

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA  
BACHARELADO EM FÍSICA**

**LUCAS NUNES LOPES**

**EFEITO DE TAMANHO DOS ÍONS NA EQUAÇÃO DE  
POISSON-BOLTZMANN**

**PORTO ALEGRE  
27 DE NOVEMBRO DE 2018**

LUCAS NUNES LOPES

# EFEITO DE TAMANHO DOS ÍONS NA EQUAÇÃO DE POISSON-BOLTZMANN

Trabalho de conclusão elaborado sob orientação do Prof. Dr. Alexandre Pereira dos Santos e submetida ao Instituto de Física da UFRGS como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Astrofísica.

Área de pesquisa: Física Teórica Computacional

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Pereira dos Santos

---

# Agradecimentos

---

Gostaria de agradecer, primeiramente, à minha família por toda força, apoio e compreensão. Amo vocês. E estarão sempre comigo.

Em segundo aos amigos de anos, pela confiança e presença, pelas experiências e (repetidas) vivências. Aqui em especial àquelas pessoas que dividiram minha vida e momentos ruins; vocês fizeram mais do que imaginam. Também à melhor “barra” que alguém poderia desejar; you people are the best.

Aos meus primeiros orientadores Prof. Dr. Eduardo Luiz Damiani Bica e Prof<sup>a</sup>. Dra. Daniela Borges Pavani. Ao meu orientador de pesquisa e TCC, Prof. Dr. Alexandre Pereira dos Santos; obrigado pela paciência e compreensão.

Por fim, um agradecimento especial, àqueles e àquelas professoras ímpares, que desde o ensino básico, contribuíram para a minha formação, não só acadêmica, mas de caráter, instigando em mim a curiosidade e o saudável pensamento crítico e reflexivo. Sua lição é valorosa, valente e inesquecível.

“ *É um negócio perigoso, Frodo, sair da sua porta...*”

J.R.R. Tolkien

“ ‘I wish it need not have happened in my time,’ said Frodo.  
‘So do I,’ said Gandalf, ‘and so do all who live to see such  
times. But that is not for them to decide. All we have to  
decide is what to do with the time that is given us.’ ”

J.R.R. Tolkien, *The Fellowship of the Ring*

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu  
tamanho original”.

Albert Einstein

---

# Resumo

---

Este trabalho apresenta um estudo sobre os efeitos de tamanho dos íons em sua distribuição ao redor de uma nanopartícula esférica, por meio do desenvolvimento de uma teoria simples, baseada na equação de Poisson-Boltzmann. A equação de Poisson-Boltzmann tradicional descreve corretamente a distribuição de íons em uma suspensão coloidal para casos limitados, com íons monovalentes e de tamanho pequeno. Na nova teoria é incluída um termo geométrico de correção, de forma que leve em conta o tamanho finito das partículas numa abordagem de campo médio. Os resultados são comparados com simulações de Monte Carlo e mostram uma melhora significativa na distribuição iônica na superfície de um coloide, em relação à teoria original, mesmo para íons multivalentes.

---

# Abstract

---

This work presents a study on the effects of ion size on its distribution around a spherical nanoparticle, through the development of a simple theory based on the Poisson-Boltzmann theory. The traditional Poisson-Boltzmann equation correctly describes the distribution of ions in a colloidal suspension for limited cases with monovalent ions of small size. In the new theory a geometric term of correction is included so that it takes into account the finite size of the particles in a medium field approach. The results are compared with Monte Carlo simulations and show a significant improvement in the ionic distribution on the surface of a colloid, in relation to the original theory, even for multivalent ions.

---

# Sumário

---

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>O Modelo</b>	<b>10</b>
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>13</b>
3.1	A Teoria de Poisson-Boltzmann Modificada . . . . .	13
3.2	Simulações de Monte Carlo . . . . .	15
3.3	Notas sobre os programas . . . . .	17
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>18</b>
4.1	Primeiros Resultados . . . . .	18
4.2	Sistemas com mistura de sais . . . . .	19
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>26</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>27</b>
	<b>Apêndice A – Simulações de Monte Carlo - Algoritmo de Metropolis</b>	<b>29</b>
	<b>Apêndice B – Roteiros dos Programas</b>	<b>31</b>
	Teoria de PB Modificada . . . . .	31
	Simulação de MC . . . . .	34
	Rotina para o cálculo da energia . . . . .	40
	Função que calcula a sobreposição das partículas . . . . .	41

# INTRODUÇÃO

---

Muitos sistemas complexos de considerável relevância nos campos da biologia e físico-química podem ser, até certo ponto, descritos por representações simples, nas quais nanopartículas com diferentes tamanhos, formas e cargas coexistem com componentes menores num “ambiente solvente”. Esses sistemas são chamados “suspensões coloidais”; as partículas que os caracterizam tem tamanhos entre  $10$  e  $10^4 \text{Å}$  e permitem a ocorrência do efeito Tyndall – dispersão de luz por partículas numa suspensão coloidal. Macroscopicamente, são mais conhecidas, como alimentos e utensílios de higiene (gelatina e creme dental, por exemplo) e podem também ser usadas na fabricação de materiais nanoestruturados [1, 2]. Além disso, o estudo de coloides tem importante papel em áreas relacionadas com nanotecnologia como físico-química e biologia [3, 4].

A teoria de campo médio de Poisson-Boltzmann (PB) descreve com muita acurácia a distribuição dos íons em soluções coloidais quando se tratando sistemas com baixa correlação eletrostática entre os íons - eletrólitos 1:1 - e que estes tenham tamanhos pequenos (“ raios” de até  $3 \text{Å}$ ). Quando qualquer uma dessas características não é seguida – íons multivalente e/ou com maior tamanho – a concordância teórica da teoria de PB se perde. Isso se dá em virtude de como é estruturada a chamada Dupla Camada Elétrica (EDL, do inglês *Electric Double Layer*). Esta é uma estrutura que se forma na superfície de um objeto quando imerso num fluido (e que por algum meio se torna carregado) e consiste em duas camadas subsequentes com cargas distintas. Isso pode ocorrer para diversos objetos, desde uma partícula sólida até uma bolha de gás (iremos nos referir mais especificamente a um coloide, naturalmente, pois é o objeto relacionado ao estudo). A EDL se forma espontaneamente quando um elemento ionizável é imerso num solvente polar, que favorece a dissociação das partículas. A partícula coloidal, então, acumula carga em sua superfície devido a ionização resultante (genericamente isso também pode se dar pela adsorção de íons). Essa seria a chamada de *camada compacta*. A carga líquida na superfície da partícula afeta a distribuição de íons em sua vizinhança, atraindo contraíons para junto da superfície. Assim, a EDL se forma, resultante da construção de uma densidade difusa de cargas (ou “nuvem”) opostas ao coloide. A largura da camada é determinada por



uma relação entre a energia térmica dos íons e das interações eletrostáticas[5]. Num sistema multicoloidal, essa dupla camada serve como uma “proteção” das nanopartículas, visto que as “nuvens” possuem carga de mesmo sinal, e portanto repelem-se; isso evita por exemplo a aglutinação das partículas coloidais. Porém, nesses sistemas ainda existem forças atrativas de Van der Waals, e portanto, a repulsão ou atração entre os colóides dependerá da sintonia entre o potencial resultante, tendo em vista a EDL e as forças de Van der Waals. Dos efeitos que surgem devido a formação de estrutura de dupla camada, temos desde de uma esperada blindagem da carga do colóide, até efeitos contraintuitivos, como reversão de cargas e atração de cargas iguais [6, 7, 8]. Uma ampla revisão da estrutura de Dupla Camada Elétrica, para diferentes tipos de geometrias pode ser vista em [5].

Então, basicamente, a EDL é uma estrutura carregada que se forma quando um grande número de íons são condensados ao redor da superfície de uma nanopartícula, dada uma forte correlação eletrostática entre as partículas. Em contrapartida, o tamanho dos íons impõe um limite ao número de componentes que podem ser agregadas ao redor da superfície do colóide. Assim, mesmo se os íons carregarem cargas relativamente altas (íons multivalentes), seus tamanhos podem ser grandes o suficiente a ponto de impedir uma abordagem pontual, visto a criação uma região de exclusão volumétrica, já que a sobreposição espacial é proibida em se tratando de partículas rígidas. Então, dada essa condição a força das interações eletrostáticas é restringida - o núcleo sofre uma blindagem pela EDL. Assim, correlações acerca do tamanho finito dos íons devem ter um papel predominante na determinação da estrutura de EDL. O quão forte será uma correlação eletrostática pode ser quantificada pelo chamado *parâmetro de acoplamento*[9, 10], que mede a razão entre as energias eletrostáticas e a energia térmica.

Teorias de campo médio, num geral, não são capazes de lidar com essas diferenças de tamanhos, sendo, portanto, incapazes de diferenciar partículas de mesma carga, mas com tamanhos diferentes. Assim, nos sistemas onde há uma forte correlação eletrostática ou, no caso que mais nos interessa, onde os íons possuem um tamanho considerável e a teoria de PB original falha em captar as características da EDL, resultante das interações, pois trata as partículas como pontuais, não levando em consideração o volume excludente e distribuição de cargas no tamanho dos íons.

Geralmente teorias mais complexas, como Teoria do Funcional da Densidade[11], teoria de Equações Integrais[12] ou "theoretical field approaches"[13], precisam ser consideradas na descrição desses sistemas; contudo essas teorias muitas vezes pecam na transparência física, e sua implementação pode ser nada simples. Tendo isso em consideração, ao longo dos anos foram feitas tentativas de incorporar os efeitos das correlações, de tamanho e eletrostáticas,

em teorias de campo médio; esse tipo de abordagem ficou conhecida como Teorias de Poisson-Boltzmann modificadas (ou mPB, do inglês, *modified Poisson-Boltzmann*). Porém, apesar de obterem alguma melhora nas previsões de campo médio, geralmente o alcance dessas teorias se restringe a situações específicas.

Essa consideração acerca o tamanho dos íons, remete ao estudo de Kirkwood[14] que mostra como a teoria de então sofria com a negligência da exclusão volumétrica. Desde então diversas abordagens foram feitas com o intuito de contornar o problema, como em[15, 16, 17]. Porém, mesmo com uma boa concordância com simulações de MC, isso ocorre, geralmente, apenas para raios iônicos muito grandes, sem correspondência física, em virtude da alta carga do colóide[18]. Ainda, em alguns casos, há apenas restrição quanto a aproximação dos íons entre si, não considerando seu tamanho finito. Finalmente, mesmo com avanços da teoria com certas abordagens, por vezes faltam os dados necessários a comparação e verificação[18].

