



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



UNIVERSITEIT ANTWERPEN  
FACULTEIT WETENSCHAPPEN  
DEPARTEMENT FYSICA

**Jorge Luiz Bezerra de Araújo**

Auto-organização de partículas patchy carregadas

---

Self-assembly of charged patchy particle

---

Zelf-organisatie van geladen fragmentarische deeltjes

Fortaleza  
2018

**Jorge Luiz Bezerra de Araújo**

Auto-organização de partículas patchy carregadas

---

Self-assembly of charged patchy particle

---

Zelf-organisatie van geladen fragmentarische deeltjes

Tese apresentada ao Curso de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira

Co-orientadore:

Prof. Dr. François M. Peeters

DOUTORADO EM FÍSICA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza - CE

15 de março de 2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Universidade Federal do Ceará

Biblioteca do Curso de Física

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a)  
autor(a)

---

A689a Araújo, Jorge Luiz Bezerra de

Auto-organização de partículas patchy carregadas/ Jorge Luiz Bezerra de Araújo. - Fortaleza, 2018.

130 f.:il. color.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2018.

Orientação: Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira.

Coorientação: Prof. Dr. François Maria Leopold Peeters.

1. Coloides. 2. Sistemas de baixa dimensionalidade. 3. Diagrama de Fases. 4. Dinâmica Molecular. 5. Partículas patchy. I. Título

CDD 530

---

Jorge Luiz Bezerra de Araújo

Auto-organização de partículas patchy carregadas

---

Self-assembly of charged patchy particle

---

Zelf-organisatie van geladen fragmentarische deeltjes

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada em: 15/03/2018.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira (Orientador)  
Departamento de Física - Universidade Federal do Ceará

---

Prof. François Maria Leopold Peeters (Co - orientador)  
Physics Department - University of Antwerp

---

Dr. Diego Rabelo da Costa  
Hunan University - University of Minnesota

---

Prof. Dr. Ascânio Dias Araújo  
Departamento de Física - Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Dr. Luciano Rodrigues da Silva  
Departamento de Física Teórica e Experimental - Universidade Federal do Rio Grande do Norte

---

Prof. Dr. Antônio Carlos Alonge Ramos  
Departamento de Física - Universidade Federal do Cariri

*Para meu filho,  
minha esposa,  
meus pais  
e amigos.*



## Agradecimentos

Primeiramente, eu agradeço a Deus e a minha família, em especial meus pais *Luiz Araújo* e *Geralda Bezerra*, e meus irmãos *Luiz Fernando*, *Renata Mikaelle* e *Gessiele Bezerra*. Eu expresso o meu sincero agradecimento a tudo que eles fizeram por mim, dando a oportunidade de estudar, além do suporte e ajuda durante toda a minha vida. Eu agradeço também a minha esposa *Maria Solange* e meu filho *Luiz Guilherme* por seu contínuo amor, apoio e encorajamento.

Eu gostaria de agradecer ao Prof. *Wandemberg Paiva* por seu suporte, orientação, encorajamento contínuo durante meu estudo de doutorado e por me dar a grande oportunidade de fazer parte de seu grupo.

Gostaria de agradecer aos meus colaboradores *Felipe Munarim* e *Gil de Aquino* por sua orientação e apoio durante a minha permanência no UFC, e também aos meus colegas no grupo CMT por sua amizade e o bom tempo que tivemos juntos.

Agradeço aos outros membros do banca de avaliação pelo tempo gasto na revisão deste trabalho, bem como pelos seus comentários muito importantes, correções e sugestões que fizeram possível melhorar a qualidade da versão final desta tese.

Em vista dos meus conhecimentos acadêmicos, agradeço as discussões e o intercâmbio de pontos de vista a todos os professores do Departamento de Física do UFC que contribuindo diretamente para o progresso científico.

Certamente, os méritos da minha formação acadêmica também são devidos aos meus amigos, porque sem o apoio deles não teria obtido, em particular: *Jorge Luiz - Capuan*, *Diego Rabelo*, *Levi Leite*, *Davi Dantas*, *Davi Figueredo*, *Ewerton*, *Diego Lucena*, *Leandro Jader*, *André Borba*, *Danilo Borges*, *Rilder de Sousa*, *Thiago de Melo*, *Vagner Bessa*, *Sofia*, *Diego Frota*, (...).

Gostaria de agradecer a todas as agências que me deram apoio financeiro para a realização dos meus projetos e também por apresentá-los em conferências: FUNCAP, CAPES, o programa Ciência sem fronteiras e o CNPq (Projeto 400748 / 2013-4) e pelo projeto bilateral conjunto do CNPq-FWO e da *Flemish Science Foundation* (FWO-VI).

Finalmente, agradeço a todos aqueles que me ajudaram direta ou indiretamente, pela

preparação e conclusão deste trabalho.

*"Imaginação é mais importante que a ciência,  
pois a ciência é limitada, enquanto a imaginação  
abrange todo o mundo"*

*Albert Einstein*

## Resumo

O atual estágio de desenvolvimento de técnicas experimentais permite a síntese de partículas coloidais complexas, cuja superfície pode ser precisamente “decorada” com propriedades físicas e/ou químicas diferentes (sítios ativos). Tais coloides são usualmente definidos como partículas *patchy*. Como resultado da modificação de partes da superfície de tais partículas, a interação entre as mesmas é geralmente caracterizada por um potencial anisotrópico. Estudar e compreender o processo de auto-organização desse sistema particular é de grande interesse tanto do ponto de vista científico como tecnológico, devido sua utilização em materiais funcionais. Nessa tese, estuda-se o comportamento de um sistema bidimensional de partículas *patchy* carregadas, nas quais a superfície é decorada pontualmente com uma carga de sinal contrário àquela localizada no centro da partícula. Assim sendo, cada partícula *patchy* possui uma carga líquida  $C$ , que é resultado da diferença entre as cargas pontuais na superfície (sítios ativos) e aquela no centro da partícula *patchy*. Utilizando-se a técnica de simulação computacional de Dinâmica Molecular, estuda-se o processo de auto-organização de partículas *patchy* em função da densidade, carga líquida, número de sítios ativos, além do alcance da interação de pares. Estruturas para diferentes números de sítios ativos e diferentes valores de carga líquida também são apresentados a fim de mostrar a influência desses parâmetros na configuração do sistema. Estruturas cristalinas feitas por monômeros e de aglomerados de diversas formas são observadas com a dependência dos parâmetros de interação. Em geral, observa-se que para altos valores da carga líquida (positiva ou negativa) e/ou número de sítios ativos, o potencial repulsivo prevalece fazendo com que o sistema se estabilize em uma configuração cristalina. Interessante é que devido ao potencial anisotrópico, estruturas cristalinas não-triangulares são observadas, fato que não é possível no caso de sistemas bi-dimensionais com potencial repulsivo isotrópico. Por outro lado, no caso de partículas com baixo valor da carga líquida e/ou número de sítios ativos, o potencial de interação resultante é predominantemente atrativo, induzindo estruturas compostas de aglomerados na forma de anéis e linhas de partículas. Diagramas de fase estruturais são apresentados para diferentes combinações de carga líquida, alcance da interação de pares e número de sítios ativos para diversos valores de densidade do sistema. As estruturas auto-organizadas no caso em que há o confinamento de partículas *patchy* carregadas são apresentadas. Além disso, a possibilidade da assimetria na distribuição dos sítios ativos na superfície do coloides (partículas *patchy*) leva a uma polarização da partícula criando diferentes formas de ligação, que geram estruturas auto-organizadas diversas. A relação da assimetria da partícula com a percolação do sistema é estudada. Em todos os casos estudados, aglomerados lineares, aglomerados massivos e cristais de monômeros são observados para diferentes combinações de parâmetros do sistema, que podem inclusive, serem modificados experimentalmente.

# Abstract

The present stage of development of experimental techniques allows the synthesis of complex colloidal particles whose surface can be precisely "decorated" with different physical and / or chemical properties (active sites). Such colloids are usually defined as patchy particles as a result of the modification of parts of the surface of such particles, the interaction between them is generally characterized by an anisotropic potential. Studying and understanding the process of self-assembly of this particular system is of great interest both from a scientific and technological point of view, due to its use in functional materials. In this thesis, the behavior of a two-dimensional system of charged particles is studied, in which the surface is decorated punctually with a charge of sign opposite to that located in the center of the particle. Thus, each patchy particle has a net charge which is the result of the difference between the surface punctures (active sites) and that at the center of the patchy particle. Using the computational simulation technique of Molecular Dynamics, we study the process of self-assembly of patchy particles as a function of density, net charge, number of active sites, beyond the range of the pair interaction. Structures for different numbers of active sites and different net charge values are also presented in order to show the influence of these parameters in the system configuration. Crystalline structures made by monomers and agglomerates of various forms are observed depending on interaction parameters. In general, it is observed that for high values of net charge (positive or negative) and / or number of active sites, the repulsive potential prevails causing the system to stabilize in a crystalline configuration. Interestingly, due to the anisotropic potential, non-triangular crystalline structures are observed, a fact that is not possible in the case of two-dimensional systems with isotropic repulsive potential. On the other hand, in the case of particles with low net charge value and / or number of active sites, the resulting interaction potential is predominantly attractive, inducing structures composed of agglomerates in the form of rings and lines of particles. Structural phase diagrams are presented for different combinations of net charge, range of the interaction of pairs and number of active sites for several values of density of the system. The self-assembly structures in the case where there is confinement of charged patchy particles are presented. In addition, the possibility of asymmetry in the distribution of the active sites on the surface of the colloid (patchy particles) leads to a polarization of the particle creating different forms of bonding, which generate diverse self-assembly structures. The relation of the asymmetry of the particle with the percolation of the system is studied. In all cases studied, linear clusters, massive clusters and monomer crystals are observed for different combinations of system parameters, which can even be modified experimentally.

<b>List of Figures</b>	<b>14</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>22</b>
1.1 Sistema Coloidal . . . . .	22
1.2 Partícula <i>Patchy</i> . . . . .	24
1.3 <i>Inverse Patchy Colloid</i> - IPC . . . . .	29
<b>2 Termodinâmica de Sistemas Coloidais</b>	<b>34</b>
2.1 Formalismo Canônico . . . . .	37
2.2 Sistemas de partículas interagentes . . . . .	39
2.3 Transições de Fases . . . . .	49
2.3.1 Coexistência gás-líquido . . . . .	49
2.3.2 O estado gel . . . . .	54
2.3.3 Gel do não-equilíbrio . . . . .	57
2.3.4 Gel do equilíbrio . . . . .	57
2.3.5 Partículas <i>patchy</i> e o estado de gel do equilíbrio . . . . .	60
<b>3 Um novo modelo de IPCs</b>	<b>65</b>
3.1 Estudos anteriores . . . . .	65
3.2 Modelo . . . . .	66
3.3 Visão geral das ligações entre IPCs . . . . .	71
<b>4 Estrutura e percolação reentrante para sistemas de IPCs</b>	<b>76</b>
4.1 Motivação . . . . .	76
4.2 Diagrama de fases $-C \times \eta$ . . . . .	77
4.3 Percolação . . . . .	83
4.4 Estruturas formadas por aglomeração . . . . .	86
4.5 Alcance da interação . . . . .	91

	13
<b>5 IPCs com diferentes número de <i>patches</i></b>	<b>94</b>
5.1 Monômeros . . . . .	101
<b>6 Perspectivas</b>	<b>108</b>
6.1 IPC com irregular distribuição de carga na superfície . . . . .	109
6.2 Sistemas de IPCs confinadas em potencial parabólico . . . . .	110
<b>7 Conclusão</b>	<b>116</b>
<b>Apêndice A</b>	
<b>Dinâmica Molecular (DM)</b>	<b>119</b>
7.1 Descrição . . . . .	119
7.2 Algoritmo . . . . .	121
7.3 Condições Periódicas de Contorno . . . . .	122
<b>Bibliography</b>	<b>125</b>
<b>Index</b>	<b>129</b>

## Lista de Figuras

- 1.1 Modelos de partículas *patchy*. Classe: A- Cobertura superficial;B- Relação de aspecto; C- Modificação de fase;D- Quantização padrão; E-Bifurcação; F- Ordenamento químico; G- Gradiente de formas. H- Rugosidade [11]. . . . . 25
- 1.2 Fabricação de partículas Janus com a técnica GLAD onde partículas de poliestireno são usadas como substrato para a deposição de partículas de ouro. O ângulo de evaporação  $\Theta = 2^\circ$  para diferente ângulo de orientação do monocadeia. (a)  $\alpha = 0^\circ$ , (b)  $\alpha = 14^\circ$ , (c)  $\alpha = 28^\circ$ , (d)  $\alpha = 38^\circ$  [18]. . . . . 27
- 1.3 Imagens SEM de aglomerado coloidais onde  $N$  representa o número de *patches* das partículas de ETPTA [19]. . . . . 28
- 1.4 (a) Imagens de SEM de aglomerados dos colóides feitos pela técnica SP usando a partícula Mickey Mouse (MM). (b) Aglomeração de partícula MM para diferentes números de partículas. Para grandes aglomerados, as espirais de Bernal são observadas [20]. . . . . 29
- 1.5 (a) Esquema da preparação de partículas de colóides dipolares feitas por impressão por microcontacto de surfactante catiónico insolúvel em água (ODTAB) numa monocamada de partículas de látex de sulfato. No lado direito são mostradas partículas de látex de carboxilo (partícula semeada) de 2.5  $\mu\text{m}$  estampadas com filme ODTAB. Em (b) é representado a monocamada de partículas em um suporte de vidro antes da estampagem. (c) Amostras de partículas redispersada em solução a pH 10 sem estampagem com a película ODTAB. (d) Amostras de partículas redispersada em solução a pH 10 depois de serem estampadas com o filme ODTAB [26]. . . . . 31
- 1.6 (a) Procedimento esquemático para sintetizar IPCs (ver texto). (b) A formação de aglomerados relativo a IPCs com dois *patches* são observados em arranjos quadrados, pentagonais e hexagonais de partículas. Alguns deles são destacados, respectivamente, azul, amarelo e verde como guia para o olho. [27]. . . . . 33

2.1	Ilustração de um possível potencial de interação de pares entre partículas coloidais (curva cinza). Além disso é apresentado a comparação entre as energias cinéticas para os estados: sólido, líquido e gasoso. . . . .	39
2.2	Comportamento do potencial Leonard-Jonnes para $n=6$ , $n=12$ e $n=50$ . Eq. 2.19. . . . .	40
2.3	Comportamento do segundo coeficiente do virial do potencial SW em função da temperatura para diversos alcances. . . . .	47
2.4	Comportamento do segundo coeficiente do virial do potencial LJ em função da temperatura para diversos alcances. . . . .	47
2.5	Comparação do segundo coeficiente do virial para os potencial LJ ( $n=6$ ) e SW ( $\lambda = 2$ ) . . . . .	48
2.6	Isotérmicas de Van der Waals para diversas temperaturas. A pressão e o volume estão normalizados em termos de $p_c$ e $v_c$ , respectivamente. . . . .	51
2.7	Coexistência de fases gás-líquido e linha <i>spinodal</i> . Resultados relativos da Eq. 2.61 em termos dos valores críticos. Onde $\rho = \frac{1}{v}$ é a densidade do sistema. . . . .	53
2.8	Linhas de coexistência de fases para o potencial LJ para diversos valores de $n$ . Observa-se que a medida que o alcance do potencial é elevado, ou seja, menor valor de $n$ , a região de coexistência é favorecida. A temperatura e a densidade são normalizados em termos de $\frac{\epsilon}{k_b}$ e $\sigma^{-3}$ respectivamente. . . . .	54
2.9	Comportamento da fração de ligação com o tempo. Observa-se que, para um dado $\alpha$ , há uma região onde o sistema é representado por uma grande rede de partículas que ramifica-se produzindo assim um sistema percolado. Nesse caso, se as ligações forem irreversíveis, dizemos que o sistema torna-se um gel. A medida que a densidade é elevada, ou $\alpha \rightarrow 1$ o sistema torna-se um vidro. [35] . . . . .	56
2.10	Ilustração para se obter um possível estado de gel do não-equilíbrio gerado a partir de partículas com interações isotrópicas puramente atrativas e de curtíssimo alcance. Esse estado aprisionado dinamicamente é encontrado dentro da região de coexistência em densidades elevadas. . . . .	58
2.11	Comportamento do potencial de interação do tipo LY para os parâmetros $A = 10$ , $A = 15.5$ e $A = 20$ . Onde fixa-se os parâmetros $n = 50$ e $\kappa = 2$ . Representa-se também uma função $F(r)=0$ para comparação. Em todos os potencial $U(r = 10) \approx 0$ . . . . .	59
2.12	Ilustração para se obter um possível estado de gel do equilíbrio gerado a partir de partículas com interações isotrópicas e competitivas. Esse estado aprisionado dinamicamente é encontrado dentro de uma região formada por estruturas do equilíbrio providas inicialmente por aglomerados que podem ser rearranjados como estruturas tipo <i>Wigner – Glass</i> ou espirais de Bernal. . . . .	60

- 2.13 Configurações estruturais para  $A=20$ . (a)  $\eta = 0.431$ , (b)  $\eta = 0.479$ , (c)  $\eta = 0.486$ , (d)  $\eta = 0.494$ , (e)  $\eta = 0.502$  e (f)  $\eta = 0.510$ . As cores representam o tamanho do aglomerado. . . . . 61
- 2.14 Distribuição de tamanho de aglomerado  $n(s)$  para diversos valores de fração de ocupação com  $A = 20$ . Os gráficos foram transladados para que seja possível verificar o comportamentos dos dados. . . . . 62
- 2.15 Probabilidade de ligação ( $P(N_b)$ ) em função do número de vizinhos ( $N_b$ ) para  $A = 20$  para diversos valores de fração de ocupação. . . . . 62
- 2.16 Estruturas obtidas por interações de partículas *patchy* com *patches* atrativos de curto alcance. No topo são apresentado resultados para  $p=2$  e  $p=3$  (da esquerda para direita). Abaixo uma estrutura resultante de partículas com  $p=4$  *patches*. A fração de ocupação de todas estruturas é  $\eta \approx 0.55$ . As cores representam o tamanho do aglomerado. . . . . 63
- 2.17 Ilustração para se obter um possível estado de gel do equilíbrio gerado a partir de interações partículas *patchy*. Aqui, o número de *patches* desfavorece a região de coexistência de fases produzindo, em baixa temperatura, uma região de equilíbrio para densidades fora da região de coexistência que formam rede de partículas percoladas. A duvida está em saber qual seria o ponto de transição que diferenciaria este e o vidro em regimes de altas densidades, pois ambos possuem comportamentos semelhantes tanto dinâmicos, como estruturais. . . . . 64
- 3.1 Visão esquemática do modelo de IPC com  $p = 1, 2, 3, 4$  e  $5$  *patches* (a). A cruz azul refere-se a carga positiva no centro do coloide enquanto os pontos vermelhos são os *patches* negativos na superfície. As linhas tracejadas azuis são os eixos principais de cada partícula.  $\theta$  é o ângulo entre o eixo principal de dois IPCs. O ângulo  $\phi$  é o ângulo entre as linhas que conectam os centros de dois IPCs  $i$  e  $j$  com a partícula central  $k$  como o vértice, onde  $i$  e  $j$  são vizinhas de  $k$ . O ângulo  $\Omega$  é o ângulo entre a linha que liga os centros de dois IPCs  $k$  e  $j$  e o eixo  $X$  (b). Em (c), mostramos uma visão esquemática de alguns exemplos das distâncias calculadas para a interação entre partículas com dois *patches* ( $p = 2$ ) da Eq. 3.5. O rótulo  $k = 0$  representa o centro positivo enquanto os índices  $k \neq 0$  representam os pontos de carga negativa de cada partícula. Assim,  $r_{ij01}$  representa a distância entre o centro da partícula  $i$  e o primeiro *patch* de partícula  $j$ . . . 67
- 3.2 (a) Ilustração gráfica da contribuição radial do potencial Yukawa  $V(r) = \frac{Qe^{-\kappa r}}{r}$  com  $Q = 1$ . O potencial HD também é representado  $V(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$  com  $\sigma = 1$ ; (b) São apresentados comportamentos de diversos potenciais de Yukawa com  $\kappa = 1$  para vários valores de  $Q$ . . . . . 68

- 3.3 (a)-(c) Energia mínima de interação entre duas partículas como função da distância  $r$  para diferentes valores de carga líquida  $C$ , número de *patches*  $p$  e blindagem eletrônica  $\kappa$ , ou seja, energia minimizada em relação aos ângulos de orientação de partículas  $\theta$  e  $\Omega$  (veja Fig. 3.1). . . . . 70
- 3.4 Os tipos de ligações relativas a IPCs são mostrados em resumo dividido em dois grupos: *ClassI* e *ClassII*. Ligação  $D - likebond$  (*Dipolar like*) e  $ID - likebond$  (*Inverse dipolar like*) são normalmente encontrados para  $p = 1$ . Ligações  $T - likebond$  (no formato de um  $T$ ) e  $P - likebond$  (*Parallel like bond*) são tipicamente encontrados em  $p = 2$ . As ligações  $PTbond$  (*Parallel triangle bond*) e  $ITbond$  (*Inverse triangle bond*) são normalmente encontradas em  $p = 3$ . A ligação  $IS$  (*Inverse square bond*) e a ligação  $PS$  (*Parallel square bond*) são normalmente encontradas em  $p = 4$ . Para  $p = 5$  apenas a ligação  $PE$  (*Pentagonal bond*) é encontrado. Os símbolos próximos aos tipos de ligação representam as ligações em destaque encontrado nas respectivas estruturas (ver Fig. 3.5). . . . . 73
- 3.5 Diagrama de fases das estruturas encontradas para diferentes números de *patches*  $p$  para a fração de área  $\eta = 0.078$  e  $T/T_0 = 10^{-3}$ . De (a) a (e) são mostrados os resultados para  $p = 1$ ,  $p = 2$ ,  $p = 3$ ,  $p = 4$  e  $p = 5$ , respectivamente. As estruturas são nomeadas por: *ClusterLinear* (círculo preenchido), *MixedCluster* (triângulo-esquerda), *Chainslike* (círculo aberto) e *Monomers* (losângulo). . . . . 75
- 4.1 A energia potencial mínima de interação entre dois IPCs com  $p = 2$  para valores diferentes de carga líquida  $C$ , isto é, minimizado em relação aos ângulos de orientação das partículas  $\theta$  e  $\Omega$  (Fig. 3.1(b)). As linhas sólidas indica a presença de um mínimo global para  $r \leq r_{bond}$ . Linhas tracejadas indicam que a menor energia de interação é encontrada em  $r \rightarrow \infty$ . A linha vertical é desenhada em  $r = r_{bond} = 1.3\sigma$  . . . . . 78
- 4.2 Diagrama de fase estrutural com dependência da carga líquida ( $C$ ) de cada IPC e da fração de área ocupada no sistema ( $\eta$ ). Os símbolos representam diferentes estruturas: *Monomers* (monômeros - losângos), *Mixed Cluster* (mistura de aglomerados - triângulo-esquerda), *Linear Cluster* (aglomerados lineares - círculo aberto), *Ramified Linear Cluster* (aglomerados lineares ramificados - quadrado) e *Percolated* (aglomerados percolados - triângulo-up). Linhas sólidas são guias para os olhos separando as diferentes fases. . . . . 79

