

Introdução

O presente trabalho apresenta um estudo sobre suspensões coloidais. Tendo uma íntima conexão com a nanotecnologia, os colóides são muito usados no campo da biotecnologia e até medicina, servindo, por exemplo, como transportadores de drogas no corpo humano. A equação de Poisson-Boltzmann (PB) descreve corretamente a distribuição de íons em uma suspensão coloidal, porém restringida a íons monovalentes e de raios $r_c < 3\text{Å}$. O intuito do trabalho é comparar as distribuições de densidade a partir da teoria de PB e de simulações usando o método de Monte Carlo (MC), pelo algoritmo de Metropolis. Todos os programas usados são de autoria própria. Ao fim, propõe-se uma nova teoria para descrever de forma satisfatória os resultados obtidos nas simulações, para os casos em que $r_c > 3\text{Å}$, com íons monovalentes.

Teoria

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

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

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

desenvolvemos a teoria, 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 [1]. A figura 1 retrata o sistema estudado: Além dos contra-íons referentes ao colóide, ainda há os íons originados da concentração de sal no sistema, representados pelo parâmetro ρ_{sal} .

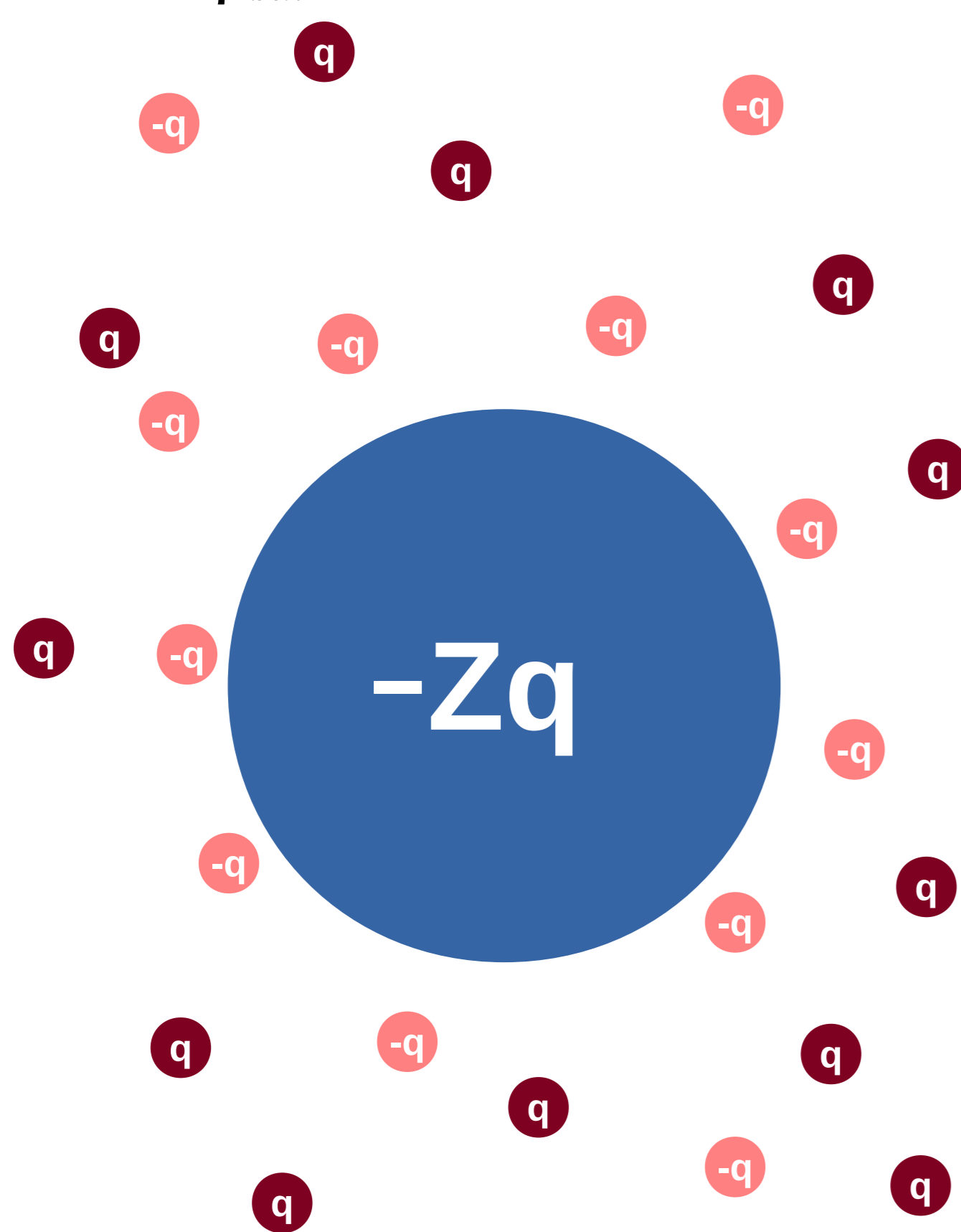


Figura 1: Ilustração da suspensão coloidal. No centro da cela, com raio $a = 50\text{Å}$, há o colóide de carga $-Zq$, cercado por seus contra-íons e co-íons, de raios r_c e com módulos de cargas igual a q . Todas as partículas estão limitadas pela cela de Wigner-Seitz de raio R . O solvente em que estão imersos é considerado um meio sem estrutura, de constante dielétrica ϵ .

Utilizando o método de MC, por meio do algoritmo de Metropolis [2], rodamos as simulações, com o objetivo de gerar histogramas e perfis de densidade das partículas, estes seguindo o molde da figura 2. As únicas condições em comum em todas as simulações, foram o raio do colóide $a = 50\text{Å}$ e a monovalência dos íons.