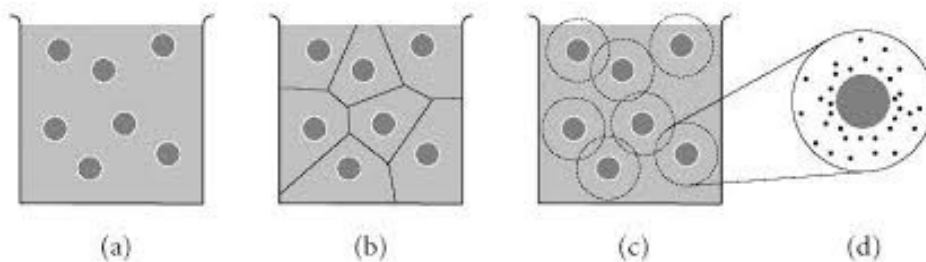
Assim, o objetivo proposto é aplicar uma mudança na teoria de Poisson-Boltzmann de modo a considerar o tamanho das partículas e assim aumentar o leque de sistemas cujas distribuições iônicas na superfície do colóide possam ser descritas, mas sem perder a simplicidade e clareza da teoria original, permitindo assim, a ampla divulgação e aplicação do conhecimento envolvido. O modelo adotado é similar àquele proposto por dos Santos *et al*[19], mas em vez de uma geometria planar, usaremos um modelo de cela esférica de Wigner Seitz(WS), para descrever a distribuição de íons rígidos ao redor de um colóide esférico carregado, sendo o foco a influência do tamanhos dos íons nas distribuições. Para isso, iremos comparar as soluções numéricas da equação de Poisson-Boltzmann original e da modificada com simulações de Monte Carlo (MC). Os resultados obtidos contribuíram na publicação do artigo “Ionic size effects on the Poisson-Boltzmann theory”, publicado na revista “The Journal of Chemical Physics”[20].

O texto foi estruturado da seguinte forma: na seção 2 o modelo de WS é apresentado com maiores detalhes; a metodologia para a obtenção dos resultados é mostrada no capítulo 3, com uma subseção dedicada ao desenvolvimento da teoria modificada e a outra ao método de simulação; na parte final, há a demonstração e discussão dos resultados no capítulo 4 e no último capítulo um resumo das conclusões obtidas.

## O MODELO

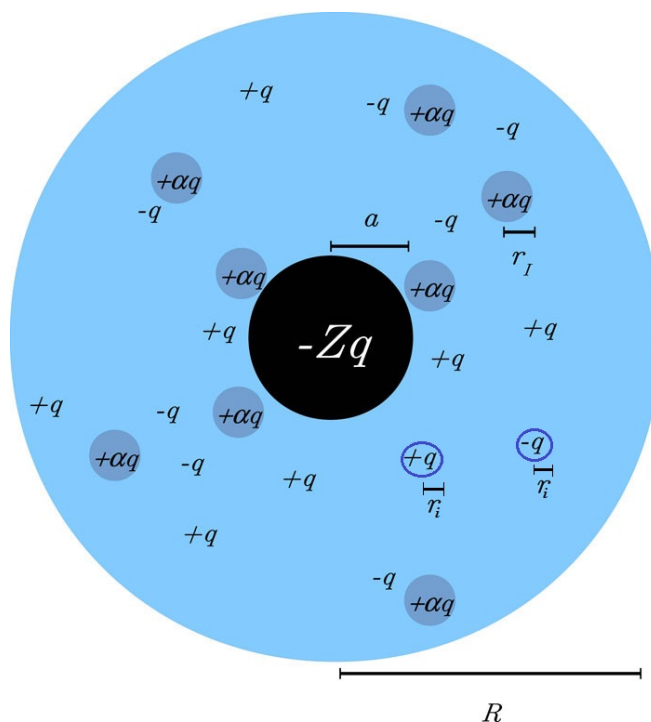
Para o estudo usamos o modelo de cela de Wigner-Seitz (WS), tal qual em [21]. Neste modelo, definimos uma região ao redor de um colóide, de forma a trabalhar isoladamente, ou seja, sem interagir com outros colóides do sistema físico maior (figura 1). Essa região foi definida como uma esfera de raio  $R$ , onde o colóide é centrado na origem e é representado por outra esfera, esta de raio  $a$ , e possui carga  $-Zq$ , uniformemente distribuída, em que  $q$  é a carga elementar. O sistema também conta com o acréscimo de sal, que ajuda na estabilidade entre os colóides, prevenindo a agregação destes.

O sistema também é composto, além de  $Z$  contraíons de raio  $r_i$  e carga  $+q$ , de íons originados da dissociação de sais. Aqui, trabalhou-se com dois tipos: sal assimétrico,  $\alpha : 1$  e sal simétrico  $1 : 1$ , ambos também modelados por esferas rígidas. Os contraíons vindos da dissociação do sal assimétrico possuem raio  $r_l$  e carga  $+\alpha q$ , enquanto os coíons possuem raio  $r_i$  e carga  $-q$ . Os íons do sal simétrico possuem estas mesmas últimas “formas”, ou seja, raio  $r_i$  e cargas  $\pm q$ . Assim o sistema num todo é composto por três espécies de íons: aqueles com carga  $+\alpha q$  e raio  $r_l$  e aqueles com cargas  $\pm q$  e raio  $r_i$ . Os números de cada espécie dados por:  $N_\alpha = \rho_{as}V$ ,  $N_+ = Z + \rho_1V$  e  $N_- = (\alpha\rho_{as} + \rho_1)V$ , em que  $\rho_1$  é a concentração do sal simétrico, monovalente,  $\rho_{as}$  é a concentração do sal antissimétrico,  $\alpha$ -valente e  $V$  é o volume útil da cela, dado por  $V = \frac{4\pi}{3}(R^3 - a^3)$ . O meio no qual estão imersas as partículas foi considerado como um meio sem estrutura, no qual a constante dielétrica  $\epsilon$  é uniforme e o comprimento de Bjerrum,



**Figura 1:** Figura obtida da tese de mestrado *Screening effects and charge in suspensions of colloidal spheres* de Nicolaas Boon, da *Utrecht University*, adaptada de [22]. Aqui vemos a representação, em etapas, de como se dá a aproximação para a cela de Wigner-Seitz.

definido como  $\lambda_B = \frac{\beta q^2}{\epsilon} = 7.2\text{\AA}$ , valor que correspondente à água em temperatura ambiente. Uma ilustração do sistema pode ser visto na figura 2.



**Figura 2:** Ilustração da suspensão coloidal estudada. No centro, com raio  $a = 50\text{\AA}$ , há o colóide de carga  $-Zq$ , cercado pelos diferentes íons, de raios  $r_I$  e  $r_i$ . 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 [20].

Usamos para o raio do colóide  $a = 50\text{\AA}$  e para a carga  $Z = 60$ . Para íons pequenos o valor de raio definido foi  $r_i = 2\text{\AA}$  e para as partículas  $\alpha$ -valentes  $r_I = 5\text{\AA}$  e  $r_I = 8\text{\AA}$ , sendo a carga destas  $\alpha = 2$  e  $\alpha = 3$ . O raio da cela de WS é definida para  $R = 150\text{\AA}$ .

Os valores desses parâmetros foram escolhidos baseando-se em três critérios: i) capacidade computacional; ii) correspondência física e; iii) compatibilidade com o regime de Poisson-Boltzman. O primeiro item se relaciona com o tamanho dos rios da cela e colóide e com a concentração de partículas: como será visto na seção 4.2, as simulações levam em conta interações entre todas as partículas (cálculo de energia e verificação quanto a sobreposição), assim, tivemos um cuidado para achar um balanço no qual as simulações não tomassem um tempo exageradamente grande, mas ainda que gerasse boas amostras. O item ii) diz respeito aos tamanhos das partículas envolvidas: o efeito do tamanho dos íons fica mais claro quanto maiores seus raios, porém não foi de nosso interesse trabalhar com sistemas sem nenhuma correspondência física. Para o valor máximo apresentado nesse trabalho ( $r_i = 8\text{\AA}$ ), podemos encontrar alguns exemplos dessem tamanhos em [23].

Por fim, sendo o trabalho baseado na Teoria de PB, é preciso um modelo no qual faça sentido aplicar esse regime. Para uma concentração muito alta de íons multivalentes, a estrutura de EDL apresenta comportamento não monótono, que foge ao escopo de PB. Assim, usamos concentrações de sais relativamente baixas, além de nos limitarmos apenas a um valor da carga coloidal (visto que o foco do trabalho recai sobre o tamanho iônico).

Nota importante: o sistema descrito aqui é um sistema já "evoluído"; em uma etapa mais inicial do trabalho, usou-se um sistema mais simples, onde havia somente um tipo de sal, e os íons possuíam valor único, mas passível de variações.

---

# METODOLOGIA

---

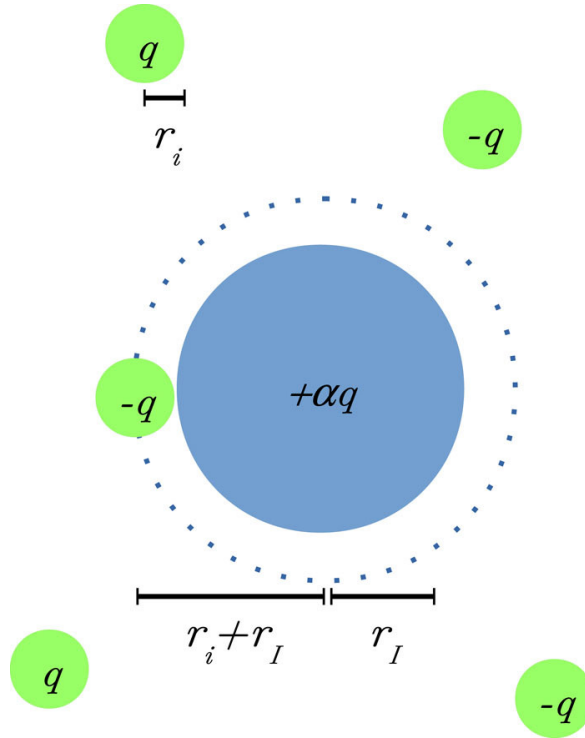
## 3.1 A Teoria de Poisson-Boltzmann Modificada

A teoria de PB descreve com ótima acurácia sistemas simples, com partículas pequenas e baixas cargas, onde as correlações eletrostáticas entre os entes são fracas. Porém o formato da equação não leva em conta o tamanho das partículas, não distinguindo partículas de mesma carga, mas tamanhos diferentes. Essa limitação compromete a teoria, quando, então, há a presença de partículas com raios consideráveis (tipicamente maiores do que 3Å). Isso ocorre, pois há a criação de uma região limitante no espaço, resultante do tamanho das partículas, que impede o tratamento usual de partículas pontuais. Visto o importante papel do tamanho das partículas na formação da Dupla Camada Elétrica (EDL), a região excludente provoca alterações na EDL, que não são capturadas pela teoria de PB original. Desse modo, para tratar da distribuição dessas partículas na "forma" de PB, é preciso passar a considerar essa região de exclusão, que será dada por  $r_i + r_l$ , ilustrada na figura 3 (note que aqui considera-se apenas a soma dos raios dos íons grandes com íons pequenos; estes últimos não terão as cargas renormalizadas). Efetivamente isso será visto com uma modificação nas cargas iônicas, como veremos em maiores detalhes em seguida.