- 4.3 Configurações representativas observadas no diagrama de fase  $C$  *times*  $\eta$  para a fração de área ocupada  $\eta = 0.235$  e diversos valores de carga líquida (a)  $C = -1.0$ , (b)  $C = -0.5$ , (c)  $C = 0.0$ , (d)  $C = 0.5$ , (i)  $C = 1.0$ , (j)  $C = 1.5$ , (k)  $C = 3.0$  e (l)  $C = 4.0$ . Cores diferentes representam aglomerados de diferentes tamanhos. Os símbolos acima de cada figura referem-se à configuração no diagrama de fase da Fig. 4.2. De (e) - (h) e (m) - (p) são apresentadas as distribuições do ângulo de triplete  $\phi_{i,j}$  definido na Eq. 4.1 (ver Fig. 3.1(b)) para as estruturas (a)-(d) e (i)-(l), respectivamente. Em todos os casos,  $P(\phi_{i,j})$  é uma distribuição normalizada. 81
- 4.4 Distribuição do ângulo do triplete  $\phi_{i,j}$  definido na equação (4.1) (ver Fig. 3.4(a)) para diferentes valores de frações de área e carga líquida. (a)  $C = -1$  e (b)  $C = 4$ . Em ambos os casos,  $P(\phi_{i,j})$  é uma distribuição normalizada. 82
- 4.5 O tamanho médio do maior aglomerado  $S_{max}$  como função da fração de área para diferentes valores de carga líquida  $C$ . A linha sólida horizontal representa o limiar de percolação definido como  $S_{max}/N = 0.50$ . O gráfico adicionado em inserção mostra a carga líquida ( $C$ ) na qual a percolação ocorre em uma fração de área dada ( $\eta_c$ ). . . . . 84
- 4.6 A função de conexão de pares  $g_{conn}(r)$ : (a) para a carga líquida  $C = 3$  e a fração de área diferente  $\eta$ . A função de distribuição radial  $g(r)$  correspondente é apresentado em um gráfico como inserção. Em (b) para fração de área é fixa em  $\eta = 0.235$  e a carga líquida  $C$  é variada. . . . . 85
- 4.7 Distribuição do tamanho dos aglomerados  $n(s)$  para vários valores da fração da área  $\eta$  para a carga líquida (a)  $C = -0.5$  e (b)  $C = 2.5$ . Em cada painel, a linha contínua representa a função  $n(s) \sim s^{-2.05}$ . . . . . 86
- 4.8 Dependência do tamanho do raio de giração do aglomerado para várias valores frações de área e carga líquida (a)  $C = -0.5$  e (b)  $C = 2.5$ . A linha preto (linha contínua) corresponde a  $d_f = 1$ , enquanto a linha azul (linha tracejada) para  $d_f = 91/48$  na relação  $\langle R_g(s) \rangle \sim s^{1/d_f}$ . . . . . 87
- 4.9 Ângulo médio entre o eixo principal das partículas *patchy* ligadas ao vizinho para diferentes frações de área e carga líquida (a)  $C = -0.5$  e (b)  $C = 2.5$ . Em ambos os casos,  $P(\theta_{i,j})$  é uma distribuição normalizada. . . . . 88
- 4.10 Em (a) são apresentadas os comportamentos das dimensões fractais definida pela Eq. 4.3 para  $C = 3$  e  $C = -0.5$ . (b) Mapa de cores da dimensão Fractal para um cada conjunto de valores,  $C$  e  $\eta$ , onde a dimensão fractal é medida no aglomerado da configuração. . . . . 90

- 4.11 Diagrama de fase estrutural com dependencia do parâmetro de blindagem eletrônica ( $\kappa$ ) -versus carga líquida  $C$  para (a)  $\eta = 0.078$  e (b)  $\eta = 0.235$ . Os símbolos representam diferentes estruturas: *Monomers* (monômeros - losangos), *Mixed Cluster* (mistura de aglomerados - triângulo-esquerda), *Linear Cluster* (aglomerados lineares - circulo aberto) e *Percolated* (aglomerados percolados - triângulo-up). As linhas contínuas são um guia para os olhos que separam as diferentes fases. . . . . 92
- 5.1 Função de distribuição radial  $g(r)$  para  $\eta = 0.157$ ,  $C = 0$  e  $\kappa = 1$  fixados. Em (a), (b) e (c) são mostrados os comportamentos de  $g(r)$  para  $p = 1$ ,  $p = 2$  e  $p = 3$ , respectivamente. . . . . 95
- 5.2 Diagramas de fase para diferentes combinações de carga líquida  $C$ , fração de área  $\eta$  e número de *patches*  $p$ . Em todos os casos,  $\kappa = 1$  é fixado. (a), (b), (c), (d) e (e) (de cima para baixo) representam os resultados para  $\eta = 0.078$ ,  $\eta = 0.157$ ,  $\eta = 0.235$ ,  $\eta = 0.314$  e  $\eta = 0.392$ , respectivamente. As estruturas são nomeadas por: *Monomers* (monômeros - losangos), *Mixed Cluster* (mistura de aglomerados - triângulo-esquerda), *Linear Cluster* (aglomerados lineares - circulo aberto), *Chain like structure* (estruturas tipo cadeias - circulo fechado), *Ramified Linear Cluster* (aglomerados lineares ramificados - quadrado) e *Percolated* (aglomerados percolados - triângulo-up). . . . . 97
- 5.3 Configurações representativas observadas nos diagramas de fase para a fração de área  $\eta = 0.235$ ,  $C = 0$  e  $\kappa = 1$  para diferentes números de *patches* (a)  $p = 1$ , (b)  $p = 2$ , (c)  $p = 3$ , (d)  $p = 4$  e (e)  $p = 5$ . As figuras inseridas em destaques são as ampliações de parte das estruturas. . . . . 98
- 5.4 Configurações representativas observadas nos diagramas de fase para a fração de área  $\eta = 0.235$ ,  $C = 2$  e  $\kappa = 1$  para diferentes números de *patches* (a)  $p = 1$ , (b)  $p = 2$ , (c)  $p = 3$ , (d)  $p = 4$  e (e)  $p = 5$ . As figuras inseridas em destaques são as ampliações de parte das estruturas. . . . . 98
- 5.5 Função de conexão de pares  $g_{conn}(r)$  para a fração de área  $\eta = 0.235$  e o número diferente de *path*  $p$ . Os resultados são apresentados para diversos valores de carga líquida: (a)  $C = 0$  e (b)  $C = 2$ . . . . . 99
- 5.6 Distribuição do ângulo do tripleto  $\phi_{ij}$  definido na Eq. 4.1 (veja a Fig. 3.1(b)) para  $\eta = 0.235$  e  $\kappa = 1$  fixados. Diferentes comportamentos são mostrados para  $p = 1$ ,  $p = 2$  e  $p = 3$  com (a)  $C = 0$  e (b)  $C = 2$ . Em ambos os casos  $P(\phi_{ij})$  é uma distribuição normalizada. . . . . 100
- 5.7 Ângulo médio entre o eixo principal das partículas *patchy* ligadas para a fração da área  $\eta = 0.235$  e  $\kappa = 1$  fixado para o número diferente de *patches*  $p$ : (a)  $p = 1$ , (b)  $p = 2$  e (c)  $p = 3$ . Em ambos os casos  $P(\theta_{ij})$  é uma distribuição normalizada. . . . . 102

5.8	Configurações representativas observadas nos diagramas de fase para a fração de área $\eta = 0.392$ e $\kappa = 1$ fixados: (a) $p = 4$ e $C = 0.5$ ; (b) $p = 4$ e $C = 1$ ; (a) $p = 5$ e $C = 1$ . . . . .	103
5.9	(a) Diagrama de fases para estruturas de feitas por monômeros ( <i>Monomers</i> ). Os parâmetros $C = -1$ e $\kappa = 1$ são fixados. As estruturas são denominadas por: <i>Fluid</i> (Fluido - círculo semi preenchido), <i>Square Lattice</i> (rede quadrada - quadrado preenchido) e <i>Hexagonal Lattice</i> (rede hexagonal - estrela). (b) Número de Coordenação $N_b$ como função de fração de área por valor diferente de $p$ . (c) Posição do primeiro pico $R_1$ da função de distribuição radial $g(r)$ como função da fração de área para o valor diferente de $p$ . . . . .	105
5.10	Distribuição do ângulo do tripleto $\phi_{ij}$ definido em Fig. 3.1(b) para $\eta = 0.392$ , $C = -1$ e $\kappa = 1$ fixados. Diferentes comportamentos são mostrados para diferentes números de <i>patches</i> $p$ . . . . .	106
5.11	Estrutura obtidas para $C = -1$ e $\kappa = 1$ fixados para diversos valores de $p$ . Os resultados diferente da fração de área escolhida. As configurações (a)-(e), (f)-(j) e (k)-(o) representam as estruturas obtidas para $\eta = 0.078$ , $\eta = 0.235$ e $0.392$ , respectivamente. . . . .	107
6.1	(a) Ilustração de um IPC com dois <i>patches</i> . O ângulo $\theta$ em destaque representa o ângulo de assimetria onde $\theta \in [0 : \pi]$ . Ampliações das estruturas obtidas para $\eta = 0.235$ , $C = 0$ e $\kappa = 2$ para diversos sistemas de IPCs assimétricas com (b) $\theta = 15^\circ$ , (c) $\theta = 60^\circ$ , (d) $\theta = 90^\circ$ e (e) $\theta = 165^\circ$ . (f) Diagrama de fases de percolação para sistemas de IPCs com dependência na blindagem da interação $\kappa$ para fração de área fixa $\eta = 0.235$ em função do ângulo $\theta$ de assimetria. (g) Diagrama de fases de percolação para sistemas de IPCs com dependência da fração de área com $\kappa = 2$ e $\eta = 0.235$ fixados em função do ângulo $\theta$ de assimetria. Em ambos diagramas, círculos abertos representam estruturas não percoladas enquanto círculos preenchidos representam estruturas percoladas. . . . .	111
6.2	Estruturas observadas para $C = 3$ e $\kappa = 1$ para sistemas de partículas IPCs confinadas definidas como: 1 <i>chain</i> (a), 2 <i>chains</i> (b), 3 <i>chains</i> (c), <i>cluster</i> (d) e <i>Quase 1D</i> (e). . . . .	114
6.3	(a) Diagrama de fases $\omega$ versus $d$ (densidade linear) para $C = 3$ e $\kappa = 1$ fixados. (b) Desvio padrão da posição das partículas ao longo do eixo $Y$ para diversos valores de densidade linear $d$ e $\omega$ . (c) Distribuição angular da orientação entre partículas em relação ao eixo horizontal $X$ para diversos valores de densidade linear $d$ e $\omega$ . (d) Distribuição de partículas ao longo do eixo $Y$ para diversos valores de densidade linear $d$ e $\omega$ . . . . .	115
7.1	Fluxograma do algoritmo de Dinâmica Molecular (DM) . . . . .	122

7.2 Ilustração das "condições periódicas de contorno" / "convensão de mínima  
imagem". . . . . 123

## 1.1 Sistema Coloidal

A auto-organização espontânea de sistemas de baixas dimensionalidades são amplamente estudadas devido ao seu comportamento estrutural na sua devida escala. Tais estudos são responsáveis pelo avanço no desenvolvimento tecnológico de fabricação de dispositivos cada vez menores e com um alto poder de processamento. A observação e a caracterização do estado de tais sistemas é de grande interesse tanto do ponto de vista experimental como teórico fazendo assim que tais estudos tenham grande aplicação em áreas como biotecnologia, medicina, eletrônica, biologia molecular, etc. Uma das classes bastante estudada em sistema de baixa dimensionalidade são aqueles compostos de partículas coloidais. Tais sistemas começaram a serem fabricados por volta de 1860, quando o químico escocês Thomas Graham observou importantes detalhes ligados à dissolução de certas substâncias em água. Nesse estudo Graham verificou que substâncias como cola, gelatina, amido, albumina do ovo, entre outros, diferenciam-se pelos seguintes aspectos[1]:

- difundem-se na água muito mais lentamente que, por exemplo, o sal e o açúcar;
- quando em solução aquosa, praticamente não atravessam certas membranas porosas;
- apresentam tendência a se cristalizar em determinados estados com diferentes temperaturas, densidades, etc.

Em geral, um sistema coloidal é composto por partículas coloidais, chamadas de **dispersos**, os quais estão em um meio de dispersão, chamado de **dispersante**. Coloides são pequenos o suficiente para que a energia térmica possa impulsionar sua dinâmica e assegurar o equilíbrio com o fluido dispersante. Eles também são grandes o suficiente para que suas posições e movimentos possam ser medidos precisamente usando métodos ópticos com dispersão de luz e microscopia de fluorescência confocal de varredura a laser. Sendo assim, o principal critério para se caracterizar um sistema coloidal baseia-se no tamanho das partículas dispersas no solvente. Assim, dizemos que um sistema coloidal é uma dispersão quando as partículas possuem um tamanho médio entre 1 e 1000 nanômetros (nm). Com

essa dimensão, as partículas coloidais normalmente possuem massas, aproximadamente, em torno de 10.000 e 100.000 unidades de massas atômicas. Essas suspensões coloidais são poderosos sistemas que podem ser modelos para o estudo de outros fenômenos em física da matéria condensada, em que o comportamento de fase coletivo das partículas sólidas imita a de outros sistemas condensados [2].

Suspensões coloidais são tecnologicamente muito importante, eles permitem que as partículas sólidas possam fluir como um fluido. Eles são usados em muitas aplicações diferentes desde a tintas de impressão até revestimentos para testes de diagnósticos médicos. Por exemplo, em tratamento de esgotos as partículas coloidais da terra ou da lama transportam cargas elétricas, por conseguinte, quando a água de esgoto é conduzida a passar através de placas mantidas a uma diferença de potencial elevado, tais coloides se aglomeram devido a eletroforese e dessa forma o material em suspensão pode ser removido.

Além disso, através do controle de suas propriedades é possível estimar as interações entre os coloides com precisão. A força devido ao potencial de interação pode ser variada desde fortemente repulsivo para fortemente atrativo, e que pode incluir tanto partes repulsivas e atrativas. Dessa forma, a gama do potencial interação pode ser variada desde distâncias de duas ordens de grandeza menor (ou maior) do que o diâmetro das própria partícula. Nesse contexto, o meio dispersante tem papel fundamental para o controle da termalização do sistema garantindo que as partículas possam equilibrar e provar todo o espaço de fase. É devido ao comportamento das fases que fazem com que sistemas coloidais sejam de grande interesse. Um exemplo particular na utilização deste é que podem modelar estruturas similares aos encontrados tradicionalmente em sólidos e moléculas de nível atômicas. A utilização de partículas esféricas de polimetilmetacrilato (PMMA), estabilizadas em ácido *polyhydroxystearic* (PHSA), são largamente utilizadas para modelar sistemas com forte repulsão entre as superfícies dos coloides, porém é possível modificar o solvente na intenção de manipular uma região atrativa que estende-se apenas alguns nanômetros da superfície da partícula. Dessa forma, modelos teóricos podem prever seu comportamento termodinâmico e com ajuda de técnicas de simulação computacional estender variações do modelo colaborando na observação das características de tais sistemas [3].

A caracterização de sistemas coloidais é abordada considerando as forças intermoleculares entre as partículas e o potencial externo. Uma importante característica de sistema coloidais é a capacidade de se induzir diferentes tipos de interações entre as partículas. Existem várias formas de interações e intensidades ao qual cada parte pode ser controlada continuamente. Um exemplo é o potencial de Yukawa [4, 5] que possui como caso específico o potencial Colombiano. A aproximação de Yukawa reflete em resultados bastantes satisfatórios do ponto de vista experimental. Potenciais de interação teóricos também são estudados para tentar simular efeitos geométricos das partículas, como por exemplo, o potencial tipo *esfera dura*. Tais potenciais serão comentados nos capítulos seguintes.

Um conjunto de partículas coloidais podem apresentar, em um dado estado de equilí-

brio, fases estruturais distintas. No regime clássico o estado de equilíbrio termodinâmico de um sistema de partículas é determinado analisando a importância da energia de interações entre os constituintes do sistema e a energia cinética do mesmo. No caso da interação Colombiana, o físico Wigner [6] mostrou teoricamente que elétrons podem cristalizar numa forma ordenada quando valores críticos de densidade e temperatura são atingidos (alta densidade e baixa temperatura). Definindo o parâmetro  $\Gamma = \frac{\langle V \rangle}{\langle K \rangle}$ , onde  $V$  é a energia de interação entre as partículas e  $K$  é a energia cinética, relacionada com a temperatura do sistema, Wigner previu que, em um sistema tridimensional, elétrons podem cristalizar em certas condições. Para  $\Gamma < 1$ , a energia cinética é maior que a potencial, dessa forma é verificado que o efeito da temperatura é muito superior a forças intermoleculares entre as partículas. Nessas condições o sistema é caracterizado por um gás de férmios. Quando  $1 < \Gamma < 100$ , os elétrons estão fracamente correlacionados e dessa forma o sistema comporta-se como um líquido. Para  $\Gamma > 100$  a energia potencial é tão intensa que o sistema se torna altamente correlacionado criando assim um padrão de rede cristalina. Sistema com esse tipo de partícula é facilmente estudado utilizando simulações em método Dinâmica Molecular (DM), Monte Carlo (MC) e a Teoria do Funcional da Densidade, em inglês *Density Functional Theory* (DFT) [7, 8, 9].

## 1.2 Partícula *Patchy*

Muitos esforços estão sendo desenvolvidos para a síntese e caracterização de partículas coloidais de diversas formas. A intenção é verificar as possíveis estruturas que esses sistemas podem formar. É notável que o tipo de potencial de interação irá modelar, junto com a temperatura, o estado físico de tais sistemas. Nesse contexto, partículas anisotrópicas podem formar diversas estruturas, fazendo com que ganhem um interesse maior o que podem incluir um melhor desenvolvimento em sínteses de partículas e na aplicação funcional da matéria. Nesse contexto, foi criada uma nova classe de partículas coloidais chamadas de partículas "*patchy*". Tal coloide possui essencialmente um potencial anisotrópico associado a cada partícula [10]. A forma do potencial de interação é uma consequência das modificações físicas e/ou químicas atribuídas as partículas. A complexidade no estudo de uma partícula *patchy* começa na variedade de interações que essas partículas podem apresentar. Segundo Glotzer [10], partícula *patchy* é definida apenas pelo fato de que a partícula possua uma interação anisotrópica. Mas tal definição agrega uma quantidade imensa de partículas como macromoléculas biológicas, vírus, proteínas globulares e dipolos. Dessa forma, esse texto irá se concentrar em apenas modelos de partículas *patchy* no formato esférico ao qual sua superfície possa ser modificada para produzir um potencial de interação anisotrópica.

A principal característica das partículas *patchy* é que as mesmas possuem hemisférios precisamente "decorados" com diferentes materiais e diversas funcionalidades, essa região

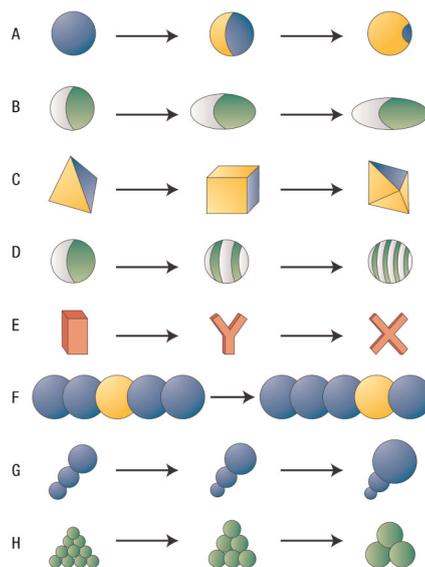


Figura 1.1: Modelos de partículas *patchy*. Classe: A- Cobertura superficial; B- Relação de aspecto; C- Modificação de fase; D- Quantização padrão; E- Bifurcação; F- Ordenamento químico; G- Gradiente de formas. H- Rugosidade [11].

em destaque é chamada de *patch*<sup>1</sup>. O potencial anisotrópico surgiu pelo fato em que há duas ou mais regiões distintas na superfície da partícula que podem possuir materiais diferentes com a combinação do tipo hidrofóbico/hidrofílico, metálico/polímero, carregado/descarregado, orgânico/inorgânico ou até mesmo uma combinação de várias dessas características. Na Fig. 1.1 estão representados algumas das classes de partículas *patchy*.

Há diversas técnicas para fabricação de partículas *patchy*. Entre elas destacam-se a técnica de Fluxo Fluido Capilar (FFC) e a Aglomeração Coloidal (AC). A técnica FFC possui um maior controle sobre a região ao qual se desejar modificar a partícula. O método de fabricação se dá pelo uso de microfluidos ao qual cada partícula é individualmente modificada nas regiões predeterminadas. Cada partícula é emulsionada em solução aquosa ao qual cada capilar envolve a partícula por uma dada região e uma dada substância. Ao final do processo se faz o uso de luz ultravioleta (UV) para polimerizar a partícula. Essa técnica é muito utilizada para criação uma subclasse de partículas *patchy* chamadas de Janus. Esse tipo de partícula é melhor representado na Fig. 1.1 na classe B. Numerosas aplicações de potenciais decorrem do fato de que as partículas de Janus têm duas faces distintas. Eles podem ser usados como *microprobes*<sup>2</sup> ou sensores. Isso ocorre porque a difusão translacional e rotacional pode revelar informações sobre o ambiente local. As duas faces podem responder de forma diferente aos estímulos externos. Como eles representam dois estados diferentes da partícula, uma coleção deles pode conter mui-

<sup>1</sup>OBS: A palavra *patchy* refere-se a partícula e não possui enquanto *patch* e *patches* referem-se aos sítios ativos na forma singular e plural, respectivamente.

<sup>2</sup>Microprobe é uma ferramenta analítica usada para determinar de forma não destrutiva a composição química de pequenos volumes de materiais sólidos.

tas informações e possivelmente ser usada como visor. Esta aplicação já foi alcançada na tecnologia de tinta eletrônica. A quebra de simetria pode permitir que as partículas passem por um transporte ativo, o que abre possibilidades para projetar micromotores. *Microprobes* para Microrreologia / Bioimagem e micromotores são algumas das aplicações de partículas Janus, além de poderem ser utilizadas como sólidos surfactantes [13]. Os cenários mais interessantes são quando tais partículas estão desacoplados, por exemplo, o transporte de coloides em uma superfície padronizada possui difusão que depende da forma que são criadas. Quando projetado com cuidado, as partículas de Janus suspensas em uma solução-combustível adequada movimentarão de forma autônoma como resultado da resposta anisotrópica de sua composição química relativa ao meio ambiente. Os micromotores sintéticos foram desenvolvidos com base em diferentes mecanismos, a maioria dos quais requer simetria diferenciada em cada partícula. Todos os mecanismos envolvem a criação de um gradiente ou campo local associado às próprias partículas para impulsionar seu movimento. Um mecanismo de propulsão semelhante pode ser conseguido por auto-termoforese quando uma partícula coloidal revestida com metal é colocada sob irradiação a laser. O hemisfério revestido com metal absorve e aquece mais do que a porção não revestida e o gradiente de temperatura local resultante propulsa esses coloides. A direção do movimento das partículas depende da quantidade de material que cobre a superfície da partícula, que pode mudar de sinal com diferentes meios de suspensão [14, 15].

Deposição de vapor químico, ou no inglês, *Chemical Vapor Deposition* (CVD), é uma técnica experimental que agrega o fato em que partículas podem ser evaporadas, separadas e recolocadas em um substrato. A técnica de deposição ângulo-visual, no inglês, *Glancing-Angle Deposition* (GLAD), se enquadra na categoria CVD. Na técnica GLAD partículas são montadas na forma de monocadeia. O vapor químico, ultrapassará, por gravidade, uma monocadeia, produzindo assim uma segunda cadeia de partículas nas regiões onde o vapor conseguiu ultrapassar, como se fosse uma sombra. A primeira e a segunda monocadeia utilizadas como substratos do vapor terão partes das suas superfícies modificadas pela presença da outra substância vinculada ao vapor. Tal método é bastante utilizado para fabricar partículas Janus em grande quantidade [16, 17]. Dois fatores geométricos são essenciais para o controle na preparação das partículas. *i*) o ângulo de evaporação ( $\Theta$ ) e o ângulo de orientação da monocadeia em relação a fonte de evaporação ( $\alpha$ ). A dificuldade da técnica é prever qual será a forma geométrica da região depositada. A forma dos *patches* são bem definidas, mas a técnica dificulta a elaboração de fabricação para uma dada partícula Janus específica que se deseja fabricar. Na Fig. 1.2 são exibidos imagens de escaneamento de varredura eletrônica, do inglês, *Scanning Electron Microscopy* (SEM), para múltiplos valores de  $\alpha$  das partículas Janus feitas com poliestireno com *patches* de ouro.

