann, U.; Perera, L.; Berkowitz, M. L.; Darden, T.; Lee, H.; Pedersen, L. G. *J. Chem. Phys.*, v. 103, p. 8577–8593, 1995.

- [17] Smith, E. R.; Rowlinson, J. S. *P. R. Soc. London.*, v. 375, p. 475–505, 1981.
- [18] Spohr, E. *J. Chem. Phys.*, v. 107, p. 6342–6348, 1997.
- [19] Malossi, R. M.; Giroto, M.; dos Santos, A. P.; Levin, Y. *J. Chem. Phys.*, v. 153, p. 044121, 2020.
- [20] Yeh, I.-C.; Berkowitz, M. L. *J. Chem. Phys.*, v. 111, p. 3155–3162, 1999.
- [21] Bródka, A. *Chem. Phys. Lett.*, v. 400, p. 62 – 67, 2004.
- [22] dos Santos, A. P.; Levin, Y. *J. Chem. Phys.*, v. 144, p. 194104, 2015.
- [23] dos Santos, A. P.; Giroto, M.; Levin, Y. *J. Chem. Phys.*, v. 144, p. 144103, 2016.
- [24] Palaia, I.; Telles, I. M.; dos Santos, A. P.; Trizac, E. *Soft Matter*, v. 16, p. 10688–10696, 2020.
- [25] Bocquet, L.; Charlaix, E. *Chem. Soc. Rev.*, v. 39, p. 1073–1095, 2010.
- [26] Marbach, S.; Bocquet, L. *Chem. Soc. Rev.*, v. 48, p. 3102–3144, 2019.
- [27] Kirby, B. *Micro- and nanoscale fluid mechanics: Transport in microfluidic devices*. Cambridge University Press, 2010.
- [28] Jing, Y.; Jadhao, V.; Zwanikken, J. W.; de la Cruz, M. O. *J. Chem. Phys.*, v. 143, p. 194508, 2015.
- [29] Levin, Y. *Rep. Prog. Phys.*, v. 65, p. 1577–1632, 2002.
- [30] Gouy, M. *J. Phys. Theor. Appl.*, v. 9, p. 457–468, 1910.
- [31] Chapman, D. L. *Philos. Mag.*, v. 25, p. 475–481, 1913.
- [32] Behrens, S. H.; Grier, D. G. *J. Chem. Phys.*, v. 115, p. 6716–6721, 2001.
- [33] Šamaj, L.; Trulsson, M.; Trizac, E. *Soft Matter*, v. 14, p. 4040–4052, 2018.
- [34] Gaudioso, J.; Craighead, H. G. *J. Chromatogr. A*, v. 971, p. 249–253, 2002.
- [35] Datta, S.; Ghosal, S. *Lab Chip*, v. 9, p. 2537–50, 2009.
- [36] Wang, X.; Cheng, C.; Wang, S.; Shaorong, L. *Microfluid. Nanofluid.*, v. 6, p. 145, 2009.
- [37] Duong-Hong, D.; Han, J.; Wang, J.-S.; Hadjiconstantinou, N.; Chen, Y.; Liu, G. R. *Electrophoresis*, Weinheim, v. 29, p. 4880–6, 2008.