Podemos iniciar considerando uma partícula pontual com carga  $+\alpha q$  que possui ao seu redor uma região de exclusão, em formato esférico, com raio  $r_l + r_i$  localizada na origem de uma solução eletrolítica, com o inverso do comprimento de Debye  $\kappa$  dado por:  $\kappa = \sqrt{4\pi\lambda_B(2\rho_1 + \alpha\rho_{as})}$ . A equação linear de Boltzmann pode ser resolvida para a região interna,  $\nabla^2\phi = 0$ , e externa aos eletrólitos,  $\nabla^2\phi = -\frac{4\pi}{\epsilon}\rho(r)$  [24]. Aplicando as condições de contorno impostas pelas equações de Maxwell, chegamos então ao potencial eletrostático, para a região externa:

$$\phi(r) = \frac{\alpha q e^{\kappa(r_i+r_l)} e^{-\kappa r}}{1 + \kappa(r_i + r_l) \epsilon r} \quad (3.1)$$

onde  $r$  é uma distância genérica da origem. Lembrando que, para uma partícula pontual, isto é,



**Figura 3:** Figura representando íons monovalentes, de raios  $r_i$ , nas redondezas de um íon  $\alpha$ -valente, de raio  $r_I$ . A zona de exclusão é dada pela soma desses raios. (Imagem retirada do artigo publicado [20].)

sem uma região de exclusão, a solução é o já bem conhecido potencial de Yukawa

$$\phi(r) = \frac{\alpha q e^{-\kappa r}}{\epsilon r} \quad (3.2)$$

Comparando as equações 3.1 e 3.2 pode-se entender que a zona de exclusão, gerada pelo tamanho dos íons, altera a carga iônica por um fator  $\theta$ :

$$\theta = \frac{e^{\kappa(r_i+r_I)}}{1 + \kappa(r_i+r_I)} \quad (3.3)$$

Esse fator servirá como termo de renormalização das cargas iônicas  $\alpha$ -valentes.

Com essa interpretação em mente, nosso método é baseada numa equação de PBm, na qual a carga iônica  $\alpha$ -valente é multiplicada por esse fator. A equação de PBm pode ser escrita como

$$\nabla^2 \phi(r) = -\frac{4\pi q}{\epsilon} [-Z\delta(r-a) + \alpha \rho_\alpha(r) + \rho_+(r) - \rho_-(r)] \quad (3.4)$$

onde agora  $\phi(r)$  representa o potencial eletrostático ao redor do colóide central,  $\rho_\alpha(r)$  é a concentração dos íons  $\alpha$ -valente e  $\rho_\pm(r)$  as concentrações dos íons monovalentes. A distribuição iônica se dá como:

$$\rho_\alpha(r) = A_\alpha e^{-\beta q \alpha \theta \phi(r) - \beta U_e(r)} \quad (3.5)$$

$$\rho_{\pm}(r) = A_{\pm} e^{\mp\beta q\phi(r)} \quad (3.6)$$

em que  $A_{\alpha}$  e  $A_{/pm}$  são constantes de normalização, dadas por

$$A_{\alpha} = N_{\alpha} \left[ 4\pi \int_{a+r_l}^{R-r_l} r^2 dr e^{-\beta\alpha q\theta\phi(r) - \beta U_e(r)} \right]^{-1} \quad (3.7)$$

$$A_{\pm} = N_{\pm} \left[ 4\pi \int_{a+r_l}^{R-r_l} r^2 dr e^{\mp\beta q\phi(r)} \right]^{-1} \quad (3.8)$$

O potencial  $U_e(r)$  que aparece na equação (3.5) é um potencial excludente que previne a sobreposição dos íons com o coloide e o limite da cela de WS.

Vemos, por 3.5 e 3.6, o cerne da proposta de modificação sobre a teoria original: temos o fator de Boltzmann correspondente a distribuição iônica  $\alpha$ -valente renormalizado, trocando-se  $\alpha$  por  $\theta\alpha$ , ou seja, considerando a influência do tamanho dos íons na distribuição da carga. Assim, tendo em vista a relação entre o campo e potencial elétrico,  $E = -\nabla\phi$ , junto com as equações 3.7 e 3.8, a equação 3.4 pode ser resolvida iterativamente. Para a convergência da solução usou-se um limite de  $1 \times 10^{-15}$  referente ao erro absoluto no cálculo do campo.

## 3.2 Simulações de Monte Carlo

Para se testar a teoria, comparou-se os resultados obtidos, tanto da teoria original como da modificada, com simulações de Monte Carlo, usando o algoritmo de Metropolis[25]. Os sistemas estudados são da forma descrita em sessão anterior, sendo a base ilustrada na figura 1, apenas com variações nos parâmetros. As energias envolvidas nessas simulações são de duas naturezas: eletrostática (Coulombiana) e de “núcleo rígido”. Esta última se refere a restrição que há quanto a sobreposição das partículas, que aqui é total, ou seja, não há nenhum tipo de sobreposição.

Então, para efeitos de comparação de energia na simulação, é considerada apenas a Coulombiana, e assim a energia total pode ser escrita como

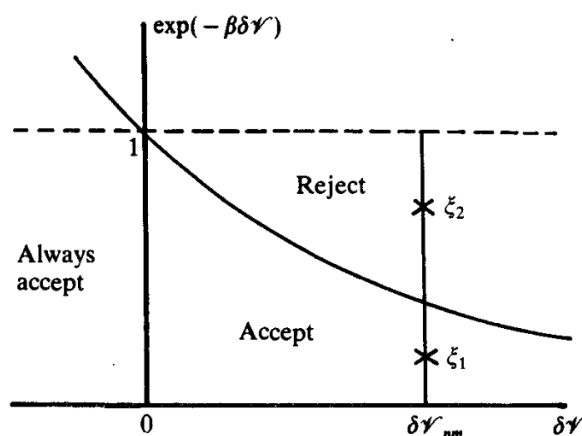
$$E = - \sum_{j=1}^N \frac{q_j Z q}{\epsilon r_j} + \sum_{j=1}^N \sum_{k>j}^N \frac{q_j q_k}{\epsilon r_{jk}} \quad (3.9)$$

onde  $N = N_{\alpha} + N_{+} + N_{-}$ ,  $r_j$  é a distância do íon  $j$  do centro da cela,  $q_j$  é a carga do íon  $j$ ,  $r_{jk}$  é a distância entre íons  $j$  e  $k$ . O primeiro termo do lado direito corresponde a interação eletrostática dos íons com o coloide, e o segundo termo é a interação íon-íon.

O algoritmo no qual se baseia a simulação, segue o seguinte roteiro: primeiro há a



distribuição das partículas de forma aleatória dentro da cela de WS, com o coloide centrado na origem. Nesse processo, verificamos se há sobreposição dos íons entre si, entre íons e o coloide ou íons fora da cela, e em caso positivo a alocação não ocorre e novas coordenadas são testadas para a partícula; esses passos se repetem até que não haja sobreposição e a partícula possa ser inserida no sistema. Uma vez que todas as partículas tenham sido posicionadas dentro da cela, calculamos a energia eletrostática de cada partícula, e assim pela equação 3.9, podemos também obter a energia total do sistema. Já num segundo momento do roteiro há a etapa “dinâmica” de MC, na qual ocorre o movimento dos íons, escolhidos aleatoriamente, um por vez. Trabalhou-se com dois tipos de movimento, seguindo o algoritmo de Metropolis: de longo alcance e de curto alcance. O primeiro é basicamente uma redefinição da posição do íon dentro da cela, enquanto no último, a partícula se move, no máximo, uma fração de seu raio, fixada aqui em 0.2. A definição da escolha do movimento é dada de forma semialeatória: ao mesmo tempo que depende de um número gerado aleatoriamente, também depende da taxa de aceitação dos movimentos – quanto maior essa taxa, maior a probabilidade de se tentar um movimento curto. Em maiores detalhes: comparamos um parâmetro ajustável com um número gerado aleatoriamente; se esse número é maior que o parâmetro, o movimento longo é tentado. Esse parâmetro, porém, é ajustado automaticamente pelo algoritmo escrito e depende da taxa de aceitação dos movimentos. Se a taxa é menor do que 0.5 o parâmetro de ajuste é decrescido em 2%; caso contrário é acrescido em 2%, para um valor máximo igual a 1. Há duas condições para que o movimento seja aceito: a primeira, como anteriormente, é a não sobreposição das partículas (ou a extrapolação do limite do limite da cela). A segunda condição é uma avaliação da possível nova energia do sistema: se esta for menor do que a energia antes da tentativa de movimento, então este é aceito; se a energia “nova” for maior, porém, há uma probabilidade de se aceitar ou não o movimento, seguindo os moldes típicos das simulações de MC, ou seja, compara-se um novo número aleatório com uma exponencial cujo argumento é a diferença de energia (no caso, entre a energia do sistema antes e depois do movimento). Uma ilustração das condições de aceitação pode ser vista na figura 4. Essa fase de movimentação, por sua vez, também pode ser subdividida em duas, de acordo com sua “finalidade”. Primeiramente é necessário alcançar o equilíbrio do sistema. Isso pode ser traduzido em movimentações efetivas que não alterem significativamente a energia do sistema, ou simplesmente na baixa taxa de aceitação dos movimentos, condizente com a restrição da energia. Alcançado o equilíbrio passamos a produzir de fato as amostras que servirão para a produção dos perfis de densidade das partículas. Num primeiro momento usou-se  $10^4$  passos para atingir o equilíbrio e 20 passos por partícula para se gerar uma amostra, num total de  $30 \times 10^3$  amostras; em [20] os resultados foram refeitos e confirmados com  $10^5$  passos por partículas para o equilíbrio e  $10^3$  passos por



**Figura 4:** Imagem ilustrando o esquema de aceitação de um movimento, retirada do livro de M. P. Allen e D. J. Tildesley [25]

partículas para geração das amostras, num total de  $3 \times 10^5$ .

Dois pontos que valem destacar: de forma prática, no programa, comparou-se, não as energias totais, mas as energias referentes a posição dos íons antes e depois do movimento, pois de fato, é a única alteração que há em um único movimento; enquanto a energia eletrostática é facilmente vista, sendo aquela considerada para o cálculo da energia total do sistema, a energia de núcleo rígido(duro) se traduz pelo impedimento de sobreposição entre as partículas.