A polimerização semeada, do inglês, *Seeded Polymerization* (SP), é outra técnica bastante utilizada para criar partículas *patchy*. Primeiramente, construí-se um aglomerado

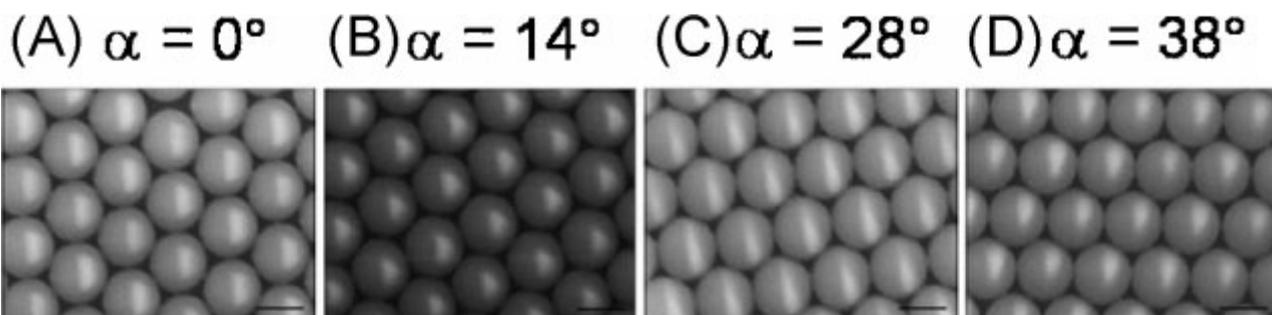


Figura 1.2: Fabricação de partículas Janus com a técnica GLAD onde partículas de poliestireno são usadas como substrato para a deposição de partículas de ouro. O ângulo de evaporação  $\Theta = 2^\circ$  para diferente ângulo de orientação do monocadeia. (a)  $\alpha = 0^\circ$ , (b)  $\alpha = 14^\circ$ , (c)  $\alpha = 28^\circ$ , (d)  $\alpha = 38^\circ$  [18].

via emulsão para uma dada mistura binária onde há microcoloides (partícula que receberá a semente) e outras nanopartículas (partículas sementes). As partículas são misturadas em aparelhos de alta rotação que fez com que nanopartículas sejam absorvidas por partículas maiores. Após a mistura homogenizar, começa-se o processo chamado de nucleação onde as partículas são espontaneamente estimuladas a criar ramificações na sua superfície devido ao tipo de surfactante inserido. Após um curto período de tempo, a estrutura é fixada por meio de irradiação ultravioleta fazendo com que tal ramificação (*patches*) sejam estabilizados na superfície da partícula como se fosse uma solda. Em particular, quando as nanopartículas são ligados a superfície do coloide, só movimento tangencial é permitido com um ângulo de contacto constante, que determina a posição da linha de contacto. Na Fig. 1.3 é mostrado exemplos de partículas *patchy* com diferentes número de *patches* construídos com resina foto-curavel de triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, do inglês, *ethoxylated trimethylolpropane triacrylate* (ETPTA). A forma e funcionalidade de tais partículas dependem da combinação do surfactante com o coloide que receberá a semente. Além disso, o tempo de nucleação e a intensidade da irradiação ultravioleta são os que a quantidade de *patches* para cada partícula [19].

Recentemente, uma partícula *patchy* feita pela técnica SP ganhou relevância em relação às estruturas formadas. Sua forma triangular foi estudada em experimentos e simulações computacionais que consistem em um lóbulo central e liso conectado a dois lóbulos ásperos com um ângulo de  $\approx 90^\circ$ , parecido com a forma de uma cabeça do "Mickey Mouse". Sua forma é devido a diferença no volume de sobreposição, que adicionado a um depletivante apropriado induz uma interação atrativa entre os lóbulos lisos dos coloides, assim, os dois lóbulos irregulares atuam como restrições estéticas criando a anisotropia na partícula. A geometria das partículas Mickey Mouse (MM) é uma primeira derivação geométrica de partículas *patchy* em forma de halteres. Em atrações suficientemente fortes, as estruturas semelhantes a tubos são encontradas com os lobos pegajosos no núcleo do tubo e os lobos não pegajosos apontando para fora do tudo limitando o crescimento

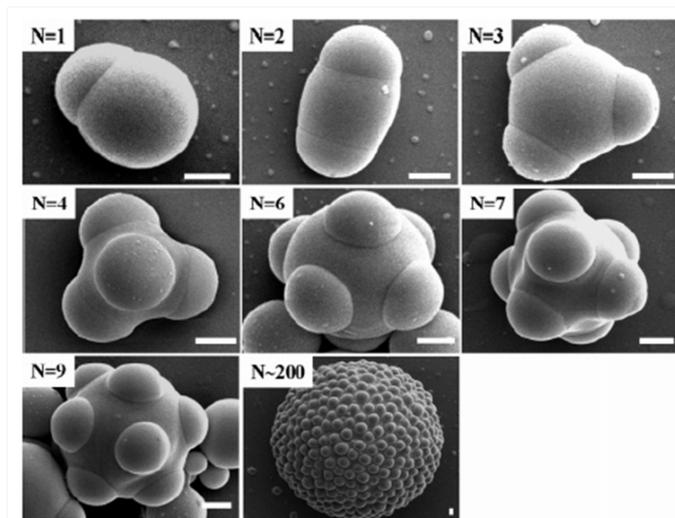


Figura 1.3: Imagens SEM de aglomerado coloidais onde  $N$  representa o número de *patches* das partículas de ETPTA [19].

em uma direção, fornecendo a estrutura com um diâmetro bem definido, mas com comprimento variável tanto em experimentos quanto em simulações [20]. Neste artigo, as partículas MM foram sintetizadas em três etapas. O passo inicial é uma polimerização em dispersão. Os dois passos subsequentes são processos de polimerização em emulsão semeados, utilizando o produto do passo anterior como sementes. No primeiro passo, as partículas esféricas de poliestireno linear foram sintetizadas, usando um iniciador livre de carga e polivinilpirrolidona (*polyvinylpyrrolidone*-PVP) como estabilizador estérico. No segundo passo, as partículas de poliestireno esféricas e reticuladas com uma superfície áspera foram formadas por inchaço das partículas semeadas (monômeros) feitas por polimerização. No terceiro passo, a dispersão de partículas ásperas foram inchadas novamente com o monômero, formando agora uma protrusão líquida na superfície das partículas de semeadas. Devido à presença desses  $n$ -monômeros semeados por dispersão, este passo não produz somente a forma halteres, mas também aglomerados de  $n$  partículas ásperas que compartilham uma única protrusão lisa. Após a polimerização, os grupos de diferentes tamanhos foram separados usando Centrifugação por Gradiente de Densidade, do inglês, *Density Gradient Centrifugation* (DGC), isolando-se os aglomerados de duas partículas ásperas com uma protrusão. Assim, para partícula *patchy* com forma definida, um grupo pode ser construído sintonizando a influência da estrutura final que a forma. Nesse caso, a introdução de um lóbulo adicional antiaderente mudou completamente a dimensionalidade das estruturas formadas, marcando novos passos importantes nas observações para a realização experimental de estruturas coloidais complexas auto-montadas. Em particular, partículas MM destacam-se com as formações de estruturais similares a espirais de Bernal como resultado direto da combinação de lobo liso, proporcionando uma atração seletiva de depleção de curto alcance e orelhas estéricas facilitando a direcionalidade através de uma

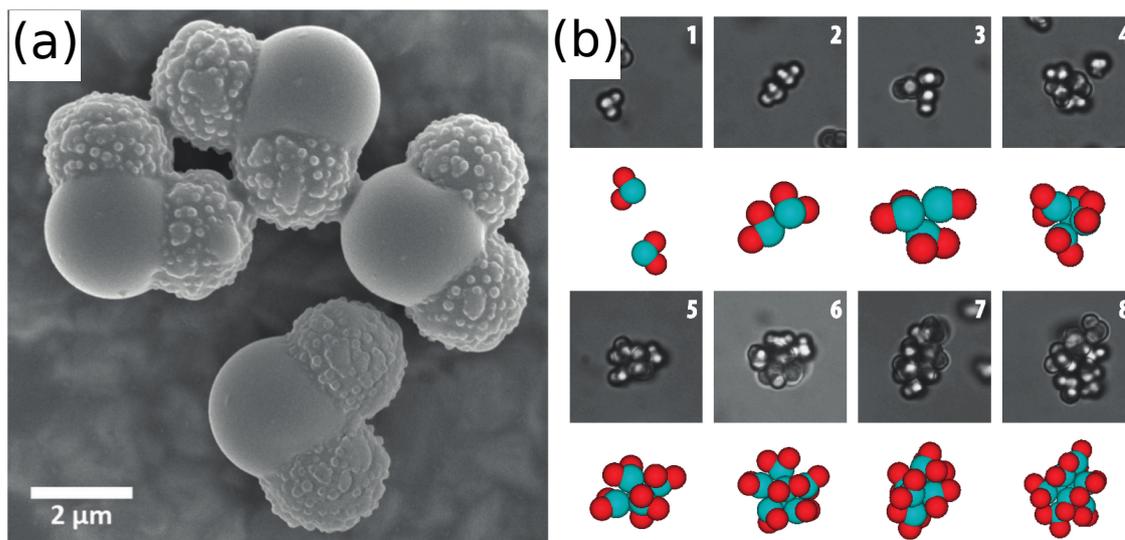


Figura 1.4: (a) Imagens de SEM de aglomerados dos coloides feitos pela técnica SP usando a partícula Mickey Mouse (MM). (b) Aglomeração de partícula MM para diferentes números de partículas. Para grandes aglomerados, as espirais de Bernal são observadas [20].

blindagem eficazmente de longa distância. Na Fig. 1.4(a) é mostrada a imagem SEM para um conjunto de partículas MM. Dependendo do tamanho do aglomerado, pode-se criar um grande agrupamento similar à espiral Bernal. O comportamento da aglomeração é mostrado na Fig. 1.4(b) para diferentes tamanhos de aglomerados.

### 1.3 *Inverse Patchy Colloid - IPC*

A escolha da técnica e dos materiais que as partículas *patchy* são formadas controlará suas interações. A quantidade de materiais dissolvidos e as características da sua superfície serão de fundamental importância para a regra de interação anisotrópica. Normalmente, a interação de *patch-patch* é atrativa devido ao alto valor de energia de ligação. Nos últimos anos, pesquisadores perceberam que seu tamanho também permite a construção de macro-partículas coloidais com interações anisotrópicas, fazendo com que elas se comportem de forma similar aos encontrados apenas em sistemas moleculares. A maioria dos experimentos envolvendo partículas *patchy* envolveram interações magnéticas ou atrações direcionais hidrofóbicas ou de depleção. No entanto, as interações de carga são abundantes na natureza e também podem ser dependentes da orientação, pois a carga superficial é muitas vezes heterogênea [21, 22]. Neste contexto, as partículas carregadas de forma heterogênea são chamadas *patchy* coloides inversos, do inglês, *inverse patchy colloids* (IPCs), para destacar o contraste de partículas com *patches* convencionais e mutuamente atraentes. O termo inverso é usado porque para IPCs os *patches* são mutuamente repul-

sivos. Um dos exemplos mais simples de partículas *patchy* com comportamento inverso são as esferas que possuem dois *patches* polares com uma interação mutuamente repulsiva (por exemplo, carregada positivamente) definida pelo ângulo sólido do *patche* e uma região equatorial com a mesma característica repulsiva (por exemplo, carregada negativamente), porém, entre as duas regiões, há uma interação atrativa devido a diferença no sinal da carga. Tais partículas demonstraram dar origem a comportamentos interessantes em simulações em sistemas periódicos, bem como em simulações de IPC sob confinamento [24, 25]. Todos os resultados sobre essas simulações serão mostrados em capítulos futuros. Dependendo dos parâmetros do sistema, observou-se a formação de estruturas semelhantes a géis desordenadas. Estas estruturas são caracterizadas por uma grande fração de arranjos locais, em forma de anel ou até por domínios cristalinos que representam os ramos de uma rede desordenada (designada por gel microcristalino). As propriedades dessas montagens foram mostradas, em alguns casos, de forma reversível, com parâmetros acessíveis experimentalmente, como o pH da solução e a carga do substrato. Apesar de tais perspectivas fascinantes, até agora foram poucos os experimentos com partículas *patchy* carregadas de maneira heterogênea, o que é explicado principalmente pela falta de sistemas experimentais coloidais adequados.

Um dos primeiros trabalhos experimentais demonstrando a possibilidade de fazer coloides que interagissem como unidades carregadas de forma heterogênea mostrou que com partículas Janus carregadas ou neutras, ou partículas *zwitterionic*, podem realmente atuar como dipolos de carga, formando estruturas similares a correntes lineares. Aqui, filmes finos de surfactantes iônicos insolúveis em água depositados em selos de polidimetilsiloxano (*polydimethylsiloxane*-PDMS) foram impressos em monocamadas de partículas de látex de carga superficial oposta para produzir partículas esféricas de látex de distribuição de carga tipo dipolar. Para a preparação desse método, partículas de coloides dipolares baseiam-se na seguinte ideia: Primeiro, prepara-se uma monocamada de micropartículas de látex de poliestireno monodisperso (*monodisperse polystyrene*-PS) por evaporação de uma suspensão de partículas de látex sobre um substrato de vidro. Após esse procedimento uma película de surfactante insolúvel em água, de carga oposta as partículas no vidro, é depositada na superfície de uma folha plana de elastômero (PDMS). Por fim, a película de surfactante é impressa na monocamada coloidal e então as partículas de coloides são redispersas numa solução aquosa. Este método é mostrado na Fig. 1.5(a) com todos os detalhes. Após a redispersão em água, espera-se que a superfície de partículas tratada com ODTAB tenha uma carga de superfície positiva líquida devido à dissociação da película ODTAB enquanto a parte não tratada da superfície da partícula é carregada negativamente devido à dissociação dos grupos de sulfato originais. Espera-se que tais partículas tenham grande momento dipolar elétrico em suspensões aquosas, ou seja, que exista uma grande diferenciação entre as cargas atribuídas na sua superficial, o que pode influenciar fortemente sua interação devido a forças adicionais dos tipos carga-dipolo e/ou dipolo-dipolo. Em solução de água pura, tais partículas experimentariam uma repulsão

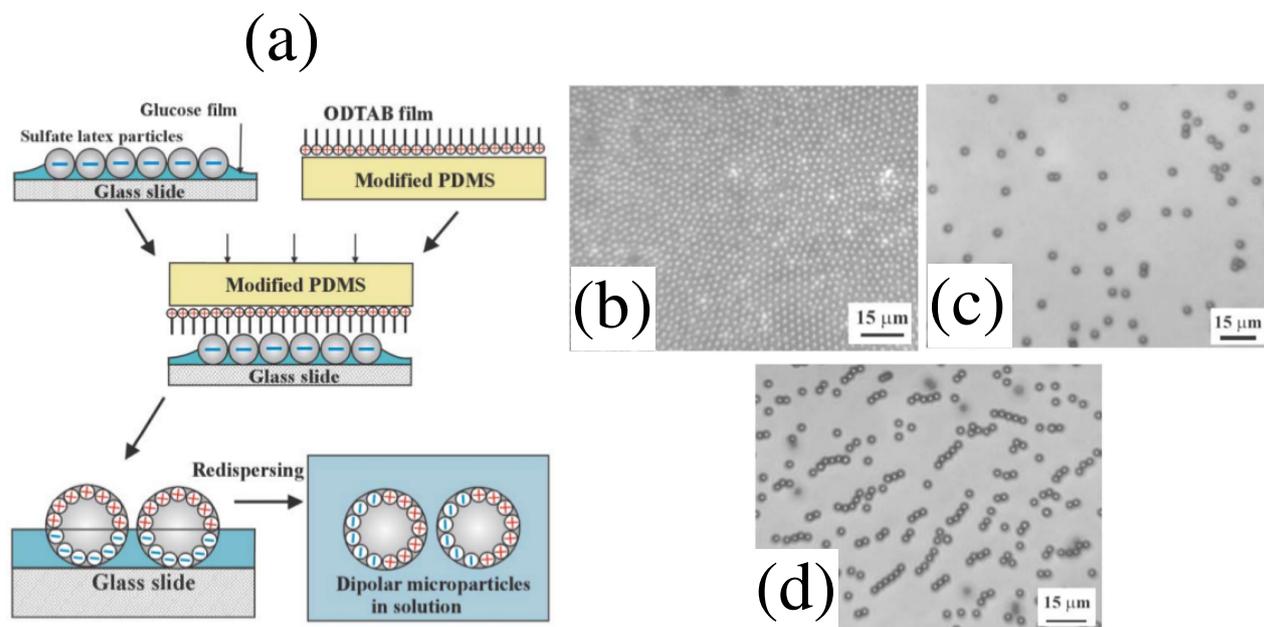


Figura 1.5: (a) Esquema da preparação de partículas de colóides dipolares feitas por impressão por microcontacto de surfactante catiónico insolúvel em água (ODTAB) numa monocamada de partículas de látex de sulfato. No lado direito são mostradas partículas de látex de carboxilo (partícula semeada) de 2.5  $\mu\text{m}$  estampadas com filme ODTAB. Em (b) é representado a monocamada de partículas em um suporte de vidro antes da estampagem. (c) Amostras de partículas redispersada em solução a pH 10 sem estampagem com a película ODTAB. (d) Amostras de partículas redispersada em solução a pH 10 depois de serem estampadas com o filme ODTAB [26].

eletrostática de longo alcance que domina a interação do dipolo-dipolo mais próxima. Por este motivo, nenhum encadeamento substancial de partículas foi observado em água pura. Por outro lado, as partículas bipolares semi-revestidas exibem interações orientacionais resultando na formação de agregados na forma cadeia linear com alta concentração de sal. A montagem direcional é controlada por eletrólitos dessas partículas em agregados lineares podendo ser usada para fazer cristais fotônicos com novas simetrias, géis sensíveis a eletrólitos e fluidos eletrorreológicos [26]. Na Fig. 1.5(b) - (d) são apresentadas as estruturas comentadas.

Para os típicos IPCs com dois *patches*, um método simples de sintetiza-los também foi criado. Este método pode ser aplicado a diferentes tipos de partículas coloidais, incluindo grandes colóides inorgânicos, sem utilizar equipamentos avançados de sala limpa ou instalações químicas. Duas inovações combinadas possibilitaram a fabricação de *patchy* coloidais inversos com lobos polares próximos e idênticos. Primeiramente, cria-se uma montagem de um cristal de monocamada de partículas compactas em um gel aquoso, carregando as com carga negativa. Assim, permite-se que grandes partículas de sílica, previamente carregadas positivamente, possam ser montadas uniformemente em uma interface

sem sedimentação. Este procedimento permitiu criar IPCs com uma região equatorial carregada negativamente e lobos polares catiônicos que podem ser distinguidos usando microscopia de fluorescência. Através do microscópio, é possível observar as atrações e as repulsões dependentes da direção entre os pólos carregados positivamente e as regiões equatoriais carregadas negativamente. O esquema do procedimento para modificar a superfície das partículas de sílica para fazer IPCs segue a regra de que primeiramente uma dispersão de partículas de sílica em etanol é pipetada na superfície de um gel de agarose. Assim, as partículas formam uma monocamada cristalina após evaporação do etanol. Após, uma solução de PS em éter dietílico (DEE) é pipetada em cima do gel congelado. Após a evaporação do DEE, o PS é depositado entre as partículas que formam uma membrana ao qual as partículas permanecem lado a lado. O gel de agarose é liofilizado de tal forma que a membrana com as partículas pode ser facilmente removida. A membrana com as partículas é dispersa em etanol com aminopropiltriethoxissilano (*aminopropyltriethoxysilane* - APTES) para funcionalizar os *patches* polares expostos com grupos do tipo amina. Os *patches* de amina nas partículas são tratados com luz fluorescente e ficam mais fortemente carregados positivamente por ligação química devido a adição de isotiocianato de rodamina (*rhodamine isothiocyanate* - RITC). Por fim, o PS da membrana é dissolvido em tolueno, deixando uma solução de IPCs dispersos. A atração entre *patches* polares e regiões equatoriais entre IPCs foi demonstrada pelo seu comportamento de agregação em uma superfície carregada negativamente [25]. Dessa forma, é possível observar arranjos quadrados, pentagonais e hexagonais de partículas. Este esquema e estruturas comentadas são mostrados na Fig. 1.6(a) - (b) [27].

Na Ref. [24], um IPC foi modelado como uma esfera carregada decorada com duas regiões de extensão finita carregadas de forma oposta (denominadas *patches*), localizadas nos respectivos polos do coloide. Os parâmetros do modelo estão relacionados aos parâmetros físicos experimentais por uma descrição devidamente desenvolvida dentro da teoria de Debye-Hückel. Na Ref. [28] o modelo original foi generalizado para caracterizar coloides com padrões de superfície possivelmente mais ricos, como IPCs com dois *patches* de tamanho diferente. Este modelo foi amplamente utilizado para investigar numericamente as propriedades coletivas dos IPCs, como a separação de fase gás-líquido, a formação de estruturas semelhantes a gel ou a estabilidade de novos cristais emergentes.

Para qualquer modelo teórico existente, existem três conjuntos de parâmetros independentes: o intervalo de interação entre as distribuições de carga de cada IPC, a influência do equilíbrio de carga em torno da partícula e seu caráter geométrico relativo ao número de *patches*. Em todos os casos mencionados, é possível, mas com limitações, criá-los experimentalmente. Nessa tese, mostraremos o comportamento de IPCs nas diferentes condições. Em primeiro lugar, é necessário uma breve revisão sobre os conceitos teóricos relativos a sistemas coloidais. Após, serão apresentados capítulos sobre as simulações teóricas de IPCs. Primeiramente, descrevemos o comportamento de IPCs típicos com dois *patches* quando são submetidos a diferentes combinações de densidade e carga líquida.

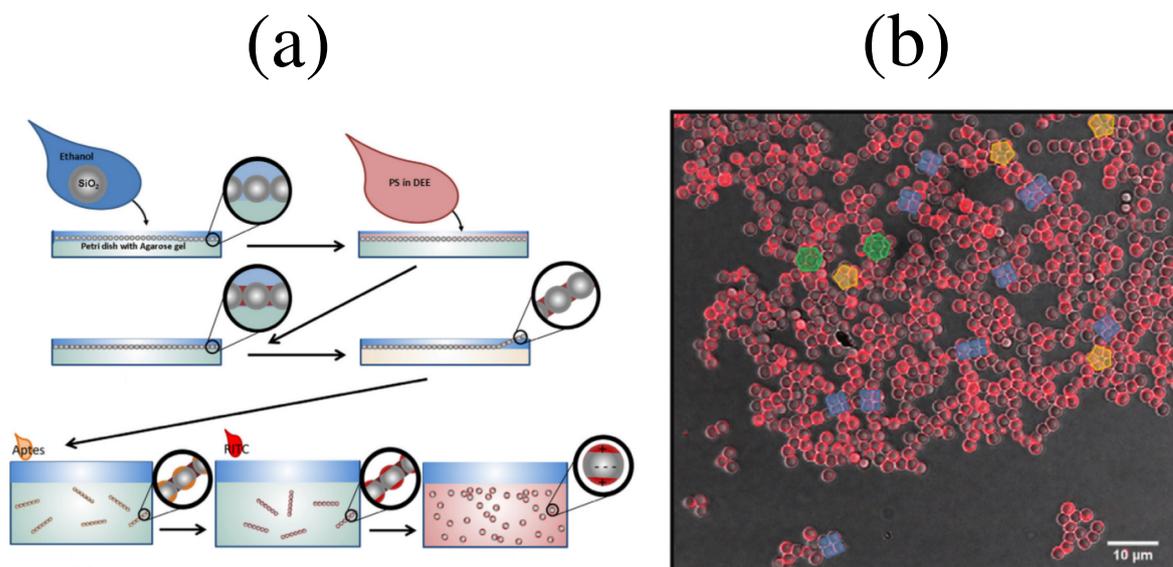


Figura 1.6: (a) Procedimento esquemático para sintetizar IPCs (ver texto). (b) A formação de aglomerados relativo a IPCs com dois *patches* são observados em arranjos quadrados, pentagonais e hexagonais de partículas. Alguns deles são destacados, respectivamente, azul, amarelo e verde como guia para o olho. [27].