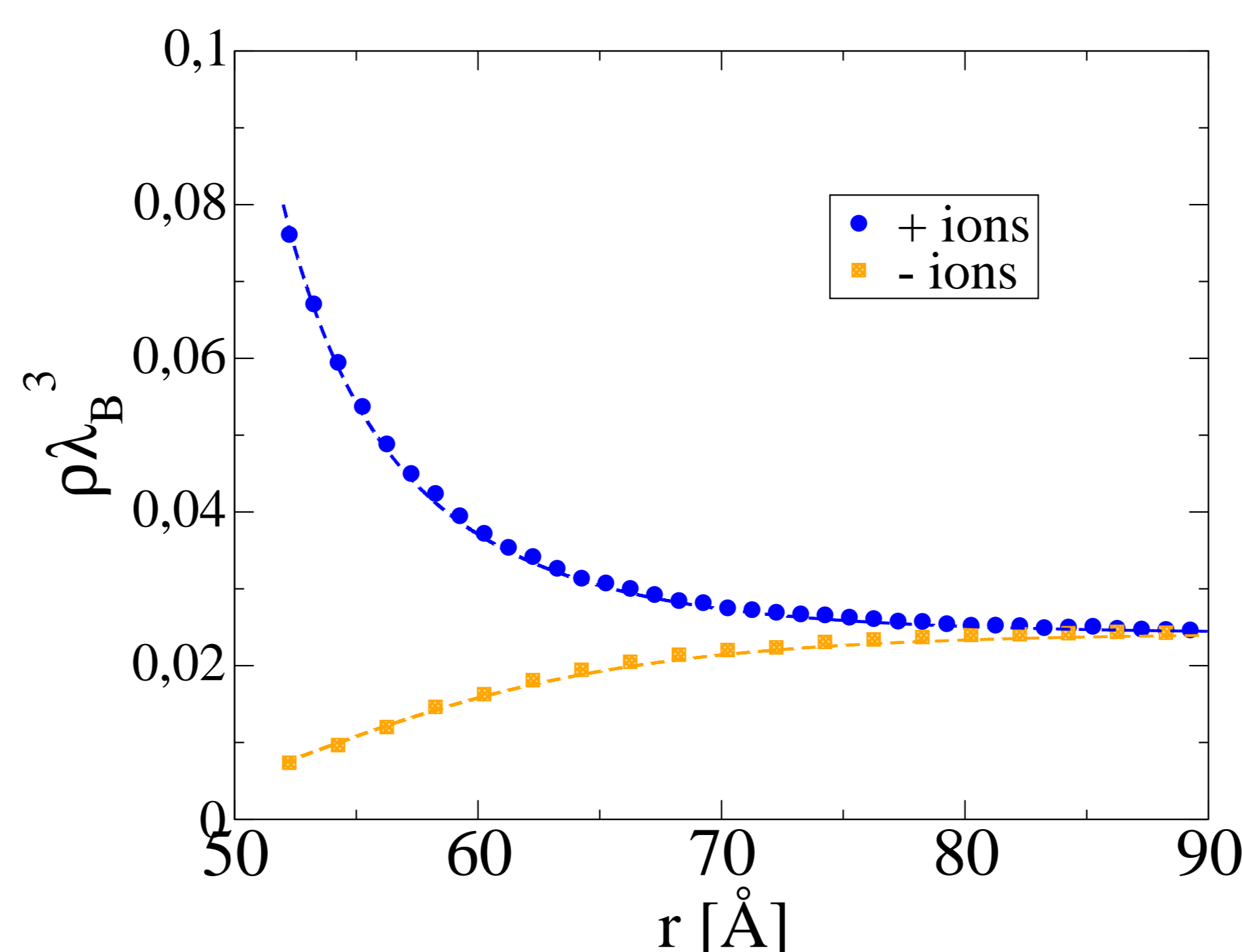


Figura 2: Perfil de densidade para os contra-íons e co-íons, para um colóide de carga $-60q$, $\rho_{sal} = 100mM$, cela de raio $R = 150\text{Å}$ e $r_c = 2\text{Å}$. Os pontos correspondem à simulação e a linhas tracejadas, à teoria. No eixo "y" temos a densidade multiplicada pelo comprimento de Bjerrum ($\lambda_B = q^2/k_B T \epsilon = 7,2\text{Å}$) ao cubo, e no eixo "x" a distância r das partículas até o centro da cela.

Análises e Resultados

Uma primeira comparação dos perfis de densidade, resultantes da resolução da equação de PB e da simulação, é vista na figura 2. Os parâmetros especificados na legenda - são tais em que se sabe da validade da teoria; por conseguinte observamos a eficácia do método de simulação.

Na figura 3 observa-se a falha da teoria para o caso em que $r_c = 5\text{Å}$. Busca-se, então, uma nova teoria. Assim, considerando que a carga dos íons é diferente devido ao seu raio efetivo [3], multiplicamos o termo da carga na teoria descrita anteriormente por uma função $\theta(r)$, dada por:

$$\theta(r) = \frac{\exp[\kappa(r)2r_c]}{1 + \kappa(r)2r_c} \quad (4)$$

onde $\kappa(r) = \sqrt{\rho_+(r) + \rho_-(r)}$, apresenta uma relação com as densidades de partículas positivas e negativas, $\rho_+(r)$ e $\rho_-(r)$, respectivamente. Aplicando a modificação na equação (3), obtemos:

$$\rho(r) = \sum_i A_i \exp[-q_i\theta(r)\beta\phi(r)]. \quad (5)$$

Esse ajuste dá à nova teoria um caráter mais real, visto que agora consideramos a carga efetiva dos íons. Os bons resultados, podem ser vistos nas figuras 3, 4 e 5, para diferentes concentrações de sal.

Conclusão

Como pôde-se ver, a teoria modificada descreve muito melhor a distribuição de contra-íons. O próximo passo do trabalho é o de testar, para diferentes parâmetros, a nova teoria, averiguando sua precisão e, se necessário, otimiza-la, para além, publicar os resultados em um artigo já em desenvolvimento.