### 3.3 Notas sobre os programas

Todos os programas usados são autorais, escritos em linguagem C e compilados com o software da Intel, *Parallel Studio XE*; isso resultou numa melhora entre 20% e 30% no tempo de simulação, comparando-se com o compilador GCC (do inglês *GNU Compiler Collection*), usualmente nativo nos sistemas Linux. Além daqueles citados nessa sessão, criados para fins de simulação e resolução das teorias, também foi feito um roteiro para a geração dos dados usados na montagem dos perfis de densidade. Ainda, como dito na seção 2, em dado momento do trabalho usou-se um sistema mais simples, caso que não foi referido nesta seção. Porém os algoritmos foram escritos de tal forma que a alteração de sistemas é simples, necessitando de poucas mudanças no código, quando não apenas nos parâmetros de entrada.

---

## RESULTADOS

---

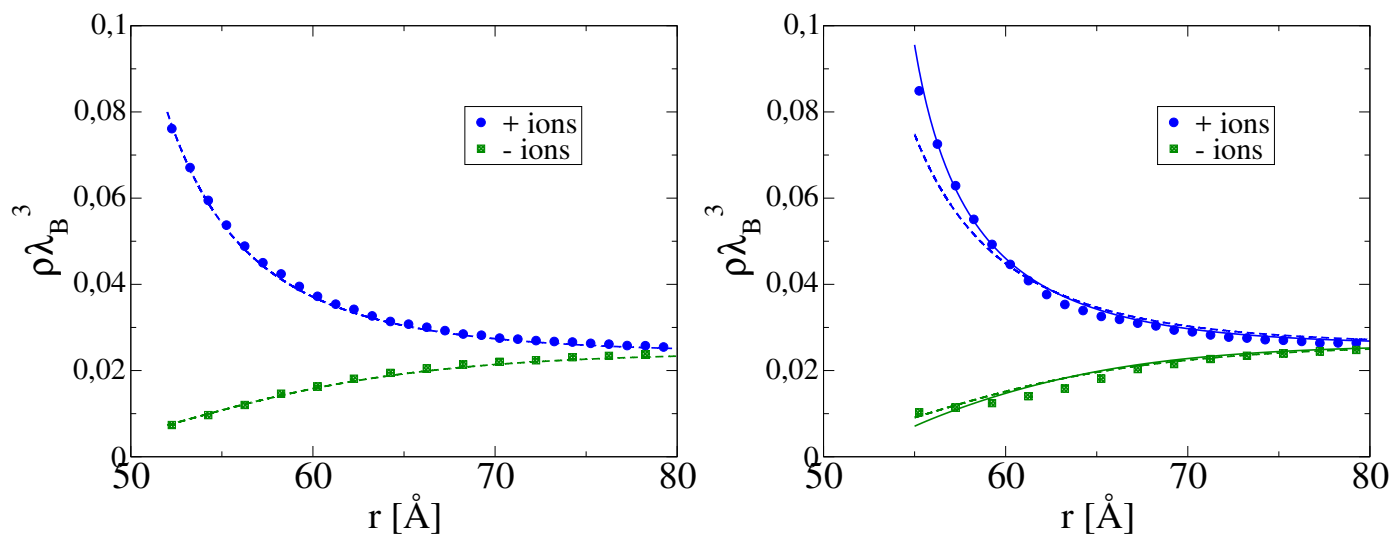
Nesta seção apresentarei resultados pontuais obtidos em ordem cronológica, de forma a mostrar o progresso do trabalho, desde a verificação de confiabilidade dos algoritmos escritos até os resultados publicados. Nas figuras, o eixo Y mostra a concentração iônica multiplicada pelo comprimento de Bjerrun ao cubo, e o eixo X a distância até a origem.

### 4.1 Primeiros Resultados

A fim de averiguar a metodologia usada e testar a confiabilidade dos programas criados, o primeiro passo do trabalho foi comparar perfis gerados pelas simulações de MC e a resolução numérica da equação de PB tradicional, com valores de carga e tamanho dos íons definidos num intervalo no qual a validade da teoria de PB é bem conhecida. Ainda, nesse primeiro momento, temos apenas a presença de um tipo de sal, além dos contraíons do coloide. Na figura 5, no quadro à esquerda, temos um sistema com  $R = 150\text{Å}$ ,  $\rho_1 = 150mM$  ( $M$  é a concentração molar, ou seja,  $mol$  por unidade de volume),  $a = 50\text{Å}$ ,  $Z = -60$  e  $r_i = 2\text{Å}$ ; a boa concordância dos pontos gerados da simulação demonstram que o programa funciona.

Após conferir a funcionalidade dos programas, começamos a aplicar a teoria de PB modificada, realizando testes para diferentes valores dos parâmetros de carga do coloide  $Z$  e raio dos íons  $r_i$ . Nos sistemas com apenas um tipo de sal, as formas mais estruturadas da EDL surgiam com maior facilidade, i.e., com uma concentração menor do sal inserido no sistema ou baixa valência dos íons, e assim a o regime de Poisson-Boltzman fugia do escopo (esses efeitos podem ser visto e são discutidos com mais detalhes na subseção seguinte). Desse modo, e tendo em vista os critérios apresentados na seção 2 para a definição dos valores dos parâmetros, trabalhamos majoritariamente aqueles definidos na figura 5. Esses valores permitem observar de forma clara a influência do tamanho dos íons na equação de PB, sem comprometer o regime de PB e não fugindo de uma representação física.

Dando continuidade a aplicação da nova teoria, o próximo passo foi acrescentar um segundo tipo de sal ao sistema.



**Figura 5:** Figura com algumas das primeiras comparações feitas. Os símbolos correspondem às simulações de MC, as linhas tracejadas a teoria de PB original e a linha sólida, à teoria de PB modificada. À esquerda: comparação da PB original com simulação de MC, com  $r_i = 2\text{\AA}$ , a fim de testar a validade das simulações. À direita: comparação das soluções numéricas de PB, original e modificada, com MC. Aqui  $r_i = 5\text{\AA}$ . Em ambas imagens os demais parâmetros possuem os mesmos valores:  $R = 150\text{\AA}$ ,  $Z = 60$ ,  $\rho_1 = 150mM$  e  $a = 50\text{\AA}$

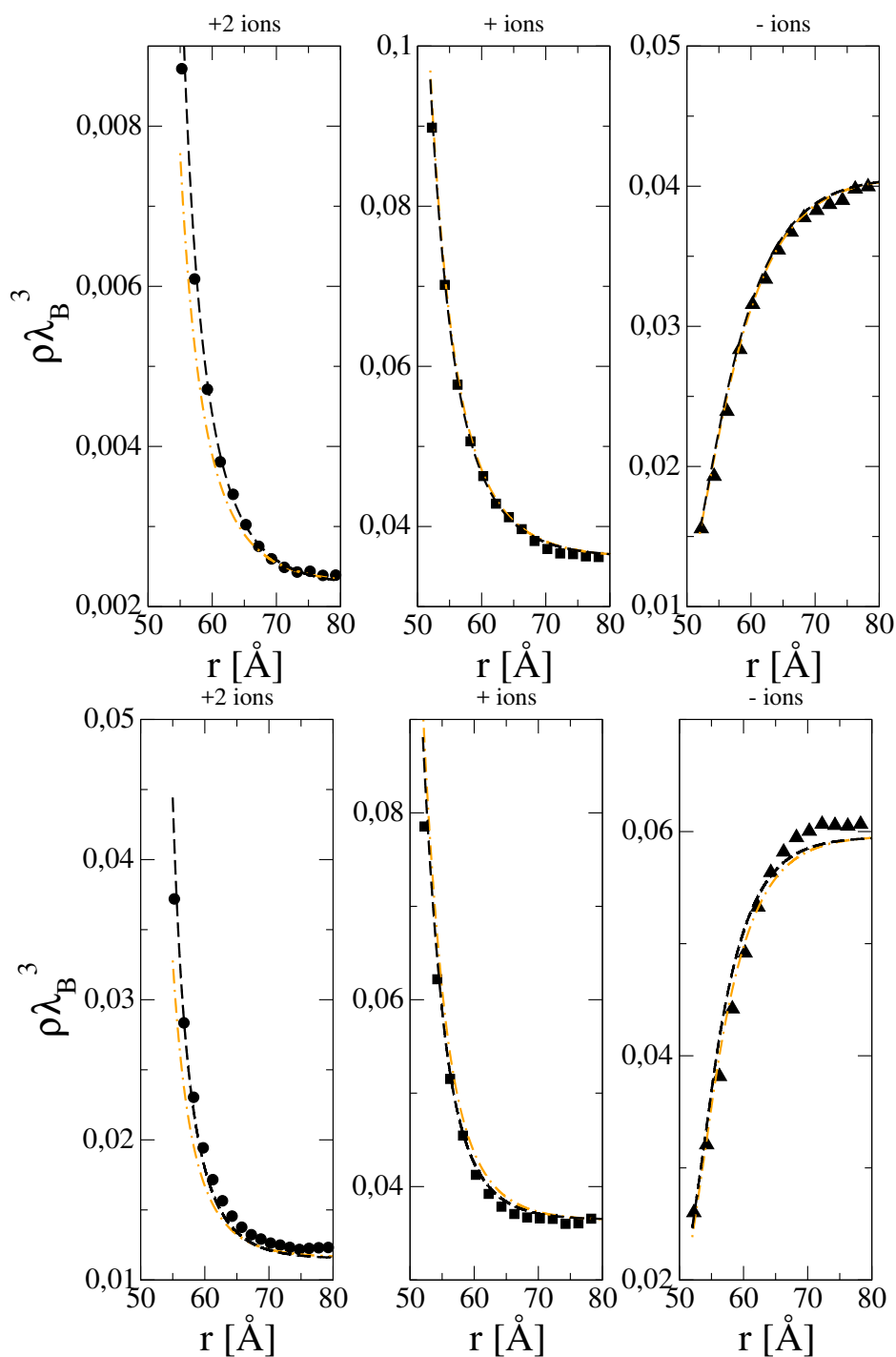
## 4.2 Sistemas com mistura de sais

Nesta subseção serão comparados os perfis obtidos com as simulações de MC com a resolução numérica da teoria de PB modificada e da original, para os sistemas com mistura de sal monovalente e  $\alpha$ -valente. Seguindo os critérios estipulados na seção 2, trabalhamos com alguns parâmetros de valores fixos, já apresentados na referida seção. Aqui se apresentará os perfis de densidade para os casos com sal assimétrico 3:1 e 2:1, para concentrações  $\rho_{as}$  de  $10mM$  e  $50mM$ . A concentração de sal 1:1 possui em todos os casos, o valor  $\rho_1 = 150mM$ . Os raios dos íons mono-valentes são fixados no valor de  $2\text{\AA}$ , sendo bem menores que aqueles dos íons  $\alpha$ -valentes, com raios  $r_I = 8\text{\AA}$  e  $r_I = 5\text{\AA}$ .