A percolação é encontrada para diferentes casos. Finalmente, descrevemos um modelo IPCs generalizado com vários *patches* em torno da superfície e mostramos os resultados das simulações feitas pela Dinâmica Molecular (MD). Descrevemos as possíveis estruturas feitas por IPCs com diferentes combinações de parâmetros experimentais. A originalidade da tese está em mostrar que o modelo matemático desenvolvido para caracterizar as interações elétricas entre IPCs garantem melhores resultados que assemelham-se a estruturas observadas experimentalmente quando comparada com o modelo prévio discutido por Ref. [24] ao qual limita-se apenas a dois *patches*.

## Termodinâmica de Sistemas Coloidais

Devido ao seu tamanho, partículas coloidais são impulsionadas devido a energia térmica do sistema. Tal energia modifica a dinâmica das partículas que por outro lado interagem-se umas com as outras. Para entender o comportamento das possíveis fases que tais partículas podem promover, faz-se necessário o uso de um embasamento teórico inicial das leis da termodinâmica juntamente com os postulados da mecânica estatística.

Assim, apresenta-se, nesse capítulo um estudo da *Física Estatística Clássica* com o intuito de revelar informações necessárias para caracterização de sistemas macroscópicos a partir de análises de seus componentes.

Primeiramente, considera-se um número  $N$  de elementos idênticos formando assim um conjunto. Os elementos podem ser partículas simples ou conjuntos de partículas idênticas, e neste caso, temos um conjunto de conjuntos ao qual é costumeiramente chamado de *ensemble* [29]. Se as partículas de um sistema forem indistinguíveis, uma especificação do número total de partículas em cada estado de energia definirá o chamado *microestado* do sistema. Dessa forma, defini-se  $\Omega(E, V, N, X_i)$  como sendo o número de auto-estados de um sistema com energia  $E$ , volume  $V$  e número de partículas  $N$ , onde  $X_i$  representa um conjunto de vínculos. O postulado fundamental da mecânica estatística, para um sistema isolado, diz que *todo microestado possível de um sistema isolado é igualmente provável* e que o sistema é caracterizado pela média sobre todos os microestados garantindo assim uma relação fundamental com a termodinâmica. Dessa forma, para um sistema isolado formado por conjuntos de réplicas identicamente preparados, onde cada componente possui energia  $E$ , volume  $V$  e massa  $m$  podendo evoluir diferentemente através do espaço de configuração, a entropia  $S$ , parâmetro extensivo termodinâmico, é obtido na forma [30]:

$$S = k_b \ln \Omega \quad (2.1)$$

onde  $k_b$  é a constante de Boltzmann.

A evolução de um sistema leva a uma maximização da entropia. Tal função depende do número de estados auto-estados e do comportamento de seus componentes a partir de modificações de seus vínculos. Dessa forma, imagina-se dois sistemas isolados A e B com energias  $E_A$  e  $E_B$ . Consideramos que B seja muito maior que A ao ponto que a troca

de energia entre os sistemas não modifica a temperatura de B. Dizemos assim que B é um "banho térmico" associado a sistema A. Quando o sistema composto (A+B) estiver isolado, com energia total E, valem os postulados da mecânica estatística de equilíbrio. Tal procedimento é chamado de formulação canônica. Dessa forma, a probabilidade de encontrar o sistema com uma dada energia  $E_A$

$$P_A = c\Omega(E - E_A) \quad (2.2)$$

onde c é uma constante. Aplicando o logaritmo (ln) em ambos os lados da Eq. 2.2 e expandindo-o em torno de  $E_A=0$  obtemos:

$$\ln P_A = \ln c + \ln \Omega(E - E_A)$$

com:

$$\ln \Omega(E - E_A) = \ln \Omega(E) - E_A \cdot \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} + (-E_A)^2 \cdot \frac{\partial^2 \ln \Omega(E)}{\partial E^2} \quad (2.3)$$

Com a ajuda dos parâmetros intensivos definidos a partir da *Primeira Lei da Termodinâmica*, na representação de energia, dada por:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta Q + \Delta W_{\text{mecânico}} + \Delta W_{\text{químico}} \\ dE &= TdS - pdV + \mu dN \\ dE &= \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} dN \end{aligned} \quad (2.4)$$

com:

$$\begin{aligned} T &= \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} \\ p &= - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} \\ \mu &= \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} \end{aligned} \quad (2.5)$$

onde T, p e  $\mu$  são, respectivamente, a temperatura, a pressão e o potencial químico, pode-se relacionar tais parâmetros em conjunto com a Eq. 2.1 temos que:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} &= \frac{1}{k_b T} \\ \frac{\partial^2 \ln \Omega(E)}{\partial E^2} &= \frac{1}{k_b} \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{1}{T} \right) = 0 \end{aligned} \quad (2.6)$$

então:

$$\begin{aligned}
\ln P_A &= \ln c + \ln \Omega(E - E_A) - \frac{E_A}{k_b T} \\
P_A &= e^{\ln c + \ln \Omega(E - E_A)} e^{-\frac{E_A}{k_b T}} \\
P_A &= C^* e^{-\frac{E_A}{k_b T}}
\end{aligned} \tag{2.7}$$

normalizando com  $\sum P_A = 1$  temos que:

$$P_A = \frac{\exp\left(\frac{-E_A}{k_b \cdot T}\right)}{\sum_j \exp\left(\frac{-E_j}{k_b \cdot T}\right)} \tag{2.8}$$

O denominador da Eq. 2.8 é chamada de função de partição denominado por  $Z = \sum_j \exp\left(\frac{-E_j}{k_b \cdot T}\right)$ . Deve-se notar que a soma é feita em todos os microscópicos. Além disso, pode-se existe mais de um microestado com mesma energia  $E_j$ , ou seja, tal energia possui degenerescência. Com isso, modifica-se a função de partição na forma:

$$Z = \sum_E \Omega(E) \exp\left(\frac{-E}{k_b \cdot T}\right) \tag{2.9}$$

onde  $\Omega(E)$  é o fator de degenerescência. Substituindo  $\Omega(E) = \exp\left(\frac{S}{k_b}\right)$  (Eq. 2.1) na equação acima temos:

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_E \exp\left(\frac{S}{k_b} - \frac{E}{k_b \cdot T}\right) \\
Z &= \sum_E \exp -\beta (-ST + E) \\
Z &= \sum_E \exp -\beta F
\end{aligned} \tag{2.10}$$

com  $\beta = \frac{1}{k_b T}$  e  $F = E - ST$ .

A função F da Eq. 2.10 é chamada de energia livre de Helmholtz. A partir dela pode-se obter todos parâmetros intensivos obtidos pela a Eq. 2.4.

$$\begin{aligned}
F &= E - TS \\
dF &= dE - TdS - dTS \\
dF &= TdS - pdV + \mu dN - TdS - dTS \\
dF &= -dTS - pdV + \mu dN
\end{aligned} \tag{2.11}$$

com:

$$\begin{aligned} S &= - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \\ p &= - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \\ \mu &= \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \end{aligned} \quad (2.12)$$

## 2.1 Formalismo Canônico

O hamiltoniano para um sistema de  $N$  partículas clássicas de massa  $m$  pode ser escrito na forma:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} V(|r_i - r_j|) \quad (2.13)$$

onde  $V(|r_i - r_j|)$  é o potencial de pares entre as partículas do sistema.

A função de partição canônica para um sistema em contato com um banho térmico de temperatura  $T$ , dentro de uma região de volume  $V$ , é dada pela integral no espaço de fase:

$$Z_c = \int_V \dots \int d^3r_1 \dots d^3r_N \dots \int d^3p_1 \dots d^3p_N \exp(-\beta H) \quad (2.14)$$

A integral sobre os momentos é facilmente encontrada pela relação:

$$\int dp \exp\left(\frac{-\beta p^2}{2m}\right) = \left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{1/2} \quad (2.15)$$

Dessa forma, reescrevemos a função de partição clássica na forma:

$$Z_c = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2} Q_N \quad (2.16)$$

onde a parte responsável pelas interações é dada por:

$$Q_N = \int_V \dots \int d^3r_1 \dots d^3r_N \exp[-\beta \sum_{i<j} V(|r_i - r_j|)] \quad (2.17)$$

Porém, essa função de partição tem problemas no limite termodinâmico,  $N, V \rightarrow \infty$ , com  $V/N = v$  fixo. Para corrigir esse problema basta dividir a função de partição clássica pelo *fator de contagem de Boltzmann*  $N!$ . Além disso, dividi-se  $Z_c$  por um fator  $h^{3N}$ , onde  $h$  é a constante de Plack, a fim de que a função de partição não dependa da escolha dimensional do espaço de fase. Com isso a função de partição torna-se:

$$Z = \frac{Z_c}{N! h^{3N}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3N/2} Q_N \quad (2.18)$$

Se tivermos todas as interações das partículas é possível obter nesse instante a função de partição e por consequência encontrar todos os valores dos parâmetros intensivos (Eq. 2.12). Porém, a natureza do potencial de interação entre partículas é algo complexo visto que necessita-se da informação das posições de todas as partículas para calcular exatamente a contribuição da função  $Q_N$ . No caso de sistemas coloidais as partículas possuem interações geralmente de curto alcance devido a natureza orgânica de seus componente ou simplesmente devido a forças de depleção. Por outro lado, deve-se também notar qual seria a importância da interação quando comparado a energia térmica do sistema. Para a equação acima, nota-se que se  $k_bT \gg \sum_{i<j} V(|r_i - r_j|)$  a integral pode ser facilmente resolvida por uma expansão de termos. Na verdade, o comportamento de um sistema sem interação equivale a sistema submetidos a grandes temperaturas. No limite de  $T \rightarrow \infty$  ou  $V(r) = 0$  chamaremos tal sistema de "gás ideal". Experimentalmente é possível obter tal situação quando aquecesse um vapor de baixa densidade.

Por outro lado, o potencial de interação está intrinsecamente ligado as mudanças de fases no sistema. Por exemplo, se tivermos um sistema de partícula modelados por um potencial atrativo, mas com uma repulsão que impeça a penetração entre duas partículas, há uma competição entre a temperatura do sistema e a energia responsável por manter-las ligadas. Tal energia é chamada de **energia de coesão**. No caso  $k_bT \gg V(r)$  vimos que o sistema evolui para o gás ideal. Porém, se  $k_bT \ll V(r)$  as partículas irão organiza-se em grupos de partículas (aglomerados) e estes formaram uma rígida estrutura. Dizemos então que, para sistemas densos, o aglomerado se comporta como um cristalóide onde não há difusão das partículas formando assim um sólido. A forma desse sólido depende da forma da partícula e do potencial de interação entre as mesmas. Observa-se que para sistemas modulados por interações colombianas (2D), em baixas temperatura, o sistema evolui para uma rede cristalina triangular de partículas.

Para regiões intermediária, onde  $k_bT$  é da mesma ordem da energia de coesão, o sistema permanece tanto com característica de um gás como de um sólido. Nesse regime, observa-se a formação de aglomerados, porém este difunde ao longo do espaço de configurações. Não é possível dizer que ele é um gás pois o mesmo é formado por uma alta correlação entre partículas. No entanto, a difusão e a deformação constante de aglomerados faz com que tal estado não tenha características como sólido. Nesse contexto, dizemos que tal sistema está no estado líquido. Ou seja, um estado que pode ser caracterizado por interações fracas (devido a flutuação térmica ou alcance do potencial), mas forte o suficiente para ser distinguido do gás ideal.

Na Fig. 2.1 apresenta-se uma ilustração sobre a possível fase do sistema quando o mesmo é submetido a diversas flutuações térmicas. Apresenta-se ainda o potencial de interação do tipo Leonard-Jonnes (LJ) bastante utilizado em modelos de partículas coloidais onde a energia mínima de coesão tem valor  $E_{min} = -\epsilon$ . O comportamento do potencial LJ em função da distância entre duas partículas é dado por:

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{2n} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n \right] \quad (2.19)$$

onde  $\sigma$  é o diâmetro da partícula e  $n$  é o parâmetro de ligação relacionado ao alcance do potencial. Normalmente, devido a suspensão de óleo em água, as interações entre partículas orgânicas são mais bem representados com  $n = 6$ . Na Fig. 2.2 estão representados o comportamento da Eq. 2.19 para  $n = 6$ ,  $n = 12$  e  $n = 50$ . Observa-se que em todos os casos as energias mínimas de coesão são iguais. Porém a distância  $r_{min}$ , onde o potencial de interação é mínimo, modifica-se com o valor de  $n$  ( $r_{min} = 2^{1/n}$ ). O alcance também é modificado. Nas seções seguintes veremos como o alcance do potencial afetará as possíveis fases do sistema.

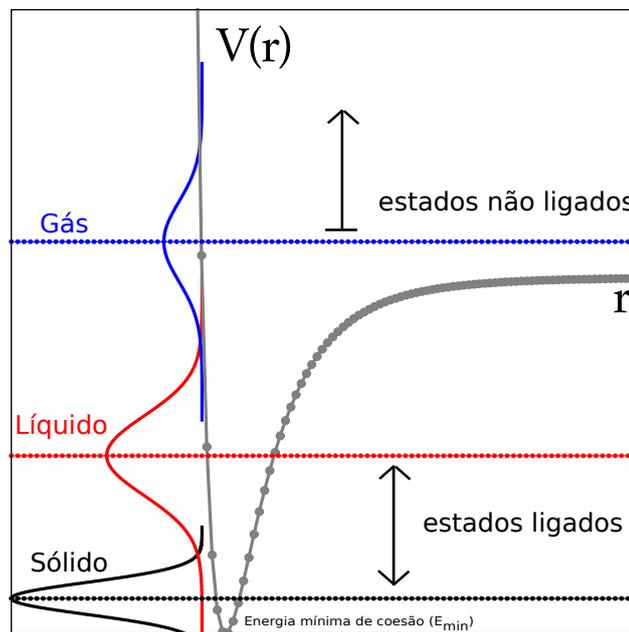


Figura 2.1: Ilustração de um possível potencial de interação de pares entre partículas coloidais (curva cinza). Além disso é apresentada a comparação entre as energias cinéticas para os estados: sólido, líquido e gasoso.

## 2.2 Sistemas de partículas interagentes

Nessa seção, estuda-se o comportamento termodinâmico de um sistemas de partículas interagentes a partir de análises das funções termodinâmicas mencionadas anteriormente. Além disso, observar-se como o potencial de interação entre partículas modificará as possíveis fases que um sistema possa existir.

Primeiramente, faremos uma análise sobre um sistemas de partículas sem interação ( $V(r)=0$ ). A ideia hipotética de um sistema não ter interação entre seus componentes é justificado em casos que o mesmo é submetido a altas temperaturas e baixas densidades,

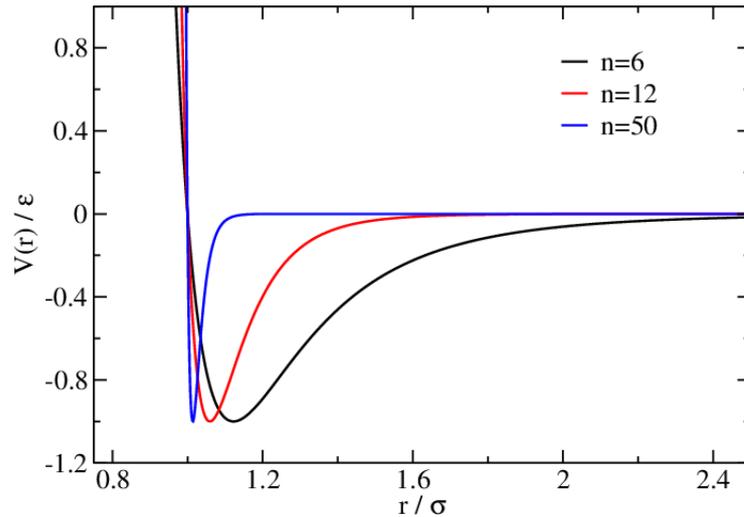


Figura 2.2: Comportamento do potencial Leonard-Jonnes para  $n=6$ ,  $n=12$  e  $n=50$ . Eq. 2.19.

onde a energia de coesão ou forças de repulsão são praticamente negligenciadas quando comparadas a influência térmica. Dizemos que esse sistema, supondo condições ideais, tornar-se-á um gás de partículas, ou seja, o gás ideal.

Para tais condições ideais, o termo  $\exp(-\beta V(r))$  da Eq. 2.17 torna-se igual a 1 quando  $V(r) = 0$ . Dessa forma, apenas integrais no volume, referente a  $N$  partículas, são necessárias para a resolver tal equação. Portanto:

$$\begin{aligned}
 \int dr^3 &= \vartheta \\
 &\Downarrow \\
 \int_V \dots \int d^3r_1 \dots d^3r_N &= \vartheta^N \\
 Q_N &= \vartheta^N
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

onde  $\vartheta$  volume do sistema. Com isso, temos que a função de partição para um gás ideal tornar-se:

$$Z_{ideal} = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \vartheta^N = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m k_b T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \vartheta^N \tag{2.21}$$

Pela Eq. 2.10 é necessário o uso do logaritmo de  $Z_{ideal}$  para a obtenção da energia de Helmholtz. Além disso, utiliza-se a aproximação de Stirling com  $\ln N! = N \ln N - N$ . Então:

$$\begin{aligned}
\ln Z &= N \ln \vartheta - \ln N! + \frac{3N}{2} \ln \left( \frac{2\pi m k_b T}{h^2} \right) \\
\ln Z &= N \ln \vartheta - N \ln N + N + \frac{3N}{2} \ln k_b T + \frac{3N}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)
\end{aligned} \tag{2.22}$$

dividindo toda a equação acima por N, temos:

$$\begin{aligned}
\frac{\ln Z}{N} &= \ln \frac{\vartheta}{N} + 1 + \frac{3}{2} \ln k_b T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right) \\
\frac{\ln Z}{N} &= \ln v + 1 + \frac{3}{2} \ln k_b T + \frac{3}{2} \ln c
\end{aligned} \tag{2.23}$$

onde  $v = \frac{\vartheta}{N}$  e  $c = \frac{2\pi m}{h^2}$ . Dessa forma temos que a energia livre por unidade de partícula é dado por:

$$\begin{aligned}
f_{ideal} &= \frac{F}{N} = -k_b T \frac{\ln Z}{N} \\
f_{ideal} &= -k_b T \ln v - k_b T - \frac{3}{2} k_b T \ln k_b T - \frac{3}{2} k_b T \ln c
\end{aligned} \tag{2.24}$$

A partir das Eqs. 2.12 e 2.24 é possível calcular os parâmetros intensivos da termodinâmica. Com isso, calcula-se a pressão do sistema na forma:

$$\begin{aligned}
p &= -\frac{\partial F}{\partial \vartheta} = -\frac{\partial f}{\partial v} \\
p &= \frac{k_b T}{v} \\
pv &= k_b T
\end{aligned} \tag{2.25}$$

A equação acima refere-se a equação de estado para o gás ideal chamada de *lei de Boyle*. Ela refere-se apenas em casos onde as interações são irrelevantes em relação ao banho térmico do sistema. Por outro lado, é possível estimar que todos os sistemas termodinâmicos poderão evoluir para o gás ideal quando submetidos a elevadas temperaturas. No caso de baixas temperaturas, a interação entre partículas modificará a Eq. 2.25. O sistema terá comportamento competitivo entre as influências da temperatura do banho térmico e a energia de interação entre seus componentes. Nesse caso, deseja-se encontrar um modelo teórico que modifique tal equação mas que em regimes de altas temperaturas o sistema seja conduzido para o gás ideal. A primeira ideia seria de aproximar a função exponencial da Eq. 2.17 em termos de uma expansão de Taylor e excluir termos de ordens elevadas, dessa forma:

$$\exp\left(-\beta \sum_{i<j} V(r_{i,j})\right) = 1 - \beta \sum_{i<j} V(r_{i,j}) + \frac{\beta^2}{2} \sum_{i<j,l<m} V(r_{i,j})V(r_{l,m}) + \dots \tag{2.26}$$

Infelizmente, esta não é uma maneira viável. Nós queremos que cada termo seja pequeno o suficiente para que possa ser eliminado. Mas como  $r_{i,j} \rightarrow 0$  o potencial de interação, normalmente associado à uma esfera rígida, diverge na forma  $V(r_{i,j} \rightarrow 0) \rightarrow \infty$  e isso não é promissor para os termos da expansão.