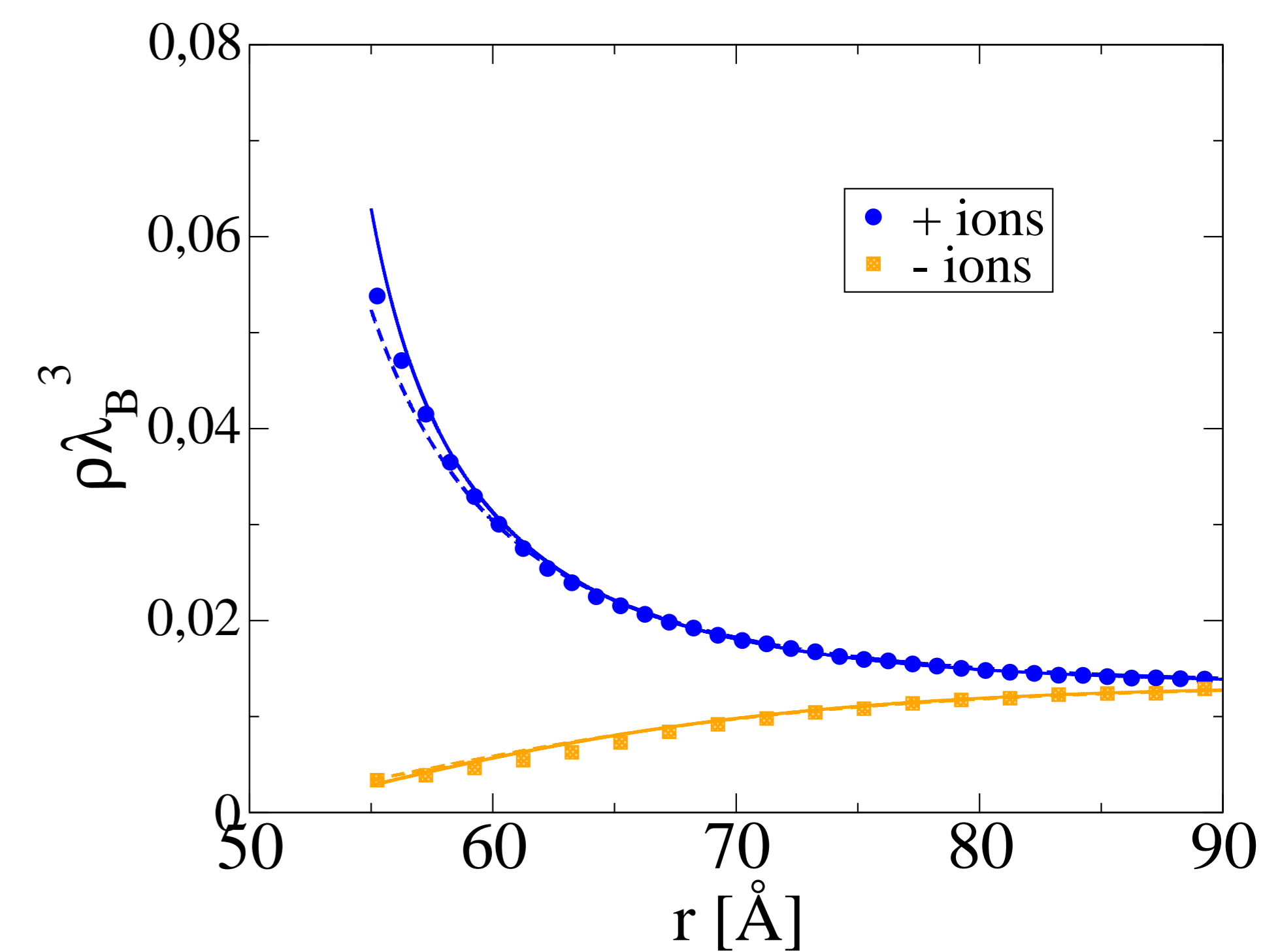


Figura 3: O mesmo que para figura 2, porém com $\rho_{sal} = 50mM$, e $r_c = 5\text{Å}$. A linha contínua representa a teoria de PB modificada, enquanto que a linha tracejada representa a teoria de PB sem modificação.