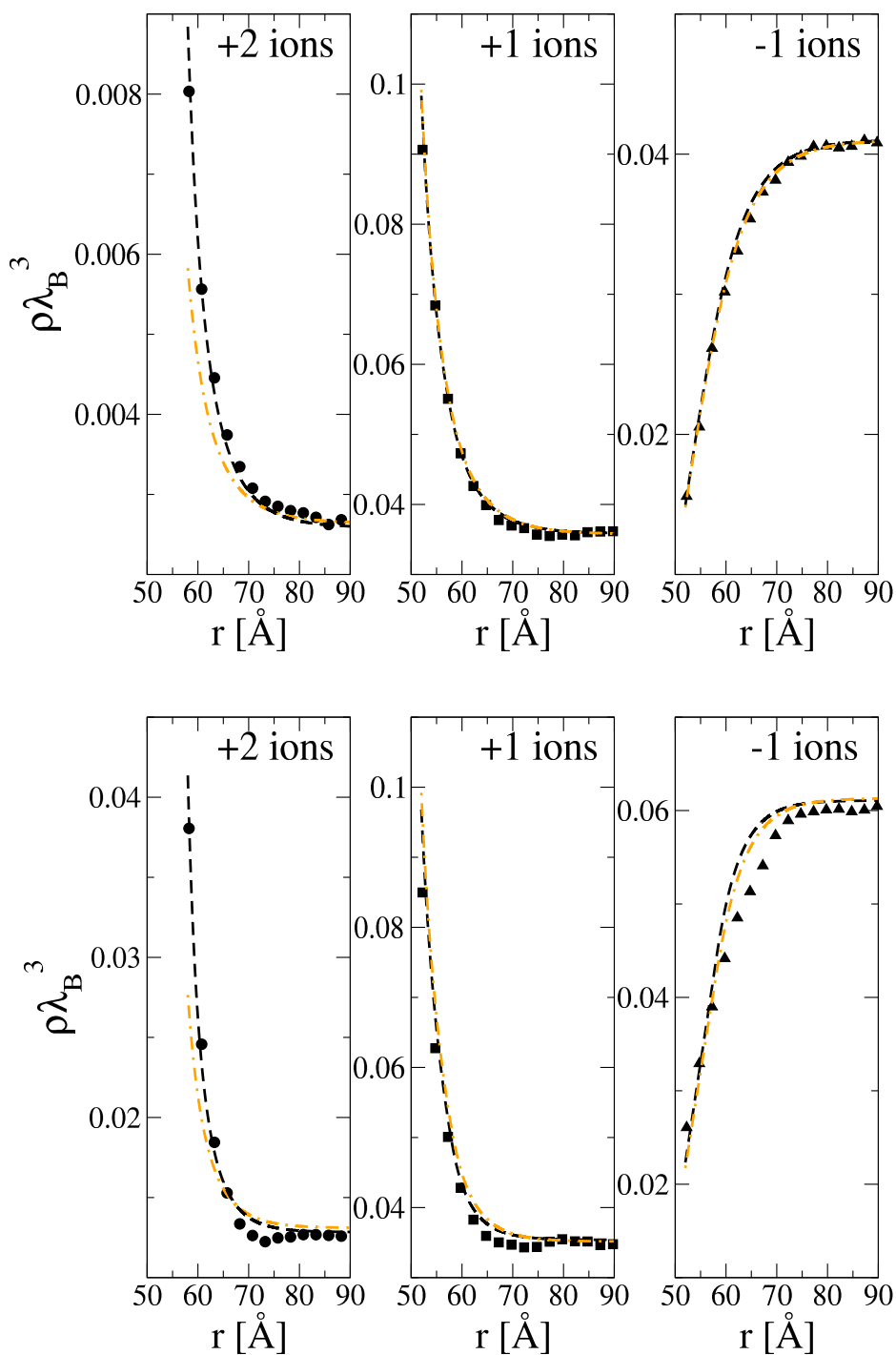
Observando os perfis, vemos que a nova teoria tem uma ótima concordância com a simulação: a teoria original não prediz a maioria das densidades obtidas por meio das simulações, subestimando o número de íons  $\alpha$ -valentes na superfície coloidal. Há uma melhora na descrição dos perfis com a teoria de PBm, não só por predizer esses íons de superfície, mas por, de forma geral, se ajustar melhor aos dados simulados.

Podemos relacionar a adsorção dos contraíons  $\alpha$ -valentes basicamente com 3 fatores. Primeiramente temos uma maior interação eletrostática, devido as maiores cargas, que tende a atrair essas partículas maiores ao redor do coloide. Porém essa condensação é limitada pelo maior tamanho iônico que essas partículas possuem, assim restringido o número de contraíons

que podem se aglomerar na interface com o coloide. Pode-se ter uma ideia desse efeito de restrição ao se comparar os perfis (eixo  $y$ ) dos íons multivalentes e monovalentes. Além disso, repulsões mútuas entre contraíons nas redondezas do coloide também são uma limitação a associação destes, ajudando a criar, principalmente para altas concentrações, estruturas de caráter não monotômicos. Todos esses efeitos são ignorados pela abordagem tradicional de PB, pois esta modela os íons como partículas pontuais, desprezando suas correlações eletrostáticas, não distinguindo partículas de mesma carga, mas tamanhos diferentes. A renormalização de cargas proposta pela presente PBm, incorpora facilmente esses efeitos de tamanho no modelo de campo médio o que resultada, como se pode ver, numa descrição muito mais acurada da adsorção de íons grandes na superfície coloidal.



**Figura 6:** Perfis de densidade dos íons para o sistema com mistura de sal 1:1 e 2:1, com raio dos íons multivalentes igual a  $r_I = 5\text{\AA}$ . Os símbolos representam os dados da simulação de MC, as linhas tracejadas, em preto, a teoria PBm e as linhas ponto-tracejadas a teoria original. A concentração de sal 2:1 é  $\rho_{as} = 10mM$  e  $\rho_{as} = 50mM$ , respectivamente.



**Figura 7:** Perfis de densidade dos íons para o sistema com mistura de sal 1:1 e 2:1, com raio dos íons multivalentes igual a  $r_l = 8\text{Å}$ . Os símbolos representam os dados da simulação de MC, as linhas tracejadas, em preto, a teoria de PBm e as linhas ponto-tracejadas a teoria original. A concentração de sal 2:1 é  $\rho_{as} = 10mM$  e  $\rho_{as} = 50mM$ , respectivamente.

Vemos pelos gráficos que, pelo menos para os valores de cargas e raios utilizados, o tamanho dos íons exerce maior influência na forma das distribuições do que o aumento da carga  $\alpha$ . Podemos fazer algumas análises comparativas: para a mistura de sais 1:1 e 2:1 (figuras 6 e

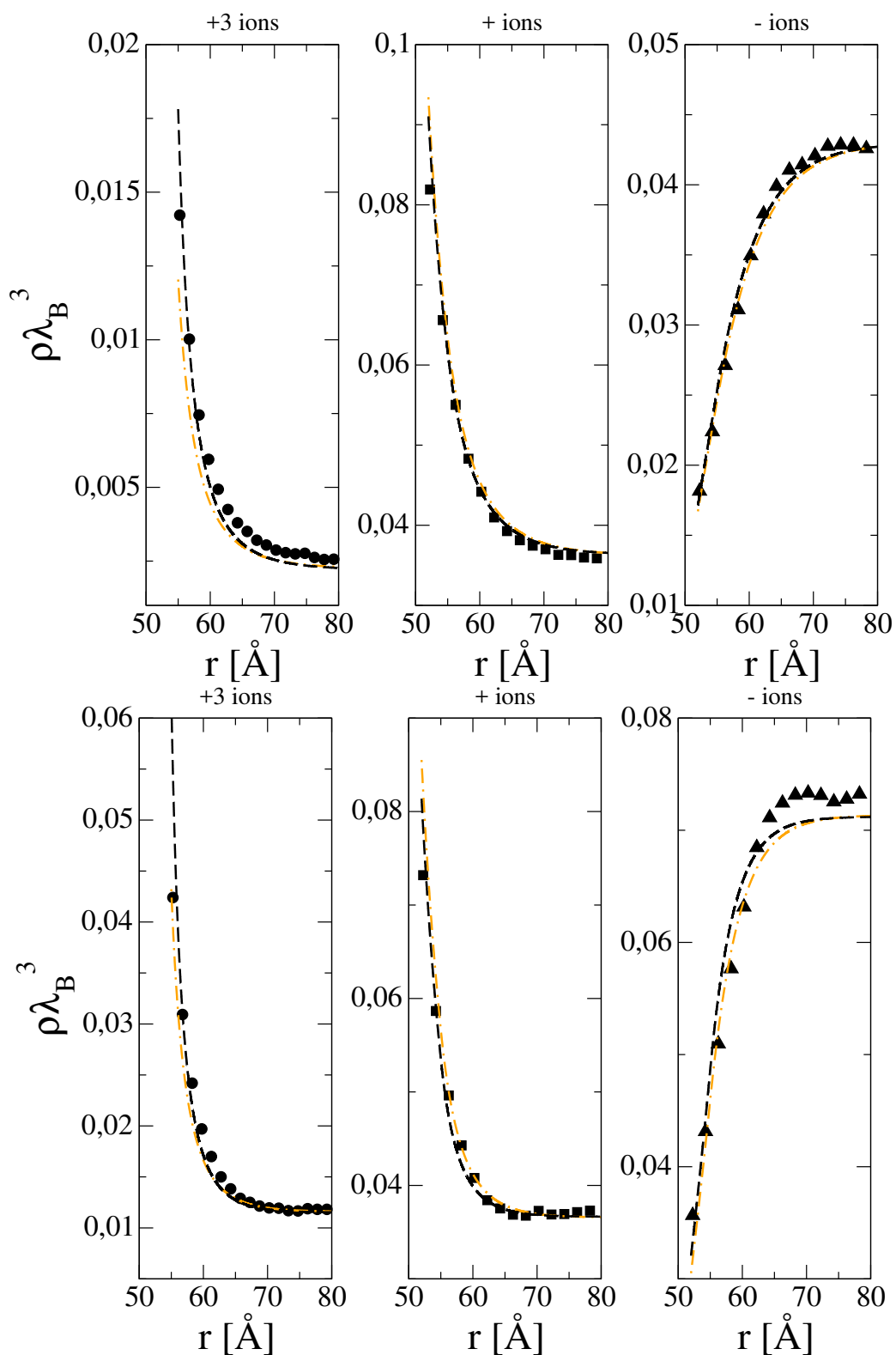
7), a PBm tem ótima concordância para baixas concentrações (painéis superiores) com ambos valores de  $r_I$ ; notamos uma diferença maior ao aumentarmos a concentração de sal multivalente (painéis inferiores), onde, para o maior valor do raio,  $r_I = 8\text{Å}$ , os perfis passam a apresentar uma estrutura mais complexa. De igual modo se dá essa análise para uma mistura de sais 1:1 e 3:1 (figuras 8 e 9).