Por outro lado é possível analisar tal comportamento em termos de uma expansão de Taylor se fizermos uma alteração da seguinte forma:

$$f(r) = \exp(-\beta V(r)) - 1 \quad (2.27)$$

onde  $f(r)$  é chamada de função de Mayer. Nesse caso, quando  $r \rightarrow \infty$ ,  $f(r) \rightarrow 0$  e  $r \rightarrow 0$ ,  $f(r) \rightarrow -1$ . Com isso, desenvolve-se uma expansão em série de Taylor para a função  $f(r)$ . Defini-se:

$$f_{ij} = f(r_{i,j}) \quad (2.28)$$

então a Eq. 2.17 torna-se:

$$Q_N = \int \prod_{i=1}^N d^3r_i \prod_{j>k} (1 + f_{jk}) \quad (2.29)$$

onde o símbolo  $\prod$  representa um produtório. Para melhor entender o comportamento dessa equação tomamos por exemplo um sistema moldado por três partículas. As interações produzirão termos  $f_{12}$ ,  $f_{13}$  e  $f_{23}$ . Com isso, o produto da equação acima torna-se:

$$(1 + f_{12})(1 + f_{13})(1 + f_{23}) = 1 + f_{12} + f_{13} + f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23} \quad (2.30)$$

Nota-se na equação acima há termos de ordens  $f^1$ ,  $f^2$  e  $f^3$ , além do termo independente igual a 1. Nesse caso quando o segundo produtório da Eq. 2.29 atuar sobre tais termos, teremos que:

$$\begin{aligned} Q_3 &= \int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 (1 + f_{12} + f_{13} + f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23}) \\ Q_3 &= \int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 + \int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 (f_{12} + f_{13} + f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23}) \\ Q_3 &= \vartheta^3 + \int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 (f_{12} + f_{13} + f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23}) \end{aligned} \quad (2.31)$$

O primeiro termo do lado direito da equação acima sempre terá como resultado o volume  $\vartheta$  do sistema. O expoente 3 é devido ao número de partículas utilizados nesse exemplo. As integrais sobre termos lineares tornam-se por exemplo:

$$\int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 f_{12} = \vartheta \int d^3r_1 d^3r_2 f(r_{12}) \quad (2.32)$$

Se tomarmos  $r = r_2 - r_1$  como a distâncias entre as partículas 1 e 2 temos que  $dr_1^3 = dr_2^3 = dr^3$ . Então:

$$\vartheta \int d^3r_1 d^3r_2 f(r_{12}) = \vartheta^2 \int d^3r f(r) \quad (2.33)$$

Nota-se que o desenvolvimento da equação acima produz um fator multiplicativo  $\vartheta^2$  diferentemente da integral produzida pelo termo independente ( $\vartheta^3$ ). Isso ocorre devido a perda de um termo  $\vartheta^1$  produzido pela interações entre as partículas na integral a direta. Dessa forma, estende-se o raciocínio para N partículas. O termo desenvolvido na Eq. 2.30 torna-se:

$$\prod_{j>k} (1 + f_{j,k}) = 1 + \sum_{j>k} f_{j,k} + \sum_{j>k} \sum_{l>m} f_{j,k} f_{l,k} + \sum_{j>k} \sum_{l>m} \sum_{p>q} f_{j,k} f_{l,k} f_{p,q} + \dots \quad (2.34)$$

e

$$\int \prod_{i=1}^N d^3r_i f_{12} = \vartheta^{N-2} \int d^3r_1 d^3r_2 f(r_{12}) = \vartheta^{N-1} \int d^3r f(r) \quad (2.35)$$

Para o calculo de  $Q_N$  deve-se notar que os termos da equação acima aparecem  $\frac{N(N-1)}{2}$  vezes (número total de interações). Como  $N \propto 10^{23}$  partículas, podemos utilizar a aproximação  $\frac{N(N-1)}{2} = \frac{N^2}{2}$ . Assim, a Eq. 2.29 torna-se:

$$\begin{aligned} Q_N &= \int \prod_{i=1}^N d^3r_i + \int \prod_{i=1}^N d^3r_i (\sum_{j>k} f_{jk} + \dots) \\ Q_N &= \vartheta^N + \frac{N^2}{2} \vartheta^{N-1} \int f(r) d^3r + \dots \\ Q_N &= \vartheta^N \left( 1 + \frac{N^2}{2\vartheta} \int f(r) d^3r + \dots \right) \end{aligned} \quad (2.36)$$

Para o primeiro caso de estudo, utilizaremos apenas termos lineares de  $f$ . Dessa forma a função de partição tornará:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m k_b T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \vartheta^N \left( 1 + \frac{N^2}{2\vartheta} \int f(r) d^3r \right) \\ Z &= Z_{ideal} \left( 1 + \frac{N^2}{2\vartheta} \int f(r) d^3r \right) \end{aligned} \quad (2.37)$$

De forma similar ao realizado pelo gás ideal, toma-se o logaritmo de  $Z$ , então:

$$\ln Z = \ln Z_{ideal} + \ln \left( 1 + \frac{N^2}{2\vartheta} \int f(r) d^3r \right) \quad (2.38)$$

utilizando a aproximação  $\ln(1+x) = x$  e dividindo a equação acima por N, tem-se:

$$\frac{\ln Z}{N} = \frac{\ln Z_{ideal}}{N} + \frac{N}{2v} \int f(r) d^3r \quad (2.39)$$

Dessa forma a energia livre de Helmholtz tornará:

$$\begin{aligned} f &= \frac{F}{N} = -k_b T \frac{\ln Z}{N} \\ f &= f_{ideal} - \frac{k_b T}{2v} \int f(r) d^3r \end{aligned} \quad (2.40)$$

É importante notar que a integral pode ser escrita em termos de um ângulo sólido  $d\Omega$ , ou seja,  $d^3r = r^2 dr d\Omega$ . É possível reescrever a equação de estado em termos de uma integral que depende da forma do potencial de interação entre as partículas. Nota-se que tal aproximação é válida em regimes de interações de curto alcance onde os termos maiores potencias de  $f$  possam ser excluídos. A modificação da equação de estado terá forma de:

$$\begin{aligned} p &= -\frac{\partial f}{\partial v} \\ p &= -\frac{\partial}{\partial v} \left( f_{ideal} - \frac{k_b T}{2v} \int f(r) r^2 dr d\Omega \right) \\ p &= -\frac{\partial}{\partial v} \left( f_{ideal} - \frac{2\pi k_b T}{v} \int f(r) r^2 dr \right) \\ p &= \frac{k_b T}{v} - \frac{2\pi k_b T}{v^2} \int f(r) r^2 dr \\ \frac{p}{k_b T} &= \frac{1}{v} - \frac{2\pi}{v^2} \int f(r) r^2 dr \\ \frac{p}{k_b T} &= \frac{1}{v} + \frac{B_2}{v^2} \end{aligned} \quad (2.41)$$

com,

$$B_2 = -2\pi \int f(r) r^2 dr \quad (2.42)$$

A Eq. 2.41 difere da equação do gás ideal por um termo que depende da interação entre as partículas dividido pelo volume ao quadrado. Esse segundo termo pode ser obtido por uma análise da expansão da equação de estado do gás ideal em função do volume.

$$\frac{p}{k_b T} = \frac{1}{v} + \frac{B_2}{v^2} + \frac{B_3}{v^3} + \dots \quad (2.43)$$

Essa expansão é chamada de *expansão do virial*. O termo  $B_2$  da equação é chamada de *segundo coeficiente do virial*. Nele estão as informações, para primeiras aproximações, de um sistema com interação. Em outras palavras, a Eq. 2.41 releva o comportamento de um gás ideal sujeito a uma perturbação causada pelo potencial de interação entre partículas. A modificação da equação de estado para o gás ideal depende da relação do potencial de

interação juntamente com a flutuação térmica. A integral referente ao segundo virial nem sempre é trivial de se resolver analiticamente. Dessa forma, analisaremos os casos mais simples de interação para verificar a modificação da Eq. 2.25.

Iniciaremos o estudo com de um sistema formado por esferas duras, ou *hard-sphere* (HS), onde partículas não possuem uma interação atrativa. Apenas existe uma casca que impede a penetração de uma partícula em outra no sistema. Dessa forma, escreve-se o potencial HS dado por:

$$\begin{aligned} V(r)_{HS} &= \infty \Rightarrow r < \sigma \\ &= 0 \Rightarrow r > \sigma \end{aligned} \quad (2.44)$$

onde  $\sigma$  é o diâmetro da partícula. Com isso o segundo virial torna-se:

$$\begin{aligned} B_{HS} &= -2\pi \int_0^\sigma \left( \exp\left(\frac{-V_{HS}}{k_b T}\right) - 1 \right) r^2 dr \\ B_{HS} &= -2\pi \int_0^\sigma -r^2 dr \\ B_{HS} &= \frac{2\pi\sigma^3}{3} \end{aligned} \quad (2.45)$$

Para sistemas coloidais, a influência de radicais livre orgânicos sobre a superfície da partícula gera potenciais atrativos entre seus componentes. Uma maneira simples e fácil de resolver esse tipo de sistema seria atribuir um termo atrativo ao potencial  $V_{HS}$ . Nesse caso, tomaremos um sistema com energia de coesão constante igual a  $-V_0$  e com alcance no intervalo  $r \in [\sigma, \lambda\sigma]$ . Esse potencial é chamado de *potencial de poço quadrado*, ou *square well* (SW). Ele é escrito na forma:

$$\begin{aligned} V(r)_{HS} &= \infty \Rightarrow r < \sigma \\ &= -V_0 \Rightarrow \sigma < r < \lambda\sigma \\ &= 0 \Rightarrow r > \lambda\sigma \end{aligned} \quad (2.46)$$

O segundo virial para o potencial SW é dado por (para  $\lambda = 2$ ):

$$B_{HS} = -2\pi \left[ \int_0^\sigma \left( \exp\left(\frac{-V_{HS}}{k_b T}\right) - 1 \right) r^2 dr + \int_\sigma^{2\sigma} \left( \exp\left(\frac{V_0}{k_b T}\right) - 1 \right) r^2 dr \right]$$

o termo na segunda integral pode ser aproximada na forma:

$$\exp\left(\frac{V_0}{k_b T}\right) - 1 = 1 + \frac{V_0}{k_b T} - 1 = \frac{V_0}{k_b T} \quad (2.47)$$

então:

$$\begin{aligned}
B_{SW} &= -2\pi \left[ -\frac{\sigma^3}{3} + \frac{V_0}{k_b T} \int_{\sigma}^{2\sigma} -r^2 dr \right] \\
B_{SW} &= \frac{2\pi\sigma^3}{3} - \frac{2\pi V_0}{k_b T} \left[ \frac{8\sigma^3}{3} - \frac{\sigma^3}{3} \right] \\
B_{SW} &= \frac{2\pi\sigma^3}{3} - \frac{14\pi V_0 \sigma^3}{3k_b T}
\end{aligned} \tag{2.48}$$

Nota-se que o termo  $\frac{2\pi\sigma^3}{3}$  aparece juntamente com outro termo associado a interação atrativa entre as partículas. Para melhor representar o modelo descrito pela Eq. 2.41 escreve-se o segundo virial em termos de uma parte relativa a repulsão entre as partículas e outro relativo a atração entre as mesmas. Com isso temos que:

$$B_2 = b - \frac{a}{k_b T} \tag{2.49}$$

e

$$b = 2\pi \int_0^{r_{min}} r^2 dr \tag{2.50}$$

$$a = 2\pi \int_{r_{min}}^{\infty} V(r) r^2 dr \tag{2.51}$$

onde  $r_{min}$  é a distância em que o potencial de interação é mínimo, caracterizando um assim regime repulsivo para  $r < r_{min}$ . Para um potencial do tipo HS o termo  $b$  é dado pelo volume de uma esfera multiplicado por 4. Esse termo é conhecido como termo de exclusão de volume. O termo  $a$  garante a relação entre o potencial de interação e o banho térmico. Nas Figs. 2.3 e 2.4 estão representados os comportamentos da equação do segundo virial para os potenciais SW e LJ, respectivamente. O parâmetro  $\lambda$  refere-se ao alcance do potencial SW. Para melhor entendimento dos resultados mostrados nos gráficos, é comum normalizarmos  $B_2$  em termos de  $B_{HS}$ . Assim, espera-se que o comportamento de  $B_2$  torna-se próximo de  $B_{HS}$  quando o sistema estiver em grandes temperaturas. Além disso, observa-se que a medida que o alcance do potencial é diminuído, menores são as diferenças entre comportamento de  $B_2$  em relação a  $B_{HS}$ . Nesse caso, é necessário uma baixa temperatura para que seja possível visualizar a influência da energia de coesão no sistema. Por outro lado, na Fig. 2.5, é apresentado o comportamento do segundo virial para os potenciais LJ ( $n=6$ ) e SW ( $\lambda = 2.0$ ). Nota-se que, a forma do potencial de interação também interfere um pouco no comportamento de  $B_2$ . Para o potencial LJ, em regimes de temperaturas elevadas, o segundo virial  $B_2$  converge para um valor "estacionário" que é aproximadamente a metade de  $B_{HS}$ . Isso acontece devido ao termo de repulsão entre as partículas. Para SW a repulsão acontece em  $r < \sigma$ . Mas para o potencial LJ o sistema possui uma repulsão em  $r_{min} < 2^{\frac{1}{n}}\sigma$  como é mostrado na Fig. 2.2.

Dessa forma, podemos substituir o coeficiente  $B_2$  na Eq. 2.41 para obtermos uma forma simplificada da equação de estado. Então,

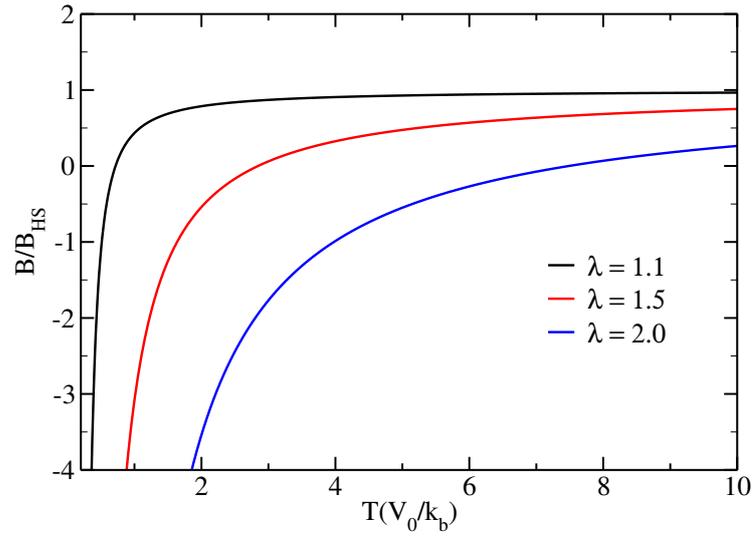


Figura 2.3: Comportamento do segundo coeficiente do virial do potencial SW em função da temperatura para diversos alcances.

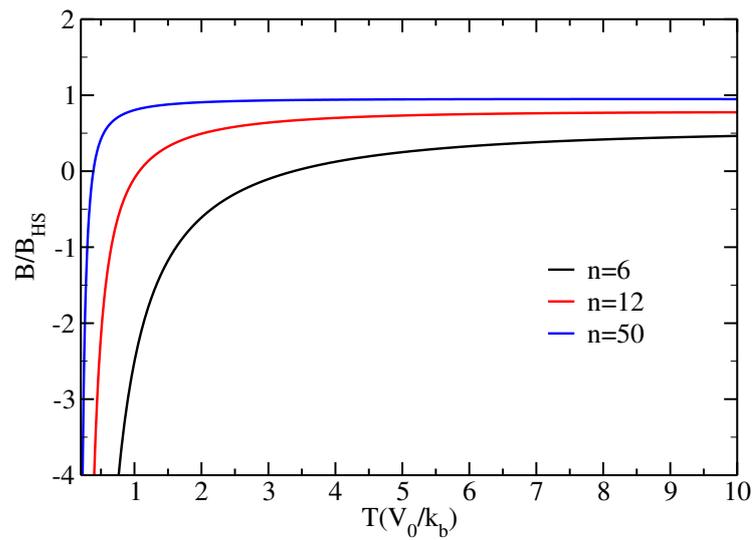


Figura 2.4: Comportamento do segundo coeficiente do virial do potencial LJ em função da temperatura para diversos alcances.

$$\frac{p}{k_b T} = \frac{1}{v} + \frac{b}{v^2} - \frac{a}{k_b T v^2}$$

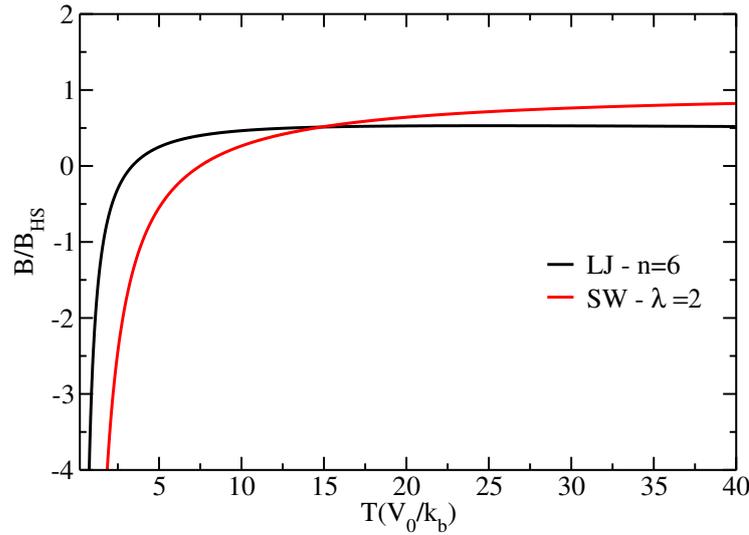


Figura 2.5: Comparação do segundo coeficiente do virial para os potenciais LJ ( $n=6$ ) e SW ( $\lambda = 2$ )

multiplicando a equação acima por  $k_b T$  temos:

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{k_b T}{v} \left(1 + \frac{b}{v}\right) - \frac{a}{v^2} \\
 p + \frac{a}{v^2} &= \frac{k_b T}{v} \left(1 + \frac{b}{v}\right) \\
 k_b T &= v \left(p + \frac{a}{v^2}\right) \left(1 + \frac{b}{v}\right)^{-1}
 \end{aligned} \tag{2.52}$$

considerando que o volume do sistema estudado é bem maior que o volume da partícula, ou seja,  $v \gg b/4$ , temos que o último termo da equação acima pode ser representado por:

$$\left(1 + \frac{b}{v}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{b}{v} \tag{2.53}$$

substituindo na equação anterior, obtêm-se que:

$$\begin{aligned}
 k_b T &= v \left(p + \frac{a}{v^2}\right) \left(1 - \frac{b}{v}\right) \\
 k_b T &= \left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b)
 \end{aligned} \tag{2.54}$$

Essa equação é chamada de equação de estado de Van der Waals. É importante notar que a Eq. 2.54 é definida em termos de pequenas interações para sistemas de grandes volumes. No capítulo posterior iremos ver quais seriam as modificações, relativo ao gás ideal, que tais potenciais providenciariam em um diagrama de fases.

## 2.3 Transições de Fases

### 2.3.1 Coexistência gás-líquido

Nesse capítulo iremos observar as características de um sistema movido por pequenas interações aos quais podem ser regidos pela equação de estado de Van der Waals. É importante notar que a Eq. 2.54 pode ser escrita na forma de uma equação do terceiro grau em função do volume.

$$v^3p + v^2(-bp - k_bT) + av - ab = 0 \quad (2.55)$$

Para uma dada temperatura vista no gráfico  $pxv$ , pode-se encontrar três raízes distintas, ou seja, para a mesma pressão existirá mais de um valor possível de volume. No caso de altas temperaturas o sistema evoluirá para um gás ideal, ou seja, apenas um volume específico para uma dada pressão. Esse comportamento sugere que exista um valor de temperatura crítica para que a equação acima possua apenas uma raiz para uma dada pressão, ou seja, existirá um conjunto  $T_c, v_c$  e  $p_c$  que representará a temperatura crítica, o volume crítico e a pressão crítica, respectivamente. Além desse ponto o gráfico  $pxv$  terá apenas uma concavidade para uma determinada isotérmica, semelhante ao visto pelo gás ideal.

Para encontrar tais valores críticos, temos que:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial v} &= 0 \\ \frac{\partial^2 p}{\partial^2 v} &= 0 \end{aligned}$$

A pressão é dado por:

$$p = \frac{k_bT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.56)$$

derivando a equação acima temos que:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial v} &= \frac{-k_bT_c}{(v_c-b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \Rightarrow \frac{2a}{v_c^3} = \frac{k_bT_c}{(v_c-b)^2} \\ \frac{\partial^2 p}{\partial^2 v} &= \frac{2k_bT_c}{(v_c-b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \Rightarrow \frac{6a}{v_c^4} = \frac{2k_bT_c}{(v_c-b)^3} \end{aligned}$$

dividindo ambas equações obtêm-se:

$$\begin{aligned} \frac{\frac{2a}{v_c^3}}{\frac{6a}{v_c^4}} &= \frac{\frac{k_bT_c}{(v_c-b)^2}}{\frac{2k_bT_c}{(v_c-b)^3}} \\ \frac{v_c}{3} &= \frac{v_c-b}{2} \\ v_c &= 3b \end{aligned} \quad (2.57)$$

substituindo  $v_c$  em qualquer umas das equações onde foi calculada as derivadas, têm-se que:

$$T_c = \frac{8a}{27bk_b} \quad (2.58)$$

Por fim, substituindo os valores de  $T_c$  e  $v_c$  na Eq. 2.56 encontramos o valor de  $p_c$  dado por:

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (2.59)$$

Esse valores serviram como guia para melhor entendermos o comportamento da equação de Van der Waals. Dessa forma, iremos fazer uma mudança de variável onde a pressão, o volume e a temperatura do sistema serão normalizados em termos de  $p_c, v_c$  e  $T_c$  com  $p \rightarrow \frac{p}{p_c}$ ,  $v \rightarrow \frac{v}{v_c}$  e  $T \rightarrow \frac{T}{T_c}$ . Com tais modificações a Eq. 2.54 ficará escrita na forma:

$$\frac{8T}{3} = \left( p + \frac{3}{v^2} \right) \left( v - \frac{1}{3} \right) \quad (2.60)$$

ou

$$p = \frac{8T}{3v - 1} - \frac{3}{v^2} \quad (2.61)$$

Tal equação independe da forma do potencial de interação atrelado as partículas. É possível estabelecer um comportamento termodinâmico mútuo para diversos fluidos em relação ao seus valores críticos. Tal procedimento é chamado de **leis dos estados correspondes**.

Na Fig. 2.6 são apresentadas as isotérmicas de Van der Waals para diversas temperaturas. Primeiramente, observa-se que em baixas temperaturas ( $T < 0.9T_c$ ) e em baixo volume a pressão resultante do sistema tem valor negativo. Essa diminuição na pressão é devido as forças de interação no sistema que contribuem negativamente para equação de estado. É visto nos gráficos das Figs. 2.3 e 2.4 que o valor do segundo coeficiente do virial é negativo para baixas temperatura. Dessa forma, atribui-se um valor negativo a soma da pressão escrita na Eq. 2.41. Em temperaturas bem baixas ( $T < 0.20T_c$ ) o comportamento da isotérmica é apresentado onde a maior parte das pressões calculadas são negativas. Como a energia de interação supera a energia térmica, dizemos então que o comportamento da pressão negativa está associado ao sólido. Porém, como é mostrado na Fig. 2.6 para  $T = 0.8T_c$ , existem pressões tanto positivas como negativas dependendo do volume associado <sup>1</sup>. Para  $v < v_F$ , com  $p < 0$ , dizemos que o sistema é um *líquido superesfriado*.

Nota-se também que há um comportamento semelhante para as outras temperaturas apresentadas na Fig. 2.6. Por exemplo, para  $T = 0.9T_c$ , onde a pressão é sempre positiva, destacamos os pontos A, B, C, D e E. A linha horizontal em destaque mostra que há três valores de volume para a mesma pressão ( $v_A, v_C, v_E$ ). Imaginemos a seguinte

<sup>1</sup>associaremos  $v_A, v_B, v_C, v_D, v_E$  e  $v_F$  aos volumes associado aos pontos a,b,c,d,e, e f da Fig. 2.6, respectivamente.