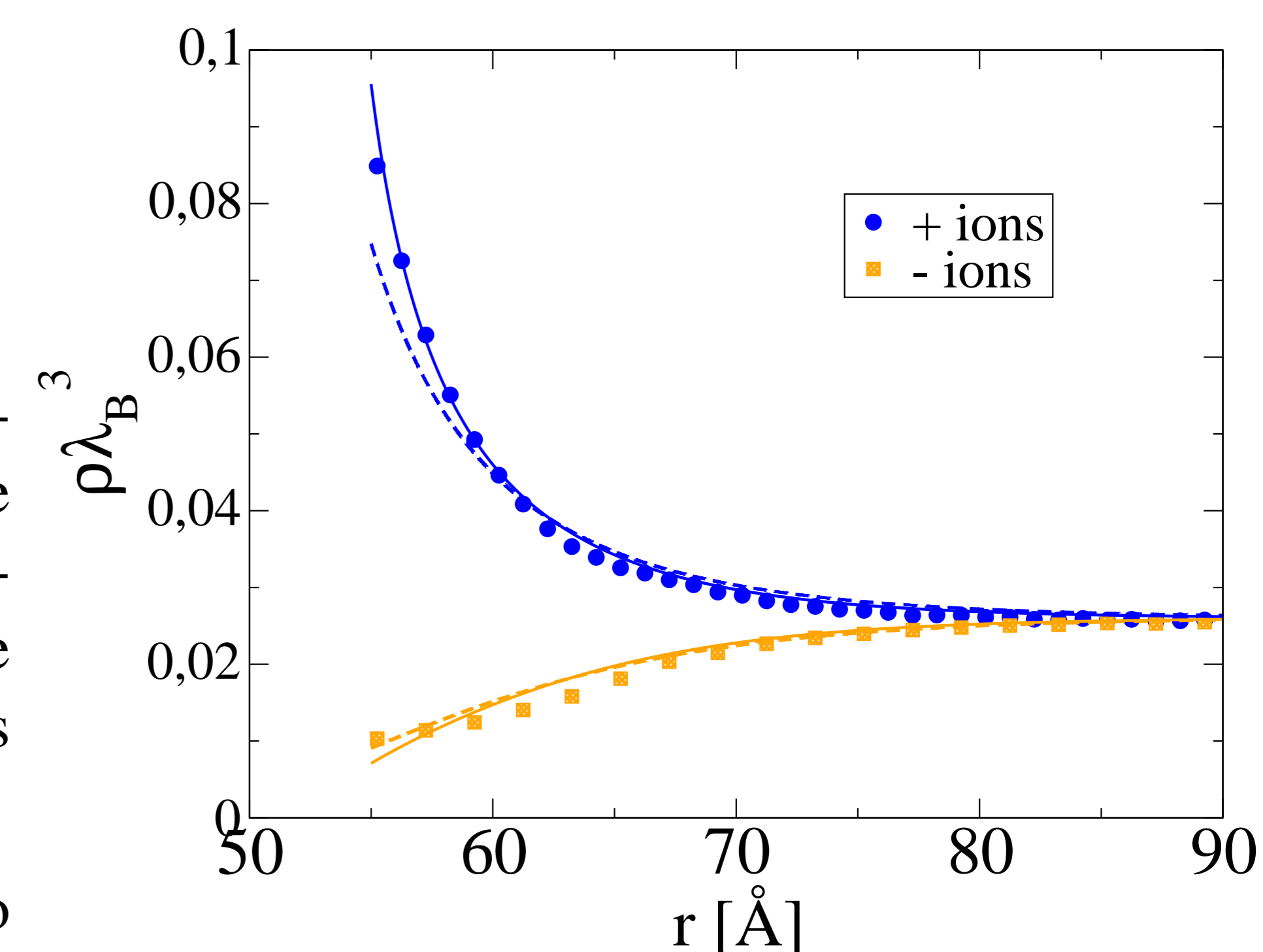


Figura 4: O mesmo que para figura 3, mas com $\rho_{sal} = 100mM$.