Agora, comparando os perfis para diferentes valores de carga  $\alpha$  - figuras 7 e 9 - vemos que nos perfis divalentes, graças às correlações mais fracas, os perfis são menos estruturados ( $\alpha_{as} = 50mM$ ) o que proporciona um intervalo de validade maior à PBm proposta.

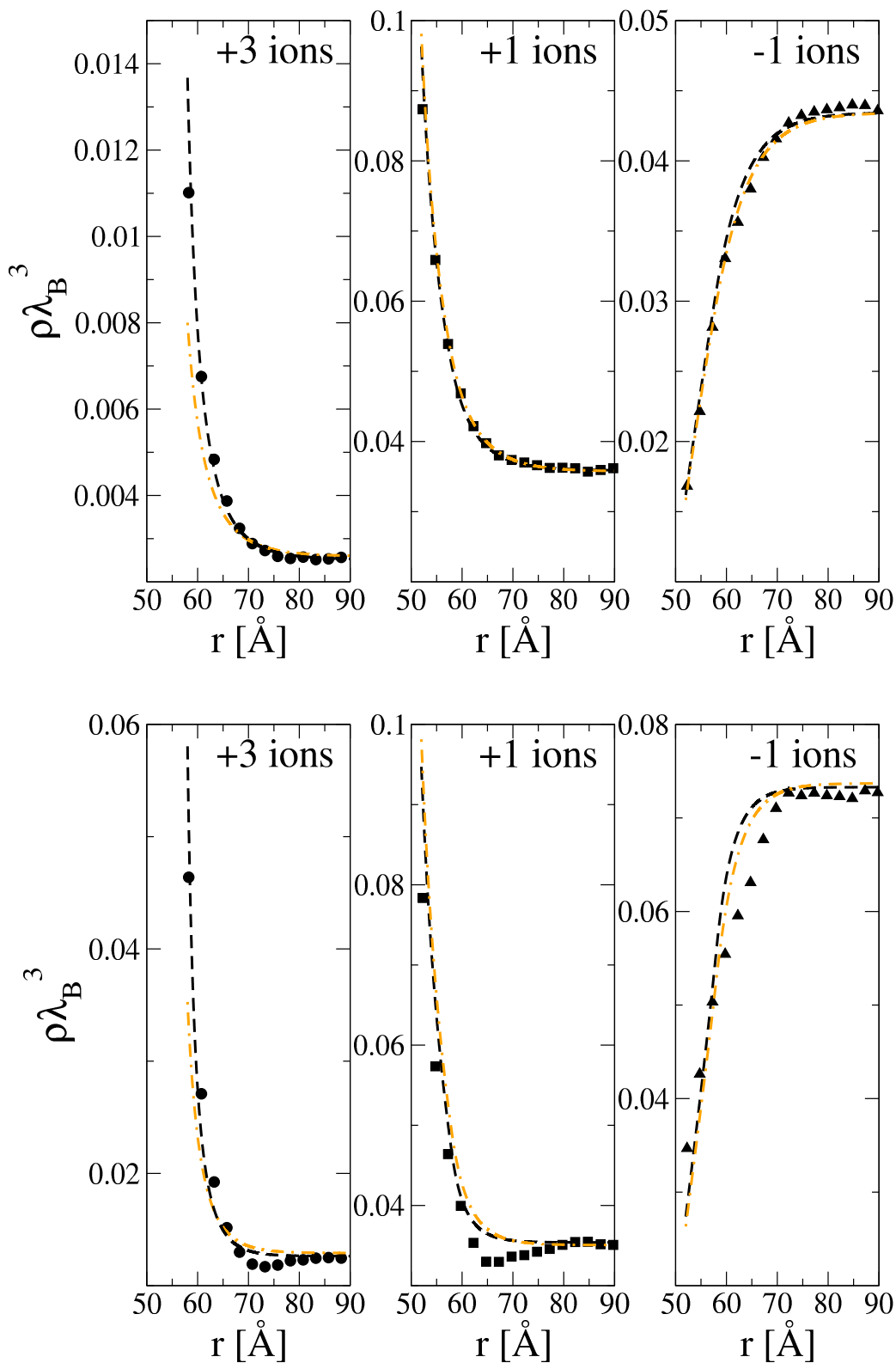
Um motivo que faz a teoria proposta funcionar melhor para baixas concentrações é que o acoplamento eletrostático - proporcional à razão entre carga e tamanho do íon - diminui com o aumento de tamanho dos íons. Ou seja, mesmo para os íons trivalentes, se estes tiverem tamanho suficiente, a teoria proposta pode funcionar melhor do que para íons multivalente de menor tamanho - painéis superiores das figuras 8 e 9. Assim, esperamos que os efeitos de tamanho finito possuam o papel predominante, pelo menos para baixas concentrações.

Por outro lado, quando aumentamos a concentração de sal, as distribuições passam a formar estruturas de caráter não monotômico perto da superfície coloidal, que não são bem descritas por abordagens baseadas na teoria de PB. Isso pode ser explicado pelas correlações iônicas de posição: como há uma alta concentração de íons multivalentes (ou seja, com maior interação eletrostática) ligados ao coloide, é mais provável que surja uma camada formada por coions, em vez de uma segunda camada de contraíons [26].





**Figura 8:** Perfis de densidade dos íons para o sistema com mistura de sal 1:1 e 3:1, com raio dos íons multivalentes igual a  $r_I = 5\text{\AA}$ . Os símbolos representam os dados da simulação de MC, as linhas tracejadas, em preto, a teoria de PB e as linhas ponto-tracejadas a teoria original. A concentração de sal 3:1 é  $\rho_{as} = 10\text{mM}$  e  $\rho_{as} = 50\text{mM}$ , respectivamente.



**Figura 9:** Perfis de densidade dos íons para o sistema com mistura de sal 1:1 e 3:1, com raio dos íons multivalentes igual a  $r_I = 8\text{\AA}$ . Os símbolos representam os dados da simulação de MC, as tracejadas, em preto, a teoria de PBm e as linhas ponto-tracejadas a teoria original. A concentração de sal 3:1 é  $\rho_{as} = 10mM$  e  $\rho_{as} = 50mM$ , respectivamente.

## CONCLUSÕES

---

Nesse trabalho foi desenvolvida uma teoria simples, que altera a equação de PB, considerando o tamanho efetivo dos íons e a distribuição de carga no seu volume, para assim descrever com melhor precisão a concentração dessas partículas nas proximidades de um coloide esférico (ou nanopartícula). Essa correção é feita por meio da multiplicação da carga por um termo geométrico, construindo assim uma carga efetiva. Esse termo é obtido quando comparamos a solução da equação de PB linear dentro e fora da região de exclusão ao redor do íon. A teoria modificada foi comparada com simulações de MC, de forma a testá-la. Dessa forma, conseguimos mostrar que a nova teoria, apesar de simples, descreve com uma boa acurácia os contra-íons com diferentes tamanhos e configurações de carga ao redor do coloide, ou seja, é bem sucedida - onde a equação original não conseguia - em captar os efeitos causados pelos tamanhos finitos dos íons. Porém a mPB peca em descrever os comportamentos não monotômicos dos perfis, que surgem quando há uma forte correlação eletrostática, dada a relação entre tamanho e carga dos íons. Ainda assim, mesmo nessas situações, a teoria apresentada dá uma boa predição para os íons na superfície coloidal, havendo uma grande melhora em relação a teoria tradicional.

---

## Referências Bibliográficas

---

- [1] A. P. Gast and W. B. Russel, “Simple ordering in complex fluids,” *Physics Today*, vol. 51, pp. 24–30, Dec. 1998.
- [2] D. Frenkel, “Playing tricks with designer "atoms",” *Science*, vol. 296, no. 5565, pp. 65–66, 2002.
- [3] W. M. Gelbart, “Dna condensation and complexation,” in *Electrostatic Effects in Soft Matter and Biophysics* (C. Holm, P. Kékicheff, and R. Podgornik, eds.), (Dordrecht), pp. 53–86, Springer Netherlands, 2001.
- [4] R. J. Ellis and A. P. Minton, “Join the crowd,” *Nature*, vol. 425, no. 6953, p. 27, 2003.
- [5] J.-P. Hansen and H. Löwen, “Effective interactions between electric double layers,” *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 51, pp. 209–242, 2000.
- [6] A. P. dos Santos, A. Diehl, and Y. Levin, “Colloidal charge renormalization in suspensions containing multivalent electrolyte,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 10, p. 104105, 2010.
- [7] Y. Levin, “Charge reversal at 0k,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, no. 22, p. S2149, 2004.
- [8] A. Diehl and Y. Levin, “Smoluchowski equation and the colloidal charge reversal,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 5, p. 054902, 2006.
- [9] L. Šamaj, A. P. dos Santos, Y. Levin, and E. Trizac, “Mean-field beyond mean-field: the single particle view for moderately to strongly coupled charged fluids,” *Soft Matter*, vol. 12, pp. 8768–8773, 2016.
- [10] A. Naji, S. Jungblut, A. G. Moreira, and R. R. Netz, “Electrostatic interactions in strongly coupled soft matter,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 352, no. 1, pp. 131 – 170, 2005. Physics Applied to Biological Systems.
- [11] G. Yang and L. Liu, “A systematic comparison of different approaches of density functional theory for the study of electrical double layers,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 142, no. 19, p. 194110, 2015.
- [12] R. Kjellander, T. Åkesson, B. Jönsson, and S. Marčelja, “Double layer interactions in mono- and divalent electrolytes: A comparison of the anisotropic hnc theory and monte carlo simulations,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 97, no. 2, pp. 1424–1431, 1992.
- [13] A. G. Moreira and R. R. Netz, “Strong-coupling theory for counter-ion distributions,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 52, no. 6, p. 705, 2000.