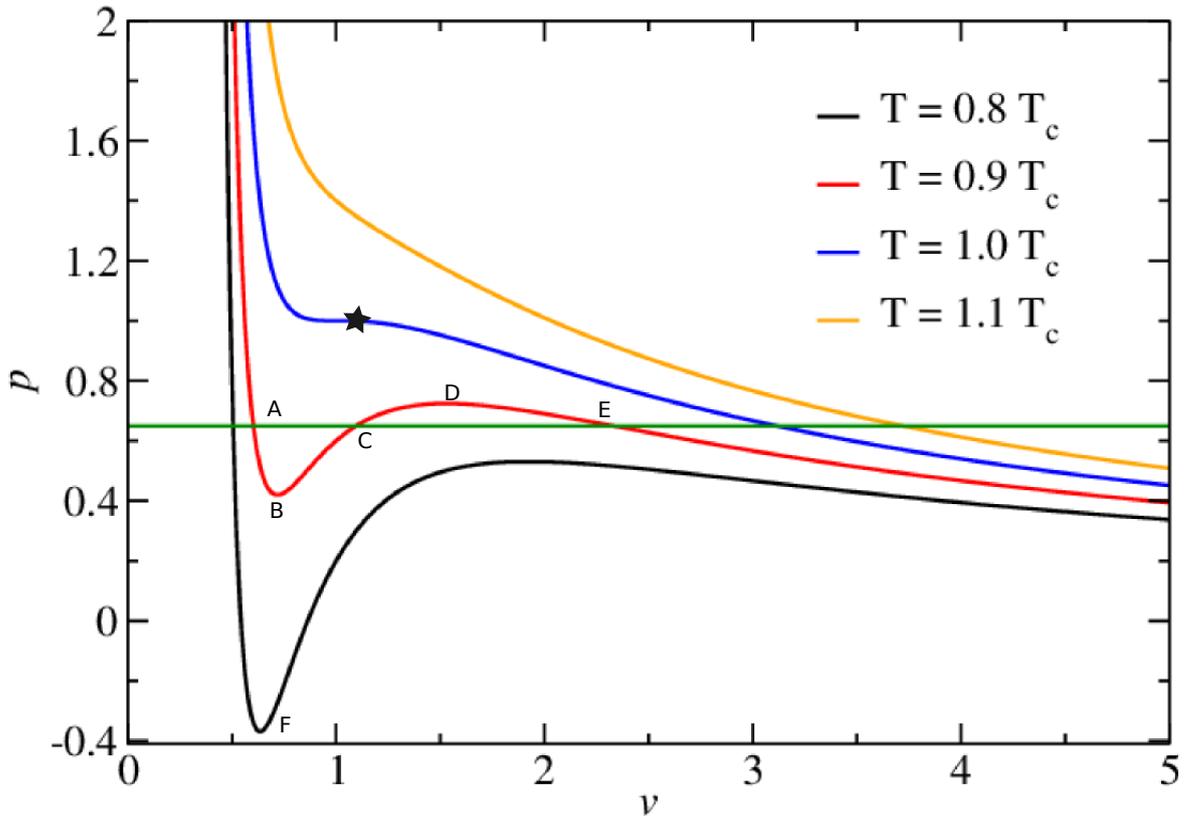


Figura 2.6: Isotérmicas de Van der Waals para diversas temperaturas. A pressão e o volume estão normalizados em termos de  $p_c$  e  $v_c$ , respectivamente.

situação para essa temperatura. Em grandes volumes as interações entre partículas são negligenciadas devido ao espaçamento entre as mesmas. Então, para  $v > v_D$  o sistema é caracterizado como um *vapor* de partículas onde a medida que aumenta-se o volume a pressão diminui. Para  $v < v_B$ , similar ao encontrado  $v < v_F$  para  $T = 0.8T_c$ , há um aumento da pressão quando o volume é diminuído. Nessa região a pressão é positiva, porém seu comportamento ainda diverge do gás ideal pois ainda há contribuição do termo  $B_2$ . Nesse momento dizemos que os sistemas com volume  $v < v_B$  estão na *fase líquida*. Porém, no intervalo  $v_B < v < v_D$  ao algo diferente. Nessa região há um aumento de pressão quando eleva-se o volume. Essa região é caracterizada por um valor negativo da compressibilidade térmica, dado por:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (2.62)$$

A compressibilidade térmica está associado a estabilidade termodinâmica. Se  $K_T > 0$  o sistema é caracterizado por um estado de equilíbrio. Isso acontece em regiões onde  $v < v_B$  ou  $v > v_D$ . No caso da região  $v_B < v < v_D$ ,  $K_T < 0$  caracterizando uma região de instabilidade termodinâmica, ou uma região onde o estado termodinâmico é do *não-*

*equilíbrio*. Na verdade, essa região é moldada como uma mistura de dois estados físicos: o gás e líquido. Porém, dependendo do volume existirá uma "preferência" maior do sistema está em uma fase do que em outra. Contudo, existirá um valor específico de volume que fará com que essa preferência seja a mesma, ou seja, nesse ponto dizemos que há uma *coexistência de fases*.

Para encontrar tal solução utilizaremos a chamada construção de Maxwell. Assim, para uma dada temperatura e uma dada pressão o sistema evoluirá para a coexistência de fases se tivermos o mesmo gradiente de partículas que fará o estado evoluir de líquido para gás e vice-versa. Portanto, a condição necessária para termos coexistência de fases deve acontecer quando o potencial químico do sistema for igual tanto a fase líquido como da fase gasosa.

$$\mu_l = \mu_g \quad (2.63)$$

Para calcular o potencial químico em um sistema com pressão e temperatura constante devemos possuir  $v(p)$  pois:

$$\mu = \int v(p) dp \quad (2.64)$$

Porém não temos essa função. Contudo, o comportamento inverso  $p(v)$  está associado a energia livre de Helmholtz, ou seja, para uma dada pressão fixa  $P^*$  (mostrado pela linha contínua na Fig. 2.6) podemos obter:

$$f_l - f_g = P^*(v_g - v_l) \quad (2.65)$$

por outro lado é possível obter  $f$  em termo da integral:

$$f = - \int p dv \quad (2.66)$$

Se garantirmos que as duas formas de calcular  $f$  seja iguais, garantiremos então que as áreas obtidas pela interseção da reta com pressão  $P^*$  e a curva  $p(v)$  sejam iguais. Em outras palavras, se a área formada pela reta e a curva contida no volume  $v \in [v_A, v_C]$  e a área delimitada pela mesma reta na região onde  $v \in [v_C, v_E]$  forem iguais, então garantimos que o potenciais químicos sejam iguais. Assim, os volumes extremos  $v_A$  e  $v_E$  serão os pontos relacionados a coexistência de fases.

Dessa forma, estuda-se cada isotérmica e verifica-se se há valores para a coexistência de fases. É evidente que tal coexistência somente existirá em temperaturas abaixo do ponto crítico. Além disso, observa-se que nos pontos B, D e F a compressibilidade térmica diverge, ou  $\frac{dp}{dv} = 0$ . Os volumes específicos que delimitam a região de fronteira entre equilíbrio e não-equilíbrio produzem a chamada linha *spinodal*. Essa linha está dentro da região de coexistência. Os estados que se encontram na região formada entre a coexistência e a *spinodal* são chamados de *Metaestáveis*. Aqui há ainda uma mistura entre as duas fases, porém há um equilíbrio favorecendo a uma das fases existentes.

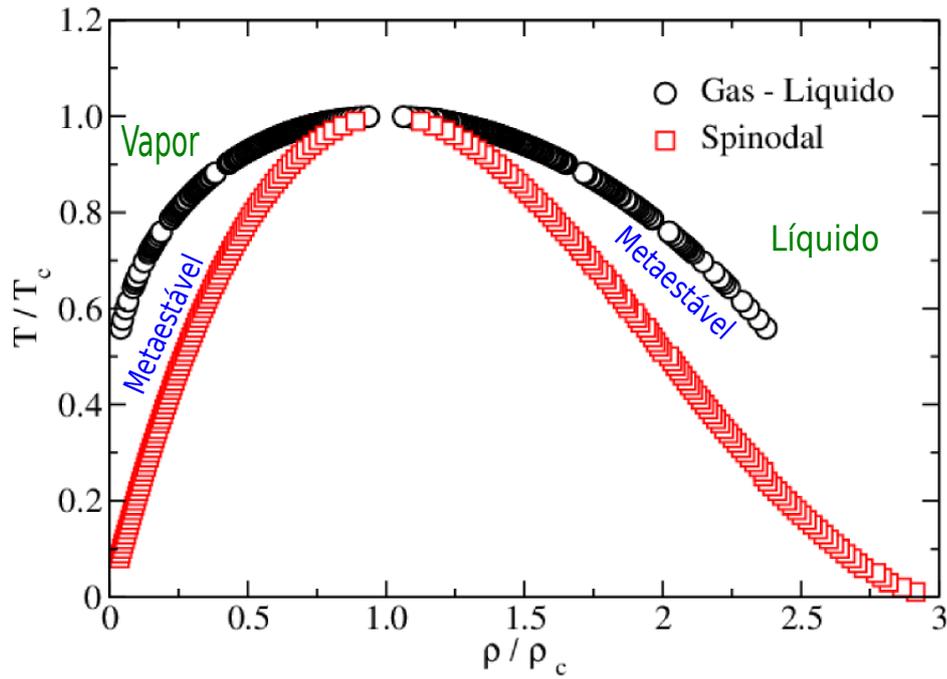


Figura 2.7: Coexistência de fases gás-líquido e linha *spinodal*. Resultados relativos da Eq. 2.61 em termos dos valores críticos. Onde  $\rho = \frac{1}{v}$  é a densidade do sistema.

Na Fig. 2.8 apresenta-se os resultados da coexistência de fases para um sistema modelado por um potencial do tipo LJ. Nota-se que há um favorecimento da criação da região de coexistência a medida que eleva-se o alcance do potencial de interação. Observa-se também um aumento da densidade limiar da fase gás-líquido. Ou seja, a medida que o potencial do sistema aproxima-se de uma interação do tipo HS este faz com que desapareça a região de coexistência.

Para interações de curtíssimo alcance, em regimes de temperaturas um pouco maiores que a temperatura crítica, o sistema constrói aglomerados a medida que eleva-se a densidade. Nesse instante, a dinâmica das partículas tornam-se "aprisionadas" devido a geometria das mesmas. A partir de uma certa densidade o sistema praticamente não consegue difundir, iniciando assim um aumento significativo na pressão do sistema ( $p \rightarrow \infty$ ).

Nesse instante, as partículas organizam-se localmente em posições equidistantes. Porém, o conjunto total não tem padrão definido. Esse estado físico é chamado de *glass* (vidro). Um vidro é semelhante a um líquido devido a sua estrutura desordenada. Tanto por ter característica de desordem como na medição de padrões de interferência obtidos em experimentos de raio-x e difração de elétrons e nêutrons. Esse padrões de interferência podem ser calculados com a ajuda do fator de estrutura, dado por:

$$S(q) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N |\exp(-iq(r_i - r_j))| \quad (2.67)$$

onde  $q$  é o vetor de espalhamento e  $r_i$  é a posição da partícula  $i$ . A diferença essencial entre vidro e líquidos está no tempo de relaxação dos mesmos. O líquido facilmente difunde em temperatura ambiente, por outro lado, um vidro pode demorar décadas para difundir-se. Para um tempo muito longo, ou seja, "infinito", dizemos que tal sistema é chamado de vidro ideal. Devido ao longo tempo de difusão, semelhante a um sólido, este é comumente chamado de *sólido amorfo* [33].

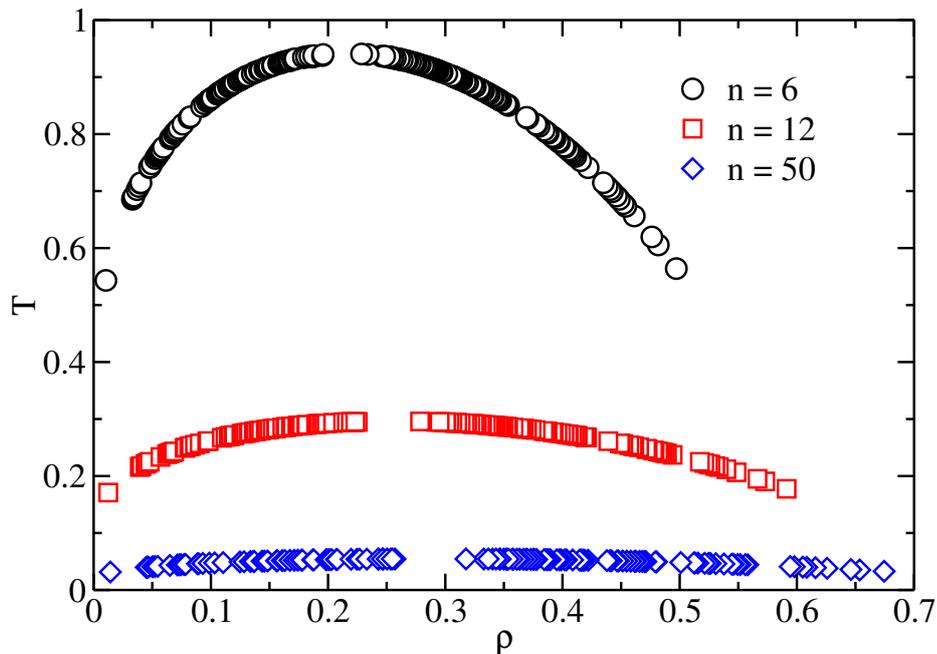


Figura 2.8: Linhas de coexistência de fases para o potencial LJ para diversos valores de  $n$ . Observa-se que a medida que o alcance do potencial é elevado, ou seja, menor valor de  $n$ , a região de coexistência é favorecida. A temperatura e a densidade são normalizados em termos de  $\frac{\epsilon}{k_b}$  e  $\sigma^{-3}$  respectivamente.

### 2.3.2 O estado gel

Nas seções anteriores, discutiu-se as possíveis fases em que o sistema de partículas interagente podem ser encontradas. É visto na Fig. 2.8 que o alcance da interação modifica a coexistência de fase, e que no caso de potenciais de curto alcance essa regime quase desaparece. Por outro lado, para regimes de densidades elevadas, o sistema pode evoluir para um vidro, forçando assim o sistema a um aprisionamento cinético devido a geometria das partículas em  $T > T_c$ .

O termo **aprisionamento cinético** (ou aprisionamento dinâmico) é resultado da observação do comportamento da difusão das partículas. Nesse caso, observa-se o valor do coeficiente de difusão dado por:

$$D(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6Nt} \left\langle \sum_{j=1}^N |\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)|^2 \right\rangle \quad (2.68)$$

onde  $\vec{r}_j(t)$  é a posição da partícula  $j$  no tempo  $t$ . No caso de um sistema aprisionado, em condições ideais, o coeficiente de difusão torna-se um valor constante e a curva formada por  $6NtD(t)$  torna-se constante no tempo. Com isso não há, em média, movimentação das partículas.

Além das fases discutidas anteriormente, existe um estado físico que pode ser considerado uma "mistura" de todas as características anteriores. Esse estado é o *gel*.

Um gel é estado desordenado da matéria produzido em baixa densidade. Ele pode ser encontrado via um aprisionamento cinético feito a partir de ligações covalente regidas pelos seus componentes. Dessa forma, as partículas ligam-se produzindo vastas cadeias de coloides que ramificam-se produzindo espaços vazios na amostra. Um gel pode ser elástico e gelatinoso (como em geleias de frutas) ou pode ser rígido (como géis de sílica). A alta energia de coesão ao qual forma uma grande rede de partículas em baixas densidades dá ao gel uma propriedade particular. Ele possui comportamento semelhantes a um sólido devido a sua alta resistência a cisalhamentos. Por outro lado, ele assemelha-se a um líquido devido ao seu comportamento estrutural não possuir padrões do ordenamento.

Para produzir um gel é necessário partículas com interação atrativa (soluto). Com isso, mistura-se tais partículas em um solvente e observa-se o efeito de aglomeração das mesmas. Sobre certas condições o sistema agrega-se em uma infinita rede de partículas formando assim um sistema *percolado*, produzindo assim o gel. Nesse contexto, os géis são separados em duas classes: o gel físico e o gel químico

Os **géis químicos** são polímeros que agregam-se devido a sua ligação covalente. Exemplos de géis químicos são as resinas de epóxi e a borracha, no qual o processo de fabricação normalmente é produzindo por vulcanização [34]. Esse processo de produzir o gel é feito via ligações químicas irreversíveis. O processo de polimerização pode ser visto na Fig. 2.9, onde  $\alpha$  é a fração de ligações, chamado de conversão química [35]. Note que a medida que os colides são dispersos há um crescimento de  $\alpha$  caracterizando o surgimento de ligações. Para  $\alpha = 0.50$  o sistema cria uma rede percolada aprisionando as partículas em um aglomerado rígido com baixa difusão. Nesse momento dizemos que o sistema virou um gel, em outras palavras, géis químicos são oriundo, necessariamente, de um sistema percolado. A medida que acrescenta-se partícula o sistema "trava" e o valor de  $\alpha$  torna-se constante no tempo. A partir desse ponto o sistema praticamente difunde produzindo assim o vidro. Com isso, é possível observar que as fases de gel e vidro são estados bem próximos. A diferença aparente está na densidade ao qual as mesmas são produzidas.

Por outro lado, existem os **géis físicos**. Estes possuem ligações onde a energia de coesão é da ordem da flutuação térmica do sistema. A diferença principal entre géis químicos e físicos está associado ao tempo de ligação. Para o gel químico as ligações são irreversíveis fazendo com que seja necessário o tempo de ligação infinito. O gel físico

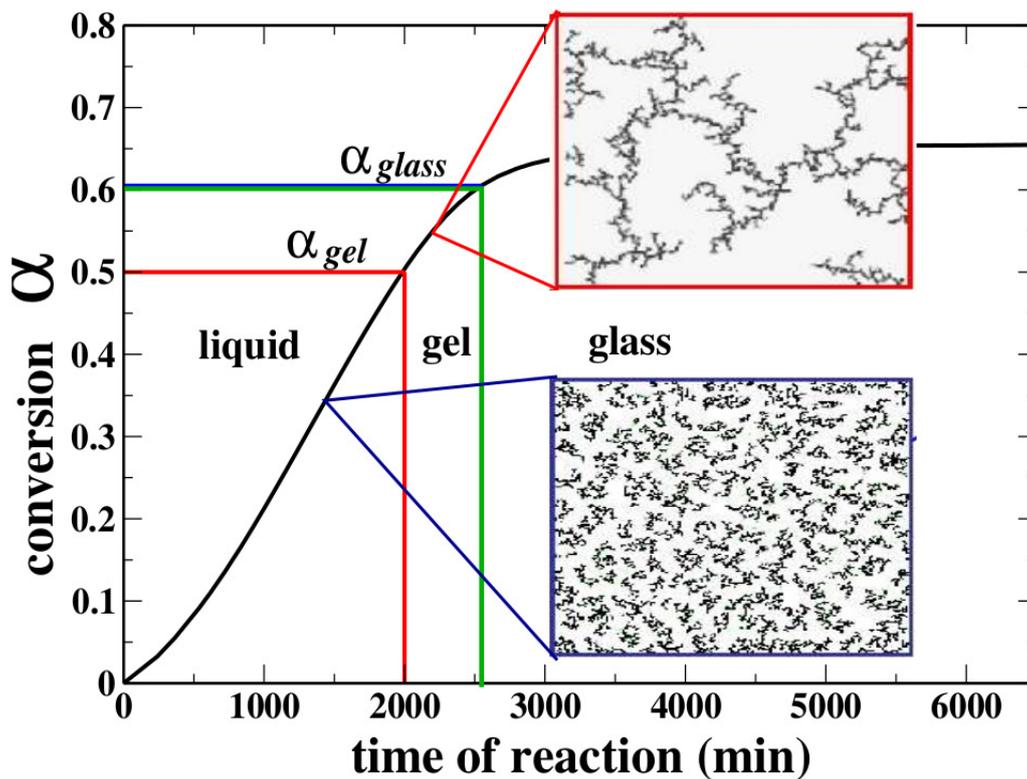


Figura 2.9: Comportamento da fração de ligação com o tempo. Observa-se que, para um dado  $\alpha$ , há uma região onde o sistema é representado por uma grande rede de partículas que ramifica-se produzindo assim um sistema percolado. Nesse caso, se as ligações forem irreversíveis, dizemos que o sistema torna-se um gel. A medida que a densidade é elevada, ou  $\alpha \rightarrow 1$  o sistema torna-se um vidro. [35]

garante um bom tempo de ligação entre as partículas, porém, devido a energia térmica do sistema, há ocorrência de criação e destruição de ligações em todo tempo fazendo com que as ligações tenham um tempo finito, porém longo. Há três maneiras de produzir um gel físico:

1. Uma rota que leva ao **gel do não-equilíbrio**: Esse caminho é criado por partículas que possuem interações isotrópicas e de curtíssimo alcance. A ideia é resfriar o sistema de modo que produza diminuição no comportamento difusivo das partículas. O resfriamento deve ser intenso para que seja possível acessar a região dentro da fase de coexistência.
2. Para produzir a primeira rota do **gel de equilíbrio** é necessário a utilização de um potencial competitivo entre as partículas. Nesse caso, a região de coexistência é desfavorecida e o equilíbrio é feito dentro de uma região onde há percolação.
3. Por fim, há uma segunda rota de criação de gel no equilíbrio pode ser obtido pela

diminuição da valência de interações entre as partículas. Semelhante ao que é visto em géis químicos.

### 2.3.3 Gel do não-equilíbrio

Experiências e simulações [36, 37, 38] tem mostrado que partículas com potencial do tipo esfera dura, juntamente com uma interação atrativa de curto alcance, podem produzir uma região de coexistência. Foi apresentado na seção anterior que se o alcance do potencial de interação atrativa é pequeno a região de coexistência é desfavorecida. Dessa forma, para acessá-la é necessária uma redução da temperatura do sistema. Como a região de coexistência é bem vasta, o resfriamento penetrará na região de coexistência dentro da *spinodal*, ou seja, o sistema estará fora do equilíbrio. Devido ao baixo alcance da interação é pouco provável que possa-se estabilizar um sistema dentro da região metaestável. Nesse instante, o sistema faz com que o tempo de vida das ligações aumente. Por outro lado, a instabilidade termodinâmica faz com que aglomerados sejam modelados constantemente até que para uma dada densidade o sistema possa percolar. Infelizmente, dentro dessa região é bastante complicado saber exatamente onde ocorrerá a transição de percolação visto que há vários valores possíveis de mínimos de energia que o sistema possa acessar. Por outro lado, o resfriamento em densidades elevadas, mas não tão grandes para produzir o estado de vidro, podem produzir o aprisionamento cinético das partículas. Com isso, somente é possível encontrar o estado de gel com a observação do comportamento dinâmico do sistema. Dizemos então que um gel é do não-equilíbrio quando o mesmo é acessado por um profundo resfriamento dentro da região *spinodal* produzindo um sistema percolado e aprisionado cineticamente, semelhante ao vidro.

Para temperaturas dentro da região de coexistência não se sabe ao certo onde há a transição que leve os aglomerados do sistema para o estado de vidro. Apenas acredita-se que o estado de gel possa ser encontrado próximo ao estado de vidro devido a alta densidade. A diferença entre vidro e gel está no fato que só é possível encontrar gel em um sistema com interação atrativa. O vidro pode ser oriundo de sistemas alta densidade produzido por repulsões de curto alcance semelhante ao potencial HS. Na Fig. 2.10 está representado um esquema para obtenção de um gel do não-equilíbrio. Onde o resfriamento altas densidades leva o sistema a um aprisionamento cinético.

### 2.3.4 Gel do equilíbrio

Partículas coloidais podem ser funcionalizadas com uma carga efetiva que depende da combinação entre os componentes do solvente. Além da atração produzidas por ramificações orgânicas é possível adicionar termos repulsivos à interações entre partículas mediante a carga superficial sobre a mesma. O alcance do potencial de interação pode ser controlado pelo PH da solução. Dessa forma, podemos atribuir para tais sistemas um potencial de interação dado por uma soma de termos atrativos do tipo LJ juntamente

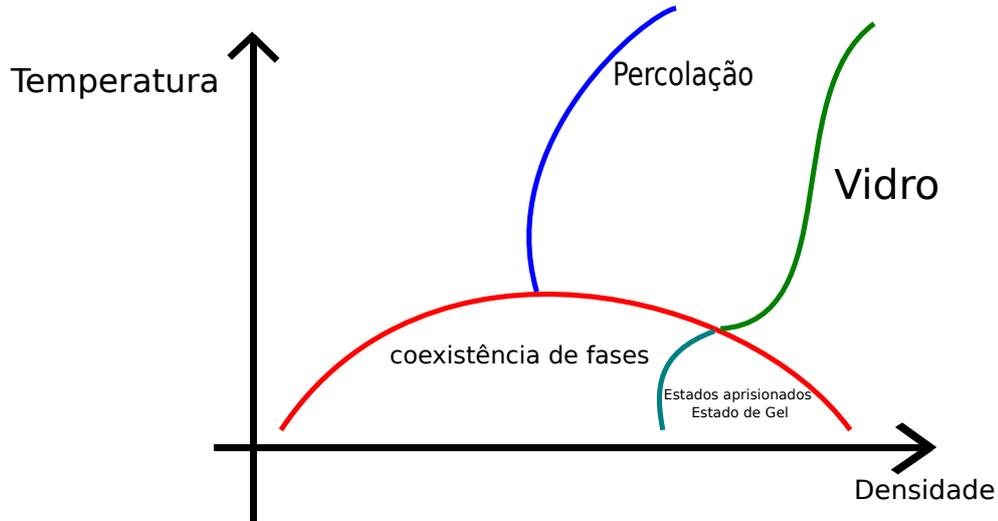


Figura 2.10: Ilustração para se obter um possível estado de gel do não-equilíbrio gerado a partir de partículas com interações isotrópicas puramente atrativas e de curtíssimo alcance. Esse estado aprisionado dinamicamente é encontrado dentro da região de coexistência em densidades elevadas.

com uma parte repulsiva tipo Yukawa que produzirá efeitos semelhantes a interações de carga. Com isso, temos que

$$U(r_{ij}) = 4 \left[ \left( \frac{1}{r_{ij}} \right)^{2n} - \left( \frac{1}{r_{ij}} \right)^n \right] + A \frac{\exp(-\kappa r_{ij})}{\kappa r_{ij}} \quad (2.69)$$

onde  $A$  é um coeficiente de energia da interação repulsiva e  $\kappa$  é uma constante relacionada com o comprimento de Debye que indica o alcance da interação entre as partículas. Na Fig. 2.11 é mostrado o comportamento do potencial de interação em diversos casos.