- [38] Manz, A.; Effenhauser, C. S.; Burggraf, N.; Harrison, D. J.; Seiler, K.; Fluri, K. *J. Micromech. Microeng.*, v. 4, p. 257–265, 1994.
- [39] Probstein, R. F.; Hicks, R. E. *Science*, Washington, v. 260, p. 498–503, 1993.
- [40] Eykholt, G. R.; Daniel, D. E. *J. Geotech. Eng-Asce*, v. 120, p. 797–815, 1994.
- [41] Kumemura, M.; Collard, D.; Yamahata, C.; Sakaki, N.; Hashiguchi, G. *ChemPhys-Chem.*, v. 8, p. 1875–80, 2007.
- [42] Moeendarbary, E.; Ng, T.; Pan, H.; Lam, K. *Microfluid. Nanofluid.*, v. 8, p. 243–254, 2009.
- [43] Hatlo, M. M.; Panja, D.; VAN Roi, R. *Phys. Rev. Lett.*, v. 107, p. 068101, 2011.
- [44] Blees, M. *Colloid. Surface A*, v. 210, p. 125, 2002.
- [45] Richtering, W. *Appl. Rheol.*, v. 15, p. 310–310, 2005.
- [46] Kundu, P. K.; Cohen, I. *Fluid mechanics*. 2004.
- [47] Moeendarbary, E.; Ng, T.; Zangeneh, M. *Int. J. Appl. Mech.*, v. 01, p. 737–763, 2009.
- [48] Español, P.; Warren, P. *Europhys. Lett.*, v. 30, p. 191–196, 1995.
- [49] Español, P. *Phys. Rev. E*, v. 52, p. 1734–1742, 1995.
- [50] Toukmaji, A. Y.; Board, J. A. *Comput. Phys. Commun.*, v. 95, p. 73 – 92, 1996.
- [51] Kolafa, J.; Perram, J. W. *Mol. Simulat.*, v. 9, p. 351–368, 1992.
- [52] Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*. Academic Press. Inc., 2001.
- [53] Bródka, A. *Chem. Phys. Lett.*, v. 363, p. 604 – 609, 2002.
- [54] Pivkin, I.; Karniadakis, G. *J. Comput. Phys.*, v. 207, p. 114–128, 2005.
- [55] Schlaich, A.; dos Santos, A. P.; Netz, R. *Langmuir*, Washington, v. 35, p. 551–560, 2019.
- [56] Smiatek, J.; Sega, M.; Holm, C.; Schiller, U.; Schmid, F. *J. Chem. Phys.*, v. 130, p. 244702, 2009.
- [57] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer simulation of liquids: Second edition*. 2017.
- [58] Smiatek, J.; Allen, M.; Schmid, F. *Eur. Phys. J. E*, v. 26, p. 115–22, 2008.
- [59] Hunter, R. J. *Foundations of Colloid Science*. Oxford University Press, 2001.
- [60] dos Santos, A. P.; Giroto, M.; Levin, Y. *J. Chem. Phys.*, v. 144, p. 144103, 2016.

A

Apêndice

Neste apêndice são tratados detalhes de implementação do método, na seção A.1 é apresentado esclarecimento de como surge a constante K e também discutido como obter seu valor. Na seção A.2 é apresentada a implementação das duas condições de contorno usadas neste trabalho e comentários adicionais sobre o método utilizado.

A.1 Obtenção da constante K

Para iniciar a discussão sobre como obter o valor deste parâmetro, é necessário entender como ele surge nos cálculos, ou seja, é necessário resolver a equação de Poisson-Boltzmann [6]. Lembrando que o problema tratado neste trabalho é de um sistema confinado por placas paralelas, parte-se diretamente para a equação 2.2 apresentada na seção 2.1 do capítulo 2, mas reescrita de uma forma um pouco diferente.

$$\psi''(z) = -\frac{4\pi e\rho_0}{\epsilon} \exp(-e\psi(z)/K_B T), \quad (\text{A.1})$$

onde ρ_0 é a densidade de contra-íons em que $\psi(z) \rightarrow 0$. Por conveniência, vamos considerar que as placas estão localizadas em $z = -d/2$ e $z = d/2$. Isso não afetará a solução geral da equação. Por simetria, é suficiente considerar o intervalo $[0, d/2]$, com isso as condições de contorno são as seguintes: $d\psi(z)/dz|_{z=d/2} = (4\pi/\epsilon)\sigma$ e $d\psi(z)/dz|_{z=0} = 0$. Para estas condições de contorno a solução da equação de PB é a seguinte.

$$\psi(z) = \frac{K_B T}{e} \ln\left(\cos \sqrt{\frac{2\pi e^2}{\epsilon K_B T} \rho_m z}\right), \quad (\text{A.2})$$

onde ρ_m é a densidade de contra-íons no *bulk*. A partir da equação acima é possível definir a constante K da seguinte maneira:

$$K^2 = \frac{2\pi e^2}{\epsilon K_B T} \rho_m. \quad (\text{A.3})$$

E assim a expressão para a densidade de contra-íons no sistema é dada por.

$$\rho(z) = \rho_m \exp(-e\psi(z)/K_B T) = \frac{\rho_m}{\cos(Kz)^2}, \quad (\text{A.4})$$

Note que a expressão obtida acima é um pouco diferente da apresentada na seção 2.1, pois lá ela já está nas unidades naturais da simulação. Usando a condição de contorno em $z = d/2$ se obtém a relação transcendental para K :

$$K d \tan(Kd/2) = \frac{2\pi e\sigma}{\epsilon K_B T} d = d/\mu. \quad (\text{A.5})$$

Sendo a relação acima transcendental, é necessário resolver ela numericamente. Neste trabalho foi usado o método de Newton-Raphson, que deve ser feito com atenção devido à quantidade de raízes que esta equação possui. Então, para cada distância d entre placas se calcula o valor de K e, com ele em mãos, é possível traçar a curva teórica de densidade de contra-íons $\rho(z)$, representada pelas linhas azuis na imagem 4.1.

