

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 β 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/α contraíons com carga αq e dois tipos de sais: o primeiro sendo de valência α - sal $\alpha : 1$ - com cátions de raio r_l e carga αq , 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.

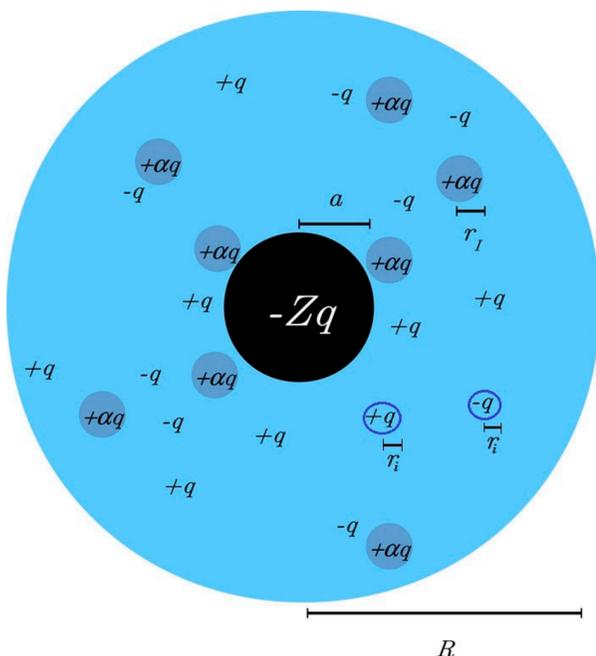


Figura 1: Ilustração da suspensão coloidal estudada. No centro, com raio $a = 50\text{\AA}$, há o colóide com $Z = 60$, cercado pelos diferentes íons. $r_l = 8\text{\AA}$ e $r_i = 2\text{\AA}$. As partículas estão limitadas pela cela de raio $R = 150\text{\AA}$. O solvente em que estão imersos é considerado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

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

em que $\kappa = \sqrt{2\rho_1 + \alpha\rho_\alpha}$ e ρ_1 e ρ_α 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 α - valentes:

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

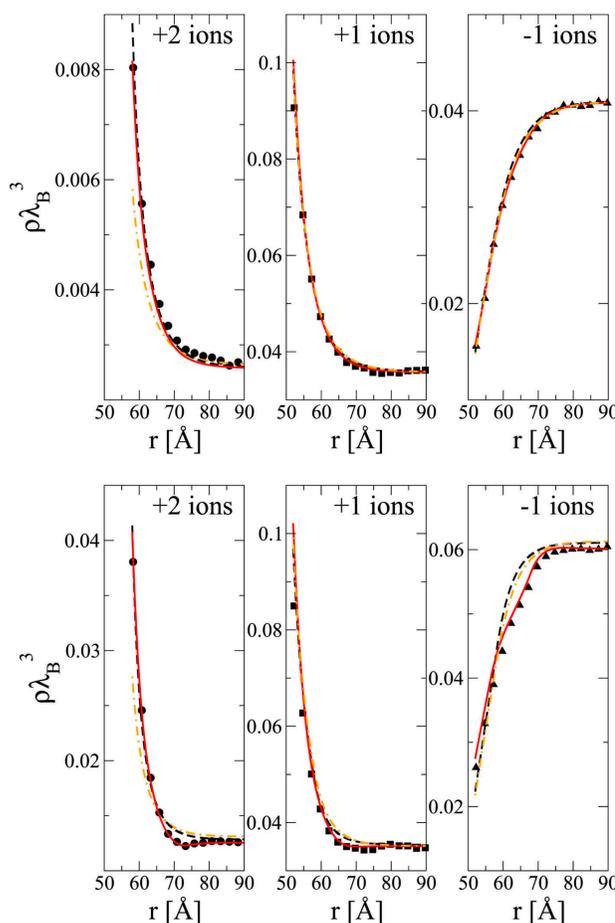


Figura 2: Perfis de densidade dos íons para o sistema com mistura de sal $1 : 1$ e $2 : 1$. Os símbolos representam os dados da simulação de MC, as linhas tracejadas, a teoria mPB e as linhas sólidas a aproximação pela teoria de densidade funcional. Ainda, as linhas ponto-tracejadas são a representação 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 θ , há o termo extra, referente a um potencial excluidor U_e afim de evitar a superposição com o colóide.

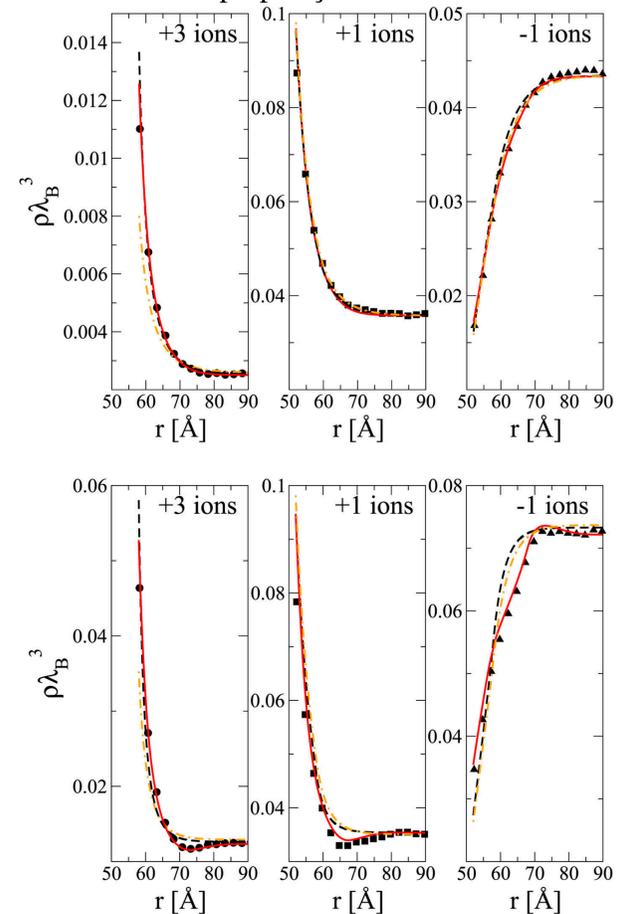


Figura 3: O mesmo que para a figura 2, mas com sal $1 : 1$ e $3 : 1$. A concentração de sal $3 : 1$ é $\rho_\alpha = 10\text{mM}$ nos quadros superiores e $\rho_\alpha = 50\text{mM}$, nos inferiores. Esta figura também foi obtida do artigo publicado.

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.