Neste caso, a fase de coexistência dar lugar a uma região de estabilidade onde há formação de aglomerados de partículas. Devido a parte repulsiva do potencial de interação, é possível criar aglomerados como cadeias quase lineares ou até blocos de partículas onde os aglomerados tomam formas de corpos irregulares maiores que repelem-se uns aos outros.

Em baixas temperaturas é possível obter estruturas estáveis, ou seja, no equilíbrio, pela observação do comportamento de parâmetros estáticos. Por exemplo, utilizando o fator de estrutura (Eq. 2.67). Se tomarmos o exemplo de um potencial da Eq. 2.69 com  $A = 20$  veremos que a energia mínima de interação se dá pela repulsão entre as partículas do sistema. Os aglomerados criados formularão uma interação repulsiva entre si. Dessa forma, em baixas temperaturas, o sistema se organizará em *crystalóides* formando uma rede irregular de aglomerados repulsivos. Essa fase de aglomerados é chamada de *Wigner Glass*. No caso do potencial com  $A = 10$ , onde a energia mínima de interação favorece a construção de aglomerados, estes criam padrões de moléculas lineares que ramificam-se em todo o volume do sistema. Todos esses comportamentos são vistos em combinações de parâmetros da Eq. 2.69. Por exemplo, para  $A = 8$ ,  $n=18$  e  $\kappa = 2$  a fase de aglomerados

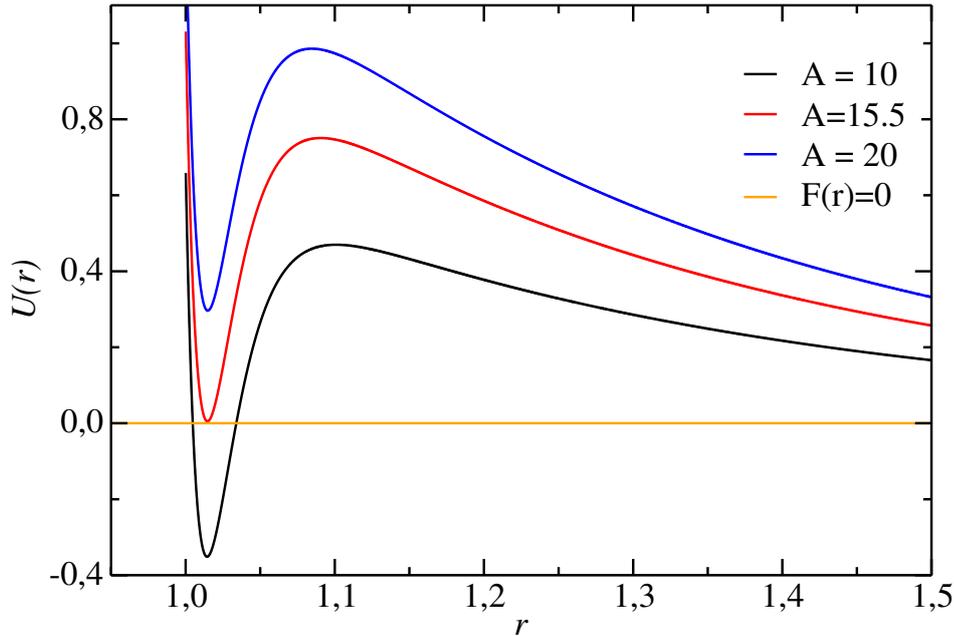


Figura 2.11: Comportamento do potencial de interação do tipo LY para os parâmetros  $A = 10$ ,  $A = 15.5$  e  $A = 20$ . Onde fixa-se os parâmetros  $n = 50$  e  $\kappa = 2$ . Representa-se também uma função  $F(r)=0$  para comparação. Em todos os potencial  $U(r = 10) \approx 0$ .

é caracterizado por uma *espiral de Bernal*[40].

Ainda em baixas temperatura, com o incremento da densidade, observamos que o sistema percola e que neste instante o comportamento da difusão das partículas é reduzido, produzindo assim o gel. Portanto, a produção de um gel, via potencial competitivo, é alcançada inicialmente por parte da aglomeração de partículas que estão em fase de equilíbrio e evoluem, a medida que eleva-se a densidade, para um sistema percolado. Na Fig. 2.12 é apresentada uma ilustração para obtenção do gel de equilíbrio. De forma similar ao visto para o gel do não-equilíbrio, é necessária obter as informações dinâmicas do sistemas para verificar se o estado está realmente aprisionado cineticamente.

São apresentados nas Figs. 2.13, 2.14 e 2.15 os resultados obtidos por simulação de Dinâmica Molecular (DM) de um sistema bidimensional de partículas sujeitas aos potencial da Eq. 2.69 com  $A = 20$ . Onde  $\eta$  é a fração de ocupação do sistema dado por  $\eta = \frac{N\pi\sigma^2}{4L^2}$  ao qual  $L$  é o tamanho da caixa de simulação. O sistema é submetido a uma temperatura  $T^* = 0.1k_bT$ , utilizando o termostato de Berendsen para o alcance do equilíbrio [39]. Nota-se na Fig. 2.13 que há uma formação de aglomerados irregulares. Devido a alta temperatura tais aglomerados compartilham, a todo tempo, partículas entre si desfavorecendo a construção uma estrutura rígida. Esse fluido possui vários tipos de tamanhos de aglomerados. Na Fig. 2.14 estão representados a distribuição de tamanhos de aglomerados  $n(s)$  ao qual observa-se que há predominância de monômeros ( $s = 1$ ), porém, a medida que eleva-se a fração de ocupação do sistema nota-se uma maior frequência de aglomerados de tamanhos maiores. Para uma dada fração de ocupação o

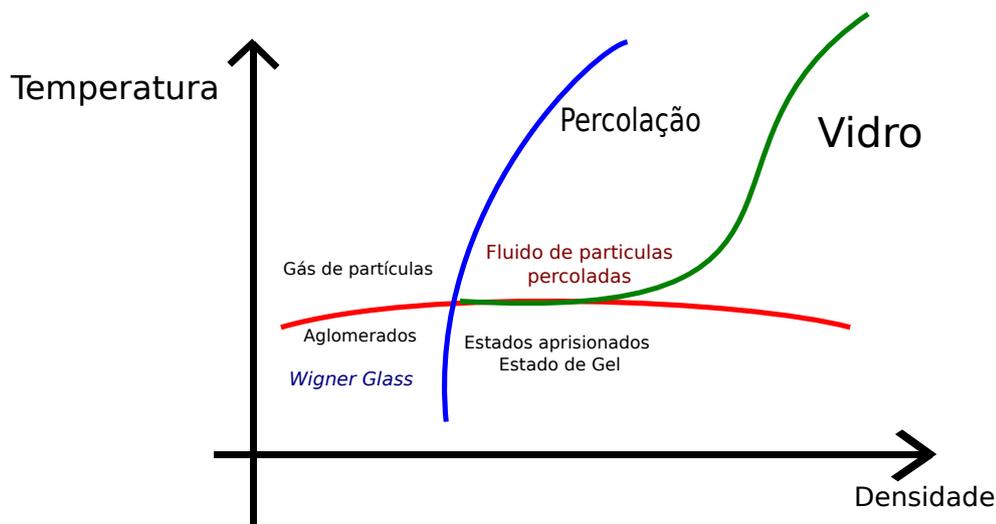


Figura 2.12: Ilustração para se obter um possível estado de gel do equilíbrio gerado a partir de partículas com interações isotrópicas e competitivas. Esse estado aprisionado dinamicamente é encontrado dentro de uma região formada por estruturas do equilíbrio providas inicialmente por aglomerados que podem ser rearranjados como estruturas tipo *Wigner – Glass* ou espirais de Bernel.

o sistema é caracterizado por um grande aglomerado, produzindo um pico na distribuição  $n(s)$  ( $s \approx 700$ ), ao qual caracteriza a transição desse sistema para a percolação [40].

Por fim, é mostrado na Fig. 2.15 a probabilidade de ligação em função do número de vizinhos. Nota-se que há uma maior concentração em  $N_b = 2$ . Esse número indica que as possíveis estruturas formadas modulam ligações "quase lineares". Tal resultado assemelha-se ao comportamento previsto em estruturas de géis. Porém, nesse caso, não podemos afirmar que o estado percolado encontrado é um gel. Acredito que com a diminuição da temperatura seja possível acessar tal estado de aprisionamento dinâmico.

### 2.3.5 Partículas *patchy* e o estado de gel do equilíbrio

Uma rota diferente para o alcance do gel do equilíbrio é dado pela presença adicional de uma direção preferencial de interação atrativa entre partículas, ou seja, a produção de sítios ativos na superfície pode ser utilizado como valências de ligações entre colóides para tentar "imitar" ao que é encontrado em sistemas de géis químicos. Nesse quadro, destacam-se as chamadas partículas *patchy*. A funcionalidade de cada sítio ativos, chamados de *patches*, e a quantidade dos mesmos produzirá estruturas diversas. As interações de curto alcance e atrativas entre *patches*, ao qual pode ser funcionalizadas via DNA vegetal, são promissoras para a formação de cadeias lineares, aglomerados quadrados, ou até estruturas do hexagonais tipo *honeycomb* que são dificilmente encontradas em modelos de interação isotrópica. Na Fig. 2.16 estão representados algumas estruturas obtidas por simulação de dinâmica molecular para sistemas com  $p = 2$ ,  $p = 3$  e  $p = 4$ . As deformações estruturais

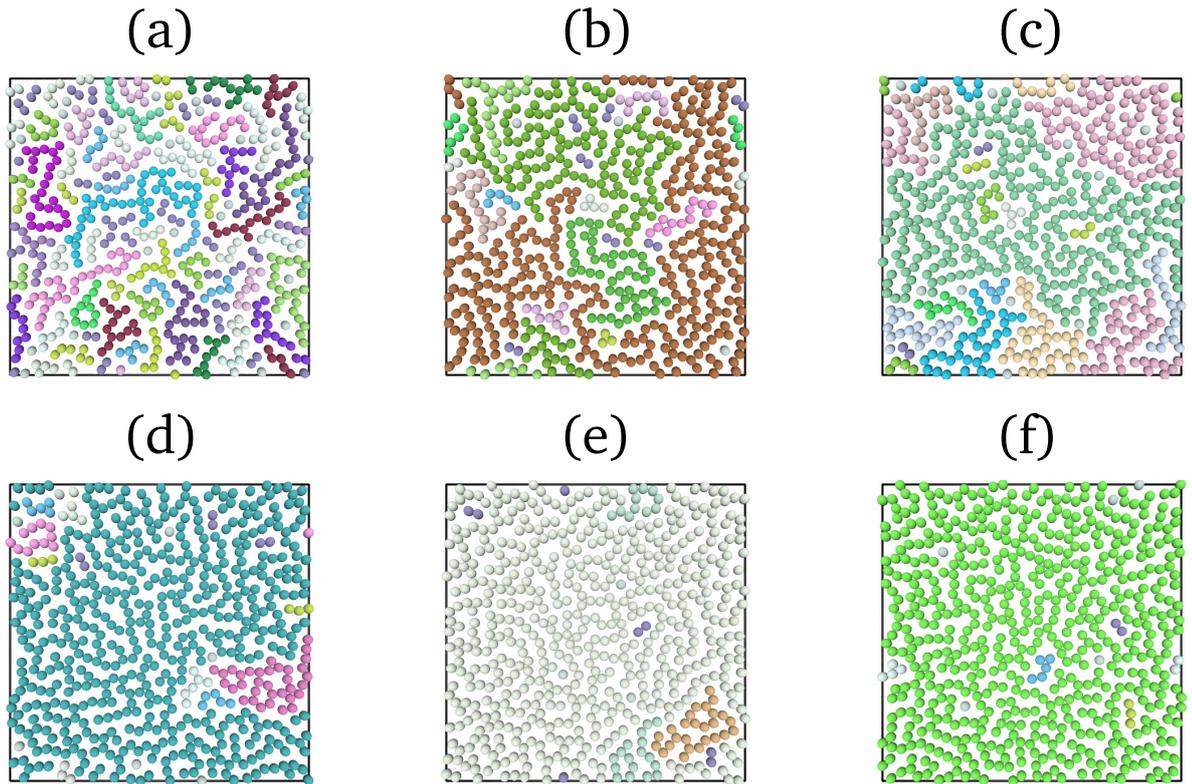


Figura 2.13: Configurações estruturais para  $A=20$ . (a)  $\eta = 0.431$ , (b)  $\eta = 0.479$ , (c)  $\eta = 0.486$ , (d)  $\eta = 0.494$ , (e)  $\eta = 0.502$  e (f)  $\eta = 0.510$ . As cores representam o tamanho do aglomerado.

são providas da alta temperatura do sistema.

Dessa forma, iremos supor a existência de partículas *patchy* com uma quantidade  $p$  de *patches* organizadas simetricamente sua superfície do colóide e que há somente interação atrativa entre *patches*. Para o núcleo da partícula pode-se atribuir uma interação tipo HS. Nesse caso, espera-se que com  $p \rightarrow \infty$  o sistema convirja para um comportamento semelhante a partícula isotrópica com potencial SW (ou LJ). Com isso, espera-se que exista uma criação de uma região de coexistência de fases semelhante ao visto na seção 2.3.3. Porém, se  $p$  for pequeno, o sistema comportará-se semelhante a uma esfera rígida fazendo com que desfavoreça a região de coexistência. O que temos aqui é uma competição entre as duas rotas sugeridas anteriormente. De fato, a diminuição quantidade de *patches* dificultará o acesso a coexistência de fases. Por outro lado, isso fará com que aumente a competitividade do potencial de interação. Podendo assim prever a existência de uma região de estruturas no equilíbrio.

Para alcançar o gel de equilíbrio é necessário acessar uma região de baixa temperatura com uma densidade ideal que esteja fora da região de coexistência de fases e que produza uma aglomerado infinito, ou seja, um sistema percolado. Essa temperatura deve ser baixa o suficiente para que seja possível promover um aprisionamento dinâmico do sistema ao qual fará com que o tempo de ligação entre as partículas seja longo o bastante, porém

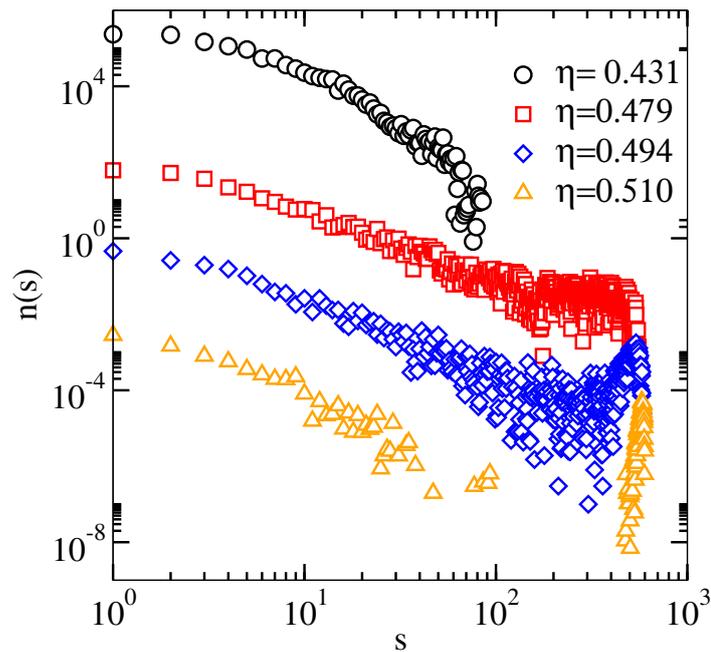


Figura 2.14: Distribuição de tamanho de aglomerado  $n(s)$  para diversos valores de fração de ocupação com  $A = 20$ . Os gráficos foram transladados para que seja possível verificar o comportamentos dos dados.

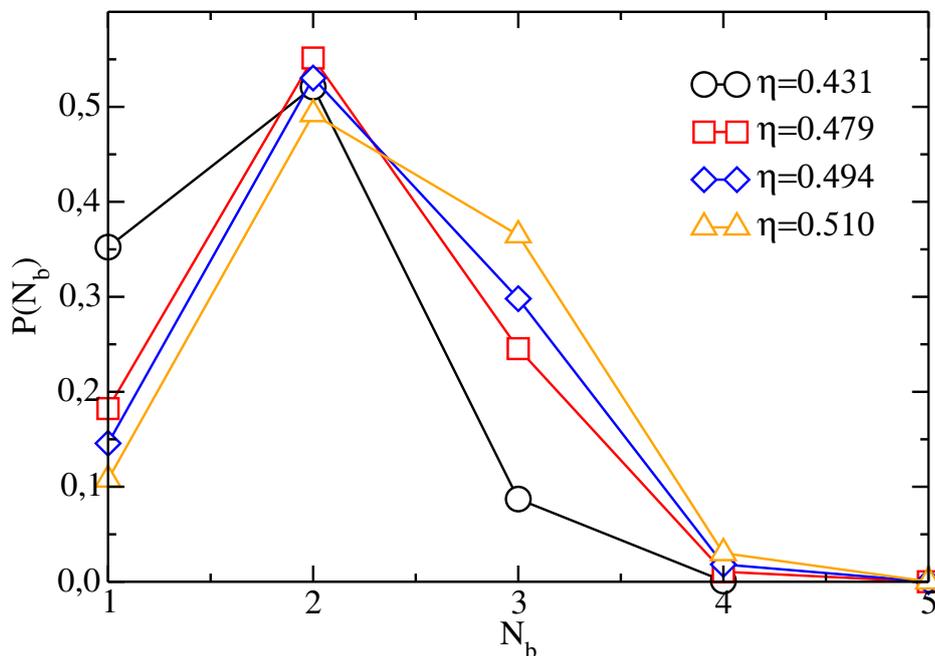


Figura 2.15: Probabilidade de ligação ( $P(N_b)$ ) em função do número de vizinhos ( $N_b$ ) para  $A = 20$  para diversos valores de fração de ocupação.

não necessariamente infinito, como é visto no gel químico.

Na Fig. 2.17 é apresentado uma ilustração sobre a rota para se alcançar o gel de

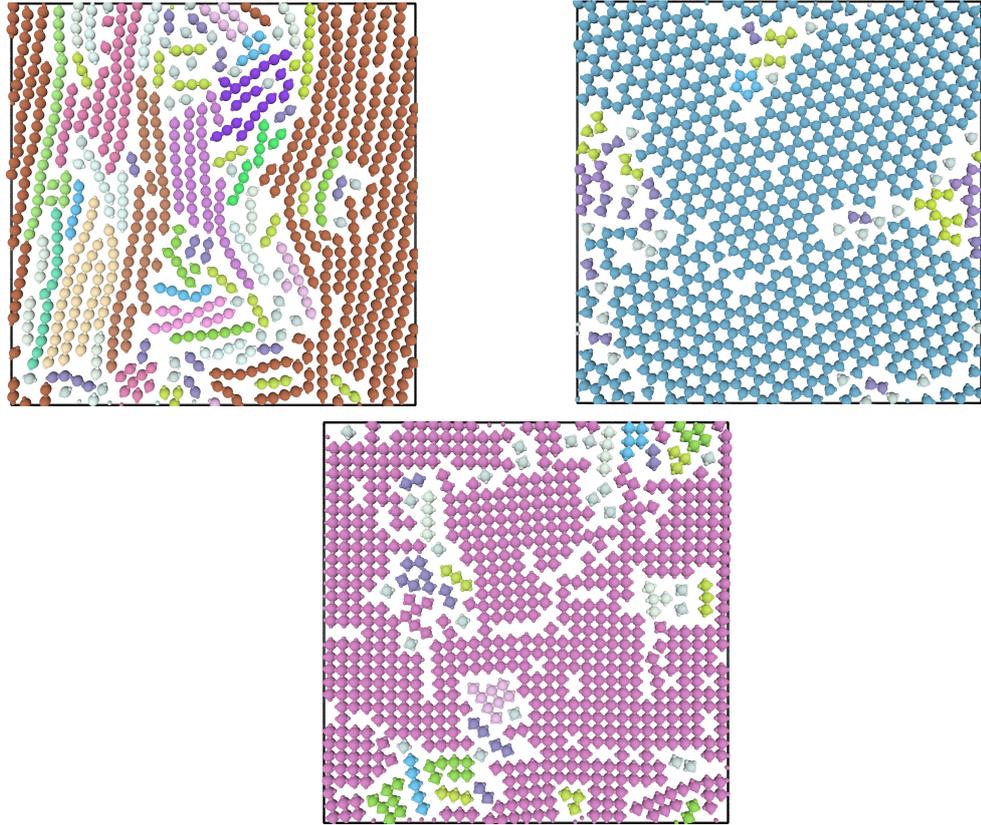


Figura 2.16: Estruturas obtidas por interações de partículas *patchy* com *patches* atrativos de curto alcance. No topo são apresentado resultados para  $p=2$  e  $p=3$  (da esquerda para direita). Abaixo uma estrutura resultante de partículas com  $p=4$  *patches*. A fração de ocupação de todas estruturas é  $\eta \approx 0.55$ . As cores representam o tamanho do aglomerado.

equilíbrio com partículas *patchy* com *patches* atrativos. Observa-se também a possível modificação da curva de coexistência de fases quando altera-se a valência da partícula. Nesse caso, a densidade limiar e a temperatura crítica de coexistência diminui com o valor de  $p$  facilitando o alcance à região de equilíbrio. Porém, a dificuldade em definir gel nesse caso está em prever a diferenciação entre esse estado e o estado de vidro visto que ambos têm comportamentos semelhantes em altas densidades, tanto dinâmicas como estruturais.

Observa-se que a forma do potencial de interação, isotrópico ou anisotrópico, puramente atrativo ou competitivo, com ou sem *patches*, modulará diferentes rota para alcançar o estado de gel, sendo ele do equilíbrio ou do não-equilíbrio. Não há uma definição concreta de se estabelecer o gel. Apenas argumentos que favorecem a existência do mesmo. Nesse caso, propriedades como a percolação estão intrinsecamente relacionados com a formação de gel, ou seja, para se ter um estado de gel é necessário a percolação. Porém, uma estrutura percolada não quer dizer necessariamente que é um gel. É preciso um lento comportamento dinâmico que só pode ser acessado em baixa temperatura. Dessa forma, a interpretação conjunta dessas duas propriedades podem garantir, para primeiros princípios, o estado de gel [41].