A.2 Detalhes de implementação do método

Condições periódicas de contorno são aplicadas nas direções x e y , ou seja, onde não há paredes confinando o sistema. Essas condições são facilmente implementadas através de uma estrutura condicional do C. Se uma partícula i sai dos limites da caixa de simulação, $L_x/2 + x$ (considerando que o sistema esteja definido no intervalo $[-L_x/2, L_x/2]$) ela passa para a posição $-L_x/2 + x$. Na seção 3.3 foi dito que na direção z há uma condição de não-deslizamento em $z = 0$ e $z = d$. Essa condição acontece devido à existência das placas que confinam o fluido, onde é considerado que a velocidade relativa entre fluido-parede é nula. Para aplicar esta condição computacionalmente foi escolhida a técnica bounce-back. Nela, quando uma partícula i sai do limite delimitado pela parede no instante de tempo $t + \Delta t$, é usada uma estrutura condicional que faz essa partícula retornar para sua posição no tempo t com vetor velocidade invertido. Isso faz com que as partículas que estão próximas às paredes tenham uma velocidade média nula, implicando na condição de não-deslizamento e também conservando momentum [54].

Para as interações entre partículas foram usados os métodos DPD, afim de tratar as colisões entre elas; e Somas de Ewald para as interações eletrostáticas. O método DPD foi criado para contornar as limitações da MD e da LGA, principais métodos utilizados para estudar o comportamento hidrodinâmico de diversos sistemas. O que Hoogerbrugge e Koelman fizeram foi misturar esses dois métodos, combinando a ideia de espaço contínuo da MD e a propagação de interações entre pares da LGA. A interação entre as partículas, que além de ser em pares e de depender das posições e das velocidades relativas, faz com que se conserve momento linear e angular [11, 12]. Dessa forma, é possível aumentar o nível

coarse-graining da simulação, permitindo usar uma quantidade menor de partículas para capturar o comportamento hidrodinâmico do sistema; e assim, aumentando a eficiência do cálculo em relação à MD, por exemplo. O algoritmo original, de Hoogerbrugge e Koelman, consistia basicamente de interações conservativas e dissipativas. O algoritmo atual foi reformulado por Español e Warren, onde foi usado o teorema de flutuação-dissipação, que conecta os efeitos de dissipação do sistema com movimento aleatório. Com isso, foi possível obter a força randômica, as expressões para as funções peso w_R e w_D e também a relação entre os parâmetros de dissipação γ e σ . Essa reformulação foi necessária, visto que o algoritmo original não podia ser usado para simular sistemas brownianos, pois nele não havia uma forma de considerar ruído no sistema. Então, usando as três forças de Español e Warren, o método também abrangeu sistemas brownianos, pois dessa forma as partículas receberiam pequenos “chutes” ao longo da simulação, fazendo com que as partículas não ficassem paradas em seus movimentos relativos [26, 49]. O método das Somas de Ewald é usado, pois as interações eletrostáticas são governadas pelo potencial Coulombiano, que possui natureza de longo alcance e impossibilitando a aplicação de condições periódicas de contorno convencionais - como, por exemplo, as que foram descritas no início desta seção. Como foi visto, as Somas de Ewald quebram o potencial de Coulomb em contribuições de curto e longo alcance, onde a primeira é calculada no espaço real e a segunda no espaço recíproco [14, 60]. Neste cálculo, em tese, deveriam ser consideradas as infinitas réplicas do sistema. Mas, ao escolher um parâmetro de amortecimento κ suficientemente grande, é possível computar as interações eletrostáticas com apenas algumas centenas de réplicas, com excelente acurácia. Este método além de possuir boa eficiência em calcular sistemas com interações de longo-alcance, é fisicamente necessário para o caso de sistemas Coulombianos.