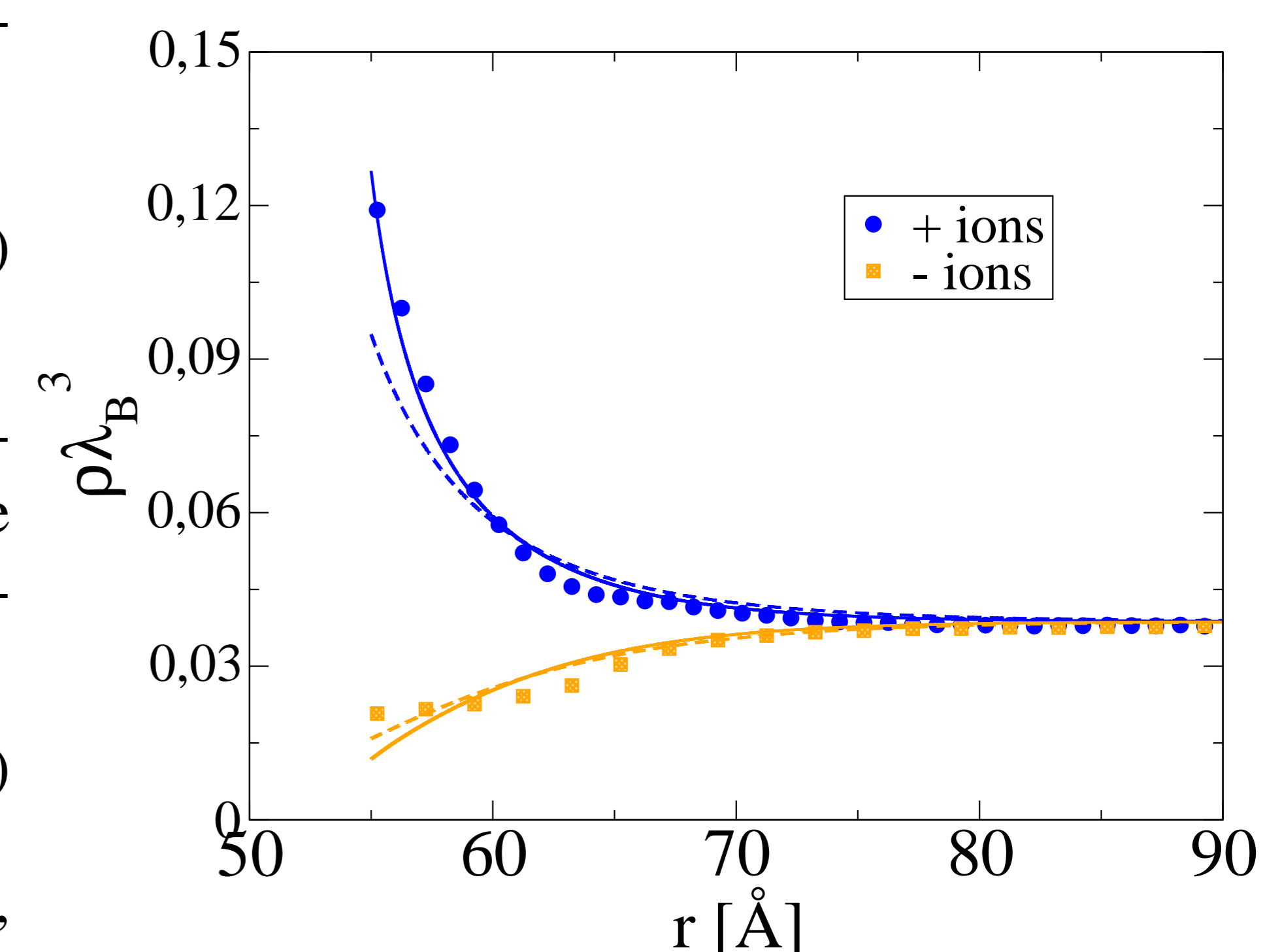


Figura 5: O mesmo que para figura 3, mas com $\rho_{sal} = 150mM$.

Referências

- [1] A. P. dos Santos, A. Diehl, and Y. Levin, *J. Chem. Phys.* **130**, 124110 (2009).
- [2] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids* (Oxford University Press, Oxford, New York, (1987).
- [3] Y. Levin, *Rep. Prog. Phys.* **65**, 1577 (2002).