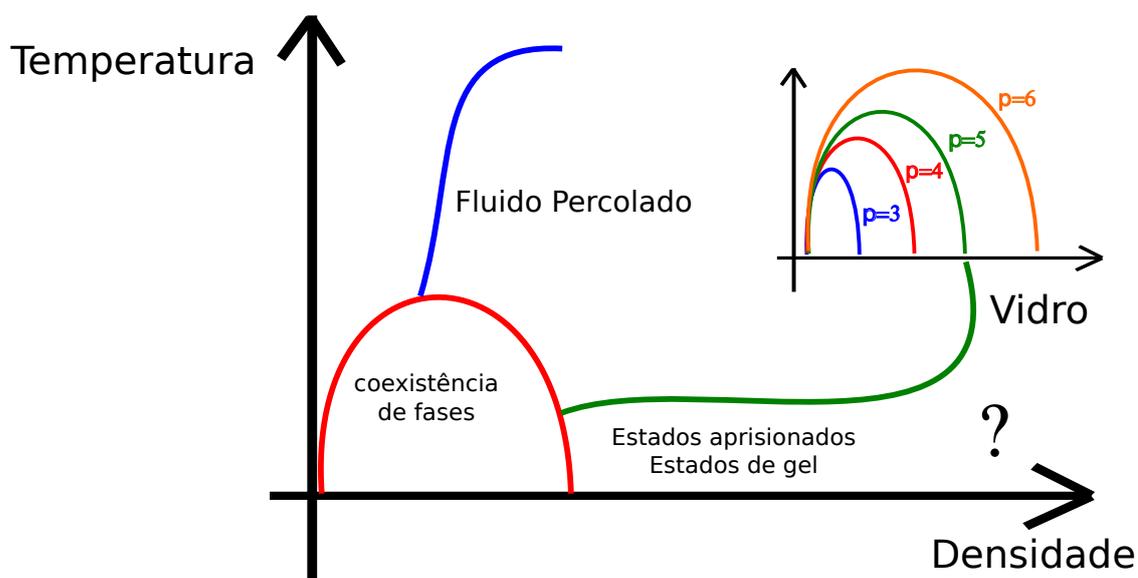


Figura 2.17: Ilustração para se obter um possível estado de gel do equilíbrio gerado a partir de interações partículas *patchy*. Aqui, o número de *patches* desfavorece a região de coexistência de fases produzindo, em baixa temperatura, uma região de equilíbrio para densidades fora da região de coexistência que formam rede de partículas percoladas. A dúvida está em saber qual seria o ponto de transição que diferenciaria este e o vidro em regimes de altas densidades, pois ambos possuem comportamentos semelhantes tanto dinâmicos, como estruturais.

### 3.1 Estudos anteriores

Introduzidos por Bianchi, as partículas coloidais inversas (IPCs) são coloides cuja interação anisotrópica é originada devido a presença de regiões carregadas na partícula de forma oposta em sua superfície. Em contraste com os coloides convencionais, onde os *patches* exibem interação atrativa de curto alcance, a interação entre os *patches* carregados é repulsiva, com a possibilidade de sintonizar a amplitude da interação, através dos parâmetros de blindagem da interação de Coulomb pelos íons na solução [43]. A carga uniforme de um IPC é modelada por uma carga central com sinal oposto em relação aos seus *patches*. Como consequência, a interação entre dois IPCs pode ser atrativa ou repulsiva de acordo com a orientação relativa entre eles. Um sistema com tais coloides é caracterizado por uma competição não trivial entre interações direcionais atrativas e repulsivas. Noya estudou o comportamento das possíveis fases das partículas coloidais com dois *patches* carregados em três dimensões [44]. Ele mostrou que o sistema exibe um diagrama de fase de equilíbrio incomum, caracterizado por uma ampla região onde uma nova estrutura composta por monocamadas coloidais paralelas são estáveis. Por outro lado, uma investigação de IPCs em duas dimensões mostrou diferentes tamanhos de aglomerados com ordem espacial e orientacional ajustável [24]. Neste estudo, foi incluída a interação eletrostática entre os coloides e o substrato. É interessante notar que estudos prévios de IPCs em duas e três dimensões considerava-os principalmente neutros, isto é, o valor absoluto da carga no centro é igual à soma das cargas nos *patches*. Recentemente, Peng apresentou um método para fabricar partículas *patchy* construindo-os com diferentes materiais no centro e nos polos [21]. O autor utilizou polimerização em emulsão semeada para fabricar um sistema quase monodisperso de partículas lineares e triméricas, ou seja, partículas com lobos opostos na superfície, semelhante a um hambúrguer. Note-se que materiais diferentes em um determinado solvente podem resultar em coloides carregados com partes superficiais com sinais opostos. Além disso, van Oostrum [27] criou IPCs com o centro carregado e *caps* nas bordas da superfície de cada partícula com sinal oposto onde as diferentes regiões de partículas (centro ou *caps*) podem ser distinguidas usando

microscopia de fluorescência.

Há um grande esforço tanto experimental como teórico nos estudos relacionados as possíveis estruturas que IPCs podem formar. Assim, nos próximos capítulos, mostraremos os comportamentos estruturais dos sistemas de IPCs com diferentes combinações de parâmetros que podem ser ajustados por materiais experimentais. Primeiramente, um modelo é mostrado com todos os parâmetros necessários. Depois, discutimos a possibilidade de estruturas produzidas por IPCs analisando apenas o potencial de interação. Mais tarde, os resultados das simulações são apresentados destacando as estruturas encontradas. Quando necessário, as funções auxiliares são usadas para analisar os resultados resumido-as em diagramas de fases.

## 3.2 Modelo

Por enquanto, consideramos um sistema bidimensional no qual IPCs são permitidos ocupar qualquer posição no plano 2D. Cada partícula tem uma massa  $m_0$  e um número  $p$  de *patch* em torno de sua superfície com distância angular  $\delta = 2\pi/p$  e distância radial  $\sigma/2$  do centro de partícula, onde  $\sigma$  é o diâmetro da partícula ( Fig. 3.1(a)). Para cada IPC, nós atribuímos uma carga pontual positiva  $Q$  no centro do coloide e uma carga pontual negativa  $-q$  para cada *patch*. A linha radial que liga o centro ao *patch* de cada IPC é chamada de eixo principal da partícula (Fig. 3.1(b)). Descrevemos assim uma IPC como uma partícula na forma de disco rígido com interação elétrica de carga líquida  $C = Q - pq$ . Assim, o potencial de interação de um par de partículas deve consistir em um termo de similar ao disco rígido (*hard-disk*- HD), devido à forma circular das partículas somado a um termo de interação elétrica devido a presença de pontos de carga. Para simular essas interações, assumimos que a interação repulsiva que regula a forma de um disco rígido seja semelhante ao termo repulsivo da interação de Leonard Jonnes (LJ) e que as interações elétricas sejam calculadas a partir do potencial de Yukawa. O potencial de interação de um par de partículas é dado por

$$U_{i,j} = U_{i,j}^{HD} + U_{i,j}^Y \quad (3.1)$$

com o potencial HD dado por

$$U_{i,j}^{HD} = h \left( \frac{\sigma}{r_{i,j}} \right)^{12}, \quad (3.2)$$

onde  $h$  é uma constante de energia. O potencial de Yukawa entre as diferentes partes carregadas dos coloides  $i$  e  $j$  é dado por:

$$U_{ij}^Y = \sum_{k=0}^p \sum_{l=0}^p \frac{Z_k Z_l \exp(-\kappa r_{kl}^{ij})}{\epsilon r_{kl}^{ij}} \quad (3.3)$$

onde  $\kappa$  é o inverso do comprimento de Debye e  $\epsilon$  é a permissividade média do meio. O valor de  $\kappa$  está relacionado com o alcance do potencial de interação. No limite  $\kappa \rightarrow 0$  o po-

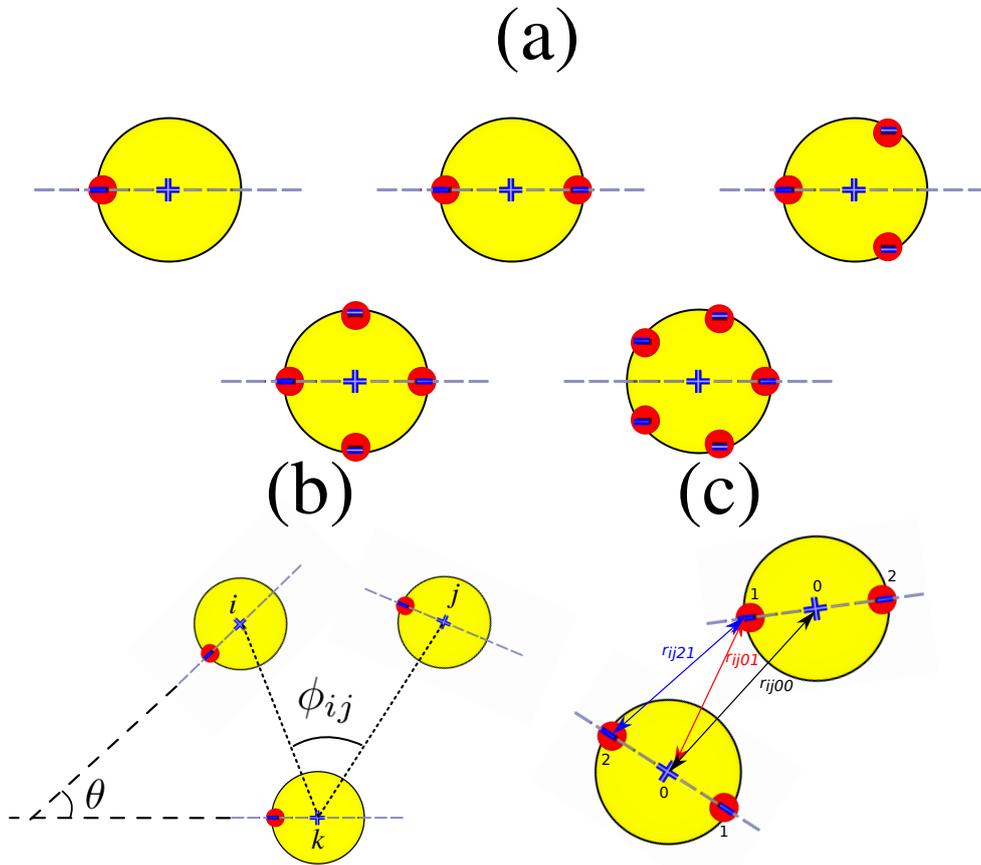


Figura 3.1: Visão esquemática do modelo de IPC com  $p = 1, 2, 3, 4$  e  $5$  patches (a). A cruz azul refere-se a carga positiva no centro do colóide enquanto os pontos vermelhos são os patches negativos na superfície. As linhas tracejadas azuis são os eixos principais de cada partícula.  $\theta$  é o ângulo entre o eixo principal de dois IPCs. O ângulo  $\phi$  é o ângulo entre as linhas que conectam os centros de dois IPCs  $i$  e  $j$  com a partícula central  $k$  como o vértice, onde  $i$  e  $j$  são vizinhas de  $k$ . O ângulo  $\Omega$  é o ângulo entre a linha que liga os centros de dois IPCs  $k$  e  $j$  e o eixo  $X$  (b). Em (c), mostramos uma visão esquemática de alguns exemplos das distâncias calculadas para a interação entre partículas com dois patches ( $p = 2$ ) da Eq. 3.5. O rótulo  $k = 0$  representa o centro positivo enquanto os índices  $k \neq 0$  representam os pontos de carga negativa de cada partícula. Assim,  $r_{ij01}$  representa a distância entre o centro da partícula  $i$  e o primeiro patch de partícula  $j$ .

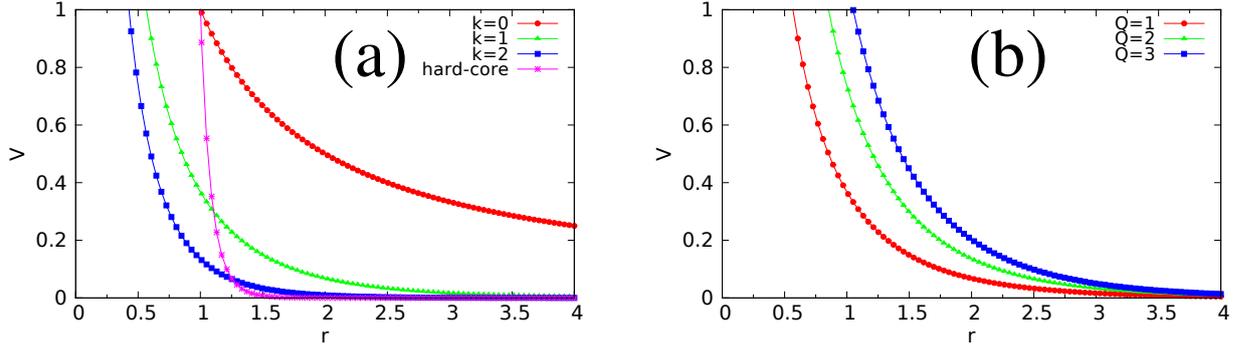


Figura 3.2: (a) Ilustração gráfica da contribuição radial do potencial Yukawa  $V(r) = \frac{Qe^{-\kappa r}}{r}$  com  $Q = 1$ . O potencial HD também é representado  $V(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$  com  $\sigma = 1$ ; (b) São apresentados comportamentos de diversos potenciais de Yukawa com  $\kappa = 1$  para vários valores de  $Q$ .

tencial de interação colombiano é obtido. Na prática, um sistema de partículas imerso em solução eletronicamente diluída é melhor representado pelo potencial de Yukawa porque as partículas do solvente criam uma "nuvem" eletrônica em torno do coloide com um sinal oposto. O resultado é que o potencial, inicialmente colombiano, reduz drasticamente seu efeito com a distância. Os comportamentos individuais de potenciais de interação comentados para diferentes constantes são representados nas Figs. 3.2(a)-(b).

Os termos  $r_{kl}^{ij}$  são as distâncias entre as diferentes partes de cada partícula  $i$  e  $j$  onde os índices  $k$  e  $l$  representam cada parte da partícula.  $k = 0$  e  $k \neq 0$  (ou  $l = 0$  e  $l \neq 0$ ) representam os índices para os centros e os *patches* de cada partícula, respectivamente. Então,  $Z_0 = +Q$  e  $Z_k = -q$  ( $k \neq 0$ ) representam as cargas de cada parte do IPC. Assim, para um dado par de IPCs, precisamos calcular  $(p + 1)^2$  termos de interações. Para revelar os parâmetros importantes que caracterizam o sistema, reescrevemos a energia  $U_{ij}$  em uma forma adimensional ( $u_{ij}$ ) fazendo uso das seguintes transformações variáveis:  $U_{ij}^Y = E_0 u_{ij}^Y$ ,  $U_{ij}^{HD} = E_0 u_{ij}^{HD}$ ,  $r_{ij} \rightarrow r_{ij}\sigma$ ,  $\kappa \rightarrow \kappa/\sigma$ . Onde  $E_0$  é a unidade de energia. Além disso, a carga líquida é normalizada em termos de  $q$  ( $C \rightarrow qC$ ), tornando-se  $C = \alpha - p$  onde  $\alpha = \frac{Q}{q}$  é a razão entre a carga no centro e a carga de um *patch*. O potencial de interação de pares torna-se (normalizado)

$$u_{i,j}^{HD} = \frac{h}{E_0} \left( \frac{1}{r_{ij}} \right)^{12} \quad (3.4)$$

e

$$u_{ij}^Y = \frac{q^2}{\epsilon\sigma E_0} \sum_{k=0}^p \sum_{l=0}^p Z'_k Z'_l \frac{\exp(-\kappa r_{kl}^{ij})}{r_{kl}^{ij}} \quad (3.5)$$

e a energia total torna-se

$$E_i = K_{Ti} + K_{Ri} + \sum_{i>j}^N U_{i,j} \quad (3.6)$$

$$E_i^* E_0 = \frac{m_o \sigma^2 v_i^{2*}}{2t_0^2} + \frac{1}{2} \frac{m_o \sigma^2 \omega_i^{2*}}{8t_0^2} + \sum_{i>j}^N u_{i,j}$$

$$E_i^* = \frac{\sigma^2 m_o}{2t_0^2 E_0} \left( v_i^{2*} + \frac{\omega_i^{2*}}{8} \right) + \sum_{i>j}^N u_{i,j}^* \quad (3.7)$$

onde  $Z'_0 = \alpha$  e  $Z'_k = -1$  ( $k \neq 0$ ) são parâmetros das cargas e  $K_{Ti}$  e  $K_{Ri}$  são termos de energia translacional e rotacional, respectivamente. Nós fixamos  $h = q^2/\epsilon\sigma = E_0$ . Assim, a unidade de tempo é escrita em termos de  $t_0 = \sqrt{\frac{m_o \sigma^2}{2E_0}}$ . Dessa forma, o estado fundamental dependerá do número de partículas  $N$  por unidade de célula computacional (ou seja, a fração de área  $\eta$ ), do banho térmico (temperatura), da razão entre as cargas  $\alpha$ , do número de *patches*  $p$  e do inverso do comprimento Debye  $\kappa$ .

A interação do nosso IPC depende da combinação de parâmetros físicos  $C$  e  $\kappa$  além do parâmetro geométrico  $p$ . Normalmente, no limite de temperatura zero, um sistema clássico pode ser configurado a partir da análise do comportamento da interação de pares entre seus componentes. Por exemplo, redes triangulares são facilmente observadas em sistemas com interação isotrópica repulsiva proporcional a  $1/r$  induzida por carga eletrostática [47]. Além disso, experimentalmente, as misturas de polímeros coloidais (revestimento de DNA) podem ser usadas para criar uma interação atrativa entre coloides [2]. A natureza da interação leva a criação de aglomerados ou cadeias maciças, que dependem da intensidade e alcance das forças atrativas entre seus componentes. Para a partícula *patchy* há uma complexidade devido à dificuldade de compreender a interação anisotrópica. No entanto, para sistemas de baixa densidade, é possível prever quais são as possíveis ligações ou estruturas que podem existir observando a menor energia potencial de interação entre um par de partículas independente de suas orientações. Para entender melhor as possíveis estruturas que IPCs podem formar, nós resumimos uma análise da menor energia potencial de interação entre um par de partículas.

Na Fig. 3.3(a)-(c) são mostrados os comportamentos da menor energia potencial de interação entre duas partículas para diferentes combinações de  $C$ ,  $p$  e  $\kappa$ . As curvas são resultados da minimização da energia em relação a todas as orientações possíveis das partículas relativas ao eixo principal. Em outras palavras, nós fixamos um IPC  $i$  no centro do sistema cartesiano com seu eixo principal na mesma direção de eixo  $X$ . Posicionamos outro IPC  $j$  a uma distância  $r_{ij}$  (centro a centro) da partícula  $i$  e testamos todas as combinações de  $\theta$  e  $\Omega$  (veja Fig. 3.1(b)) para encontrar a interação de energia mínima nesta posição. Dessa forma, representamos esses resultados para valores diferentes de  $C$ ,  $p$  e  $\kappa$  usando diferentes símbolos, cores e tipos de linhas, respectivamente, como função

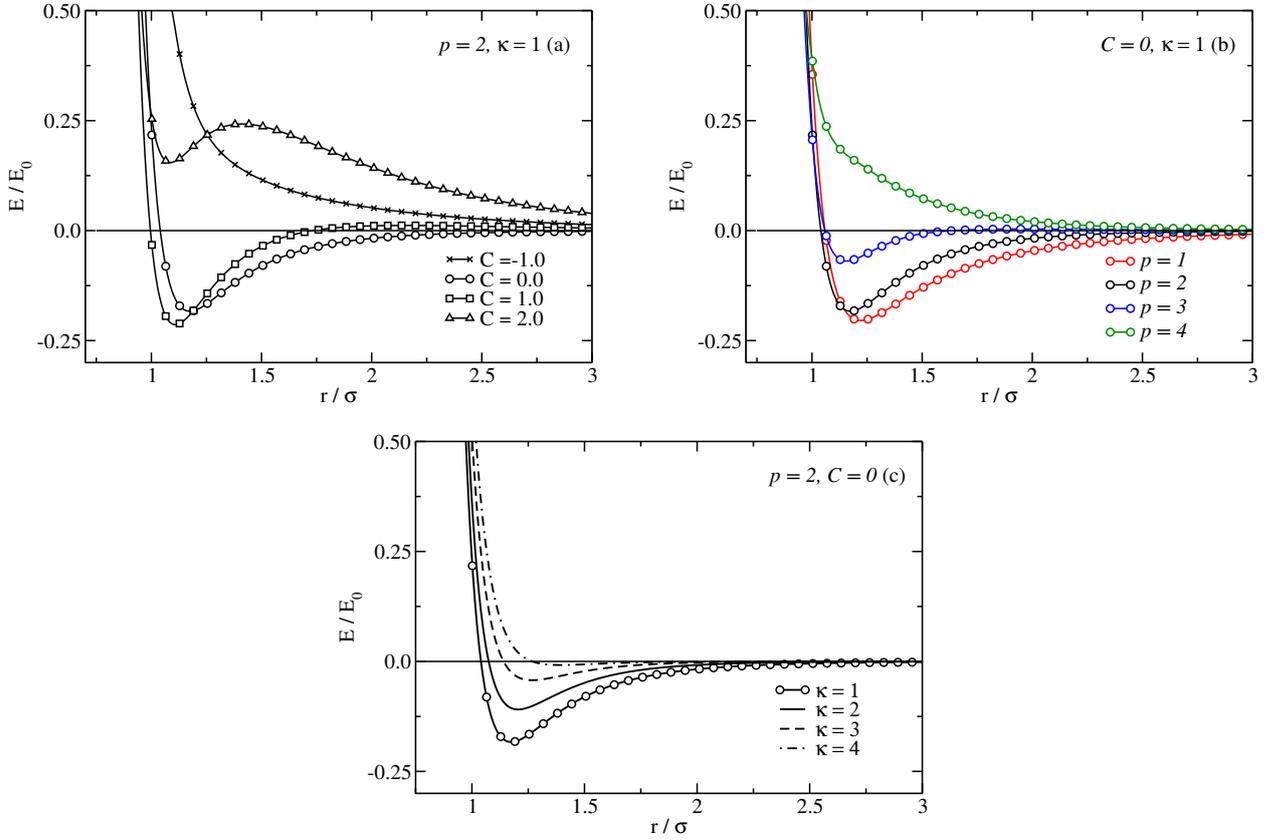


Figura 3.3: (a)-(c) Energia mínima de interação entre duas partículas como função da distância  $r$  para diferentes valores de carga líquida  $C$ , número de *patches*  $p$  e blindagem eletrônica  $\kappa$ , ou seja, energia minimizada em relação aos ângulos de orientação de partículas  $\theta$  e  $\Omega$  (veja Fig. 3.1).

da distância  $r_{ij}$ . Na Fig. 3.3(a), mostramos o comportamento de energia mínima para  $p = 2$  e  $\kappa = 1.0$  fixados. Para  $C = -1.0$  a energia potencial de interação tem um comportamento semelhante a um sistema de interação repulsiva. Esse comportamento ocorre porque a contribuição da parte atrativa do potencial entre o centro e os *patches* é fraca. Quando aumentamos o valor da carga líquida, essa atração aumentará criando um poço de potencial com energia negativa. Isso é mostrado para  $C = 0$ . No entanto, quando aumentamos o valor da carga líquida, aumentamos também a interação repulsiva entre os centros dos coloides. A energia potencial de interação cria, em longo alcance, um comportamento repulsivo. Assim, novas curvas são encontradas com um comportamento competitivo. Para  $C = 1.0$ , a energia mínima é encontrada quando as partículas são ligadas com uma pequena barreira de interação repulsiva em torno de  $r = 2.0\sigma$ . Para  $C = 2.0$  esse comportamento muda. A energia de interação mínima é encontrada quando as partículas são desconectadas ( $r \rightarrow \infty$ ). Porém é possível encontrar um pequeno poço de energia positiva em curto alcance. Para maiores valores de  $C$ , o comportamento da energia

potencial torna-se repulsivo novamente devido ao alto valor do termo repulsivo entre os centros das partículas. Assim, com o aumento da carga líquida de partículas, a partir de uma carga líquida negativa, a energia potencial mínima tem quatro comportamentos: interação repulsiva (*repulsive interaction* - RI), interação atrativa (*attractive interaction