- [14] J. G. Kirkwood, "On the theory of strong electrolyte solutions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 2, no. 11, pp. 767–781, 1934.
- [15] J. Bikerman, "Xxxix. structure and capacity of electrical double layer," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 33, no. 220, pp. 384–397, 1942.
- [16] S. Levine and G. M. Bell, "Theory of a modified poisson-boltzmann equation. i. the volume effect of hydrated ions," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 64, no. 9, pp. 1188–1195, 1960.
- [17] L. Bhuiyan and C. Outhwaite, "Comparison of exclusion volume corrections to the poisson–boltzmann equation for inhomogeneous electrolytes," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 331, no. 2, pp. 543 – 547, 2009.
- [18] J. J. López-García, J. Horno, and C. Grosse, "Poisson–boltzmann description of the electrical double layer including ion size effects," *Langmuir*, vol. 27, no. 23, pp. 13970–13974, 2011. PMID: 22035520.
- [19] A. P. dos Santos, A. Bakhshandeh, A. Diehl, and Y. Levin, "Adsorption isotherms of charged nanoparticles," *Soft Matter*, vol. 12, pp. 8528–8533, 2016.
- [20] T. Colla, L. N. Lopes, and A. P. dos Santos, "Ionic size effects on the poisson-boltzmann theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 147, no. 014104, 2017.
- [21] A. P. dos Santos, A. Diehl, and Y. Levin, "Electrostatic correlations in colloidal suspensions: Density profiles and effective charges beyond the poisson–boltzmann theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 130, no. 124110, 2009.
- [22] M. Deserno and C. Holm, "Cell model and poisson-boltzmann theory: A brief introduction," in *Electrostatic Effects in Soft Matter and Biophysics* (C. Holm, P. Kékicheff, and R. Podgornik, eds.), (Dordrecht), pp. 27–52, Springer Netherlands, 2001.
- [23] J. Kielland, "Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 59, no. 9, pp. 1675–1678, 1937.
- [24] Y. Levin, "Electrostatic correlations: from plasma to biology," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 65, p. 1577, 2002.
- [25] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*. Oxford University Press, 1987.
- [26] J. Wu, T. Jiang, D.-e. Jiang, Z. Jin, and D. Henderson, "A classical density functional theory for interfacial layering of ionic liquids," *Soft Matter*, vol. 7, pp. 11222–11231, 2011.

## ***APÊNDICE A – Simulações de Monte Carlo - Algoritmo de Metropolis***

De forma genérica *Métodos de Monte Carlo* formam uma classe de algoritmos computacionais que se baseiam em amostragens aleatórias para a obtenção de resultados numéricos e são muito utilizados em problemas de otimização, integração numérica e em resultados a partir de distribuições de probabilidade. Focaremos aqui sobre o amplamente utilizado Algoritmo de Metropolis, um método de MC de Markov que permite a obtenção de amostras dada uma probabilidade de distribuição.

Uma corrente de Markov obedece duas condições: i) os resultados possíveis de cada tentativa são finitos e formam um conjunto chamado de *espaço de fases* e; ii) o novo estado de uma partícula depende apenas do estado imediatamente anterior, ou seja, o histórico não influi em sua evolução. Matematicamente, podemos representar as probabilidades dos possíveis estados de um sistema com vetores. Podemos calcular as futuras probabilidades, i.e. evoluir o sistema, multiplicando esses vetores por uma matriz de transição  $\boldsymbol{\pi}$  que representa a probabilidade de transição entre todos os estados - o elemento  $\pi_{nm}$ , por exemplo, dá a probabilidade de transição de um estado  $m$  para um estado  $n$ . Assim, temos que a distribuição de probabilidade limite é:

$$\boldsymbol{\eta} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \boldsymbol{\eta}^{(1)} \boldsymbol{\pi}^\tau \quad (\text{A.1})$$

em que  $\boldsymbol{\eta}^{(1)}$  representa a distribuição inicial. Na solução de Metropolis a matriz de transição  $\boldsymbol{\pi}$  se relaciona com uma matriz estocástica simétrica  $\mathbf{A}$ , da forma:

$$\pi_{mn} = A_{mn} \quad \eta_n \geq \eta_m \quad (\text{A.2})$$

$$\pi_{mn} = A_{mn} \frac{\eta_n}{\eta_m} \quad \eta_n < \eta_m \quad (\text{A.3})$$

em que os elementos  $\eta_{n,m}$  representam as probabilidades do sistema estar em um desses estados. De forma prática, isso será importante na condição de aceitação de movimento do algoritmo, como veremos a seguir.

No algoritmo de Metropolis, um ente é escolhido aleatoriamente para sofrer alguma mudança e gerar um novo estado (no caso desse trabalho essas mudanças serão as posições dos íons). Agora, considerando que uma partícula vá do estado  $m$  para o estado  $n$  e dada a mudança no sistema, calcula-se a diferença de energias desses estados. Se a variação for negativa - energia do novo estado é menor - a configuração é aceita. Caso contrário, o movimento será aceito com uma probabilidade  $\eta_n/\eta_m$ , de acordo com A.3 (já que o estado  $m$  seria o de menor energia, com maior probabilidade do sistema se encontrar). Assim temos:

$$\frac{\eta_n}{\eta_m} \propto \frac{e^{-\beta E_n}}{e^{-\beta E_m}} \quad (\text{A.4})$$

Multiplicando e dividindo por  $\exp(-\beta E_n)$  e rearranjando os termos:

$$\frac{\eta_n}{\eta_m} \propto \frac{e^{-\beta E_n}}{e^{-\beta E_m}} \frac{e^{-\beta E_n}}{e^{-\beta E_n}} = e^{-\beta \delta E_{nm}} \quad (\text{A.5})$$

Assim, a probabilidade de se aceitar o movimento, quando a diferença de energia é positiva é dada por

$$e^{-\beta \delta E_{nm}}. \quad (\text{A.6})$$

No caso do movimento ser rejeitado, a partícula “volta” ao estado anterior. Alguns detalhes mais práticos de como se aplicou o algoritmo podem ser vistos na seção 3.2.

Para garantir que todo o espaço de fases seja visitado, é preciso ter algum controle sobre a magnitude das variações do sistema - no caso trabalhado isso se traduz no alcance do deslocamento de uma partícula. Isso, pois, se o deslocamento é muito pequeno, mesmo que haja uma boa taxa de aceitação dos movimentos, o espaço de fases é pouco explorado (estados consecutivos muito correlacionados). Por outro lado, se o deslocamento é muito grande, as tentativas de movimentos tendem a ser rejeitadas e o problema se repete. Assim, o que se faz é ajustar o tamanho do deslocamento de acordo com a taxa de aceitação dos movimentos: *Movimentos aceitos/movimentos tentados*. É importante notar ainda, que no caso de esferas rígidas todo movimento que cause numa sobreposição das partículas resulta numa energia diferença de energia positiva e infinita, logo, esse tipo de movimento é prontamente rejeitado.

Para esta revisão tomei como fonte primária o livro de Allen e Tildesley [25]. Nele pode ser visto uma explicação e dedução matemática mais completa e detalhada do método de Monte Carlo, com uma maior abrangência.

## ***APÊNDICE B – Roteiros dos Programas***

### **Teoria de PB Modificada**

```

#include<stdio.h>
#include<stdlib.h>
#include<math.h>
#define pi 3.14159265359

int main()
{
    /**Declarao das variveis ***/

    //Leitura dos Parmetros de entrada
    Volume = (4.*pi/3.)*(R*R*R - a*a*a); //volume til
    rho_1 *= 0.001;
    rho_as *= 0.001;

    R /= bjerrum;
    a /= bjerrum;
    r_i /= bjerrum;
    r_I /= bjerrum;
    dr /= bjerrum; //tamanho de bin usado no perfil

    par_Eo = 1.-par_En;
// parametro de entrada que diz o quanto de cada campo
// (antigo = passo anterior, e novo= passo atual) vai ser
// considerado no mixing - na conta do novo campo

```



```

Ns_mono = rho_1*Volume*0.0006022;
Ns_multi = rho_as*Volume*0.0006022;
Na = Ns_multi; //# de particulas multivalentes
Np = (Z + Ns_mono); // # de particulas positivas de raio r_i
Nn = Ns_mono + Ns_multi*alpha_Multi;// # de particulas negativas
Npart = Nn + Np + Na; //# total de particulas
Z = -Z;

aux1 = Rcel-a-2*r_i;
n = (int) (aux1/dr); //nmero de bins
i_alpha = (r_I-r_i)/dr; //limite, quando usa-se o potencial
//excluir, (ion grande >> r_I+a)

//declarao dos vetores: k_eff, theta, rhoA, rhoP, rhoN,
//Eold, Enew, phi, I_A,I_N,I_P, f_A, f_N, f_P, r, E e W,
//usando malloc, exemplo:
double *k_eff = malloc(sizeof *k_eff * n);
//os vetores RHO so as densidades que formam os perfis;
//os vetores I e f, representam auxiliares para
//o calculo numerico;
//E, Eold e Enew correpondem aos campos. Criei para
//facilitar o "mixing"

//inicializao dos vetores: ao final dessa etapa, todos tem
//valor zero, menos os mostrados a seguir:
for (i=0;i<n;i++)
{
    r[i] = 0;
    r[i] = (Rc_Mono+a)+i*dr;
    W[i] = 0;
    if (i<i_alpha) W[i] = 1000000000.; //potencial de excluso
}
/**** Condiies Iniciais ****/
phi[0] = 0;
f_A[0] = (R_alpha+a)*(R_alpha+a);

```

```

f_P[0] = r[0]*r[0];
f_N[0] = r[0]*r[0];
I_A[0] = 0;
I_P[0] = 0;
I_N[0] = 0;

aux3 = 4.*pi*bjerrum*bjerrum*bjerrum;
t=0;
do{
    sumErr = 0;
    /****** K_eff apenas para on grande ******/
    for(i=0;i<n;i++)
    {
        k_eff[i] = sqrt(aux3*(rhoP[i]+rhoN[i]));
        aux4 = k_eff[i]*(r_I+r_i);
        theta[i] =(1./(1.+aux4))*exp(aux4);
    }
    for(m=1;m<n;m++)
    {
        phi[m] = phi[m-1] - 0.5*dr*(E[m]+E[m-1]);
        f_A[m] = r[m]*r[m] * exp(-alpha_Multi*theta[m]*phi[m]-W[m]);
        f_P[m] = r[m]*r[m] * exp(-phi[m]);
        f_N[m] = r[m]*r[m] * exp(phi[m]);
    }
    for(i=1;i<n;i++)
    {
        I_A[i] = I_A[i-1] + 0.5*dr*(f_A[i]+f_A[i-1]);
        I_P[i] = I_P[i-1] + 0.5*dr*(f_P[i]+f_P[i-1]);
        I_N[i] = I_N[i-1] + 0.5*dr*(f_N[i]+f_N[i-1]);
    }
    for(i=0;i<n;i++)
    {
        Eold[i] = E[i];
        Enew[i] = ( 1./(r[i]*r[i]) ) *
                ( Z + alpha_Multi*Na*I_A[i]/I_A[n-1] +

```

```

                                                    Np*I_P[i]/I_P[n-1] -
                                                    Nn*I_N[i]/I_N[n-1]);
E[i] = par_En*Enew[i] + par_Eo*Eold[i];

aux2 = (E[i]-Eold[i]);
sumErr += aux2;

rhoA[i] = (1./aux3)*(1./I_A[n-1])*
          Na*exp(-theta[i]*phi[i]*alpha_Multi);
rhoP[i] = (1./aux3)*(1./I_P[n-1])*
          Np*exp(-phi[i]);
rhoN[i] = (1./aux3)*(1./I_N[n-1])*
          Nn*exp(phi[i]);
    }

    erro = sumErr/n;
t++;
}while (fabs(erro)>0.0000000000000001);
file1 = fopen("multivalentes.dat", "w");
file2 = fopen("mono_val.dat", "w");

for (i=i_alpha+1; i<n; i++)
    fprintf(file1, "%e\t_\%e\n", r[i]*bjerrum,
            rhoA[i]*bjerrum*bjerrum*bjerrum);
for (m=0; m<n; m++)
    fprintf(file2, "%e\t_\%e\t_\%e\n", r[m]*bjerrum,
            rhoP[m]*bjerrum*bjerrum*bjerrum,
            rhoN[m]*bjerrum*bjerrum*bjerrum);
}

```

## Simulação de MC

```

#include<stdio.h>
#include<stdlib.h>
#include<stdbool.h>

```

```
#include<math.h>
#include"rotinas/energia.c"
#include"rotinas/func_overlap.c"
#include<time.h>
#define pi 3.14159265359

int main()
{
srand(time(NULL));

    char Caux1[50]={0};
    bool ckR;
    int i, j, overlap, moved, accepted=0, noaccepted=0
    int Npart, Np, Nn, Nci, Na;
    long int count, num_samples;
    long long int steps, teq, tmax, t;
    float ran, longstep, perc;
    double a, R, Rcel, r_i, r_I, bjerrum, Xsafe, Ysafe, Zsafe;
    double Z,alpha_Multi, alphaCi;
    double rho_Mono, rho_Multi, Volume, Ns_mono, Ns_multi;
    double tx, dr;
    long double energ, Eold, Etemp, Epa, Epn;
    FILE * imput;
    FILE * aux;
    FILE * file0;
    FILE * file1;
    FILE * file2;

    /***** Dados de entrada *****/
    imput = fopen("imput.txt","r");
    //leitura dos parmetros de entrada do arquivo imput

    Volume = (4.*pi/3.)*(R*R*R - a*a*a);
    rho_1 *= 0.001;
    rho_as *= 0.001;
    Ns_mono = rint(rho_1*Volume*0.0006022);
    Ns_multi = rint(rho_as*Volume*0.0006022);
```

```

Nci = Z/alphaCi;
//alphaCi representava a valncia dos contraons do coloide;
//foi usado nas primeiras verses do programa;
//nas verses finais definido como 1
Na = Ns_multi;
Np = ( Nci + Ns_mono); // # de particulas positivas
Nn = Ns_mono + Ns_multi*alpha_Multi;
// # de particulas negativas (carga 1)
Npart = Nn + Np + Na;
teq *= Npart;

double raio[Npart+1], carga[Npart+1], x[Npart+1],y[Npart+1]
double z[Npart+1], dist[Npart+1],xold[Npart+1],
double yold[Npart+1],zold[Npart+1];
char auxname[50000]={0};

a = a/bjerrum;
R = Rcel/bjerrum;
r_i = r_i/bjerrum;
R_alpha = R_alpha/bjerrum;
for (i=0;i<=Npart;i++)
{
    raio[i] = 0;
    carga[i] = 0;
    x[i] = 0;
    y[i] = 0;
    z[i] = 0;
    xold[i] = 0;
    yold[i] = 0;
    zold[i] = 0;
}
file0 = fopen("inicial.xyz","w");
raio[0]=a;
carga[0]=-Z;
/***** Cargas e raios *****/

```

```

    /** positivas **/
    for(i=1;i<=Nci;i++) //contraons do colide
    {
        raio[i] = r_i;
        carga[i] = 1;
// o valor da carga elementar j est incluida em Bjerrum
    }

    for(i=Nci+1;i<=Np;i++) //lembrando que Np = Nci + Ns_mono
    {
        raio[i] = r_i;
        carga[i] = 1;
    }

    for(i=Np+1;i<=Na+Np;i++) // partculas multivalentes
    {
        raio[i] = r_I;
        carga[i] = alpha_Multi;
    }

    /** negativas **/
    for(i=Np+Na+1;i<=Npart;i++)
    {
        raio[i] = r_i;
        carga[i] = -1;
    }

    /******* Distribuio as particulas num arquivo .xyz *****/
    fprintf(file0, "%d\n\n", Npart+1);
    fprintf(file0, "%f\t_%f\t_%f\n", x[0],y[0],z[0]);
    for(i=1;i<=Npart;i++)
    { overlap=false;
        do{
            x[i] = ( 2*( (double)rand()/RAND_MAX ) - 1)*Rcel;
            y[i] = ( 2*( (double)rand()/RAND_MAX ) - 1)*Rcel;
            z[i] = ( 2*( (double)rand()/RAND_MAX ) - 1)*Rcel;

```

```

        overlap = over(i,Npart+1, x, y, z, raio, Rcel);
    }while(overlap==true);
    xold[i] = x[i];
    yold[i] = y[i];
    zold[i] = z[i];
    fprintf(file0,"%f\t%f\t%f\n", x[i],y[i],z[i]);
}
/*****
energ = Energ_clmb(0,Npart+1,carga,x,y,z); // energia inicial
count = 0;
t = 1;
do
{
    moved = (rand() %(Npart)) + 1;

    xold[moved] = x[moved];
    yold[moved] = y[moved];
    zold[moved] = z[moved];
    ran=(float)rand()/RAND_MAX;
    overlap = false;
        /***** passo longo *****/
    if( ran > longstep )
    {
        ran=(float)rand()/RAND_MAX;
        x[moved] = (2*(rand()%2)-1)*ran*(Rcel-raio[moved])
            + (1-ran)*(a+raio[moved]);

        ran=(float)rand()/RAND_MAX;
        y[moved] = (2*(rand()%2)-1)*ran*(Rcel-raio[moved])
            + (1-ran)*(a+raio[moved]);

        ran=(float)rand()/RAND_MAX;
        z[moved] = (2*(rand()%2)-1)*ran*(Rcel-raio[moved])
            + (1-ran)*(a+raio[moved]);
    } /***** passo curto *****/

```

```
else
{
    ran=(float)rand()/RAND_MAX;
    x[moved] += (1-2*ran)*perc*raio[moved];

    ran=(float)rand()/RAND_MAX;
    y[moved] += (1-2*ran)*perc*raio[moved];

    ran=(float)rand()/RAND_MAX;
    z[moved] += (1-2*ran)*perc*raio[moved];
}
overlap = over(moved,Npart+1, x, y, z, raio, Rcel);
if(overlap == true)
{
    noaccepted ++;
    x[moved] = xold[moved];
    y[moved] = yold[moved];
    z[moved] = zold[moved];
}
else
{
    Epa = Energ_clmb(moved,Npart+1,carga,xold,yold,zold);
    Eold = energ;
    Epn = Energ_clmb(moved,Npart+1,carga,x,y,z);
    energ = Eold - Epa + Epn;
    ran=(float)rand()/RAND_MAX;

    if ( Epn - Epa <= 0 || exp(Eold-energ) >= ran)
        accepted ++;
    else
    {
        noaccepted ++;
        energ = Eold;
        x[moved] = xold[moved];
        y[moved] = yold[moved];
```



```

        z[moved] = zold[moved];
    }
}
if( t%(100*Npart) == 0)
//aqui onde atualizamos a taxa de aceitao e o
//parmetro que envolvido na escolha dotipo de passo
{
    tx = (double)accepted/(accepted+noaccepted);
    if(tx > 0.5) longstep *= 1.02;
    if(longstep > 1) longstep = 1;
    if(tx < 0.5) longstep *= 0.98;

    tx = 0;
    accepted = 0;
    noaccepted = 0;
}
if( (t>teq) && (t%(20*Npart)==0) )
{
    count ++;
    sprintf(auxname,"saida/saida_%li.xyz", count);
    aux = fopen (auxname,"w");
    for(i=1;i<=Npart;i++)
        fprintf(aux,"%f\t_%f\t_%f\n", x[i],y[i],z[i]);
    fclose(aux);
}
t++;
} while(count < num_samples);
}

```

### Rotina para o cálculo da energia

```

double Energ_clmb(int partic, int N,double carga[N], double x[N],
                 double y[N], double z[N])
{
    int i,j;

```

```
double Rij_sq = 0.0;
long double energia;

//se a partcula escolhida a "zero", ento se calcula
a energia total do sistema

energia=0;
if(partic != 0) //energia de 1 partcula com o resto
{
    for (i=0;i<N;i++)
    { if( i==partic) continue;
        Rij_sq = (x[i]-x[partic])*(x[i]-x[partic]) +
        (y[i]-y[partic])*(y[i]-y[partic]) +
        (z[i]-z[partic])*(z[i]-z[partic]);
        //dist entre as partculas ao quadrado
        energia += carga[i]*carga[partic]/sqrt(Rij_sq);
    }
}
if(partic == 0) // energia total
{ for (i=0;i<N;i++)
    { for(j=i+1;j<N;j++)
        {
            Rij_sq = (x[i]-x[j])*(x[i]-x[j]) +
            (y[i]-y[j])*(y[i]-y[j]) +
            (z[i]-z[j])*(z[i]-z[j]);
            //dist entre as part ao quadrado
            energia += carga[i]*carga[j]/sqrt(Rij_sq);
        }
    }
}
return energia;
}
```

### Função que calcula a sobreposição das partículas

```
int over(int mov,int N, double x[N], double y[N],double z[N],
        double raio[N],double Rcell)
{ // N o nmero TOTAL de partculas
    int j;
    double dist, Rsize,Rcs;
    bool cklap;

    dist=sqrt(x[mov]*x[mov]+y[mov]*y[mov]+z[mov]*z[mov]);
    cklap = true;
    cklap = ((dist<raio[0]+raio[mov]) ||
            (dist>(Rcell-raio[mov]))) ? true:false;

    if(cklap==false)
        for(j=1;j<N;j++)
        { if(j==mov) continue;

            Rsize = raio[j] + raio[mov];
            Rcs = sqrt( (x[mov]-x[j])*(x[mov]-x[j]) +
                       (y[mov]-y[j])*(y[mov]-y[j]) +
                       (z[mov]-z[j])*(z[mov]-z[j]) );
            if (Rcs<Rsize)
            {
                cklap = true;
                break;
            }
        }
    return cklap ? 1:0;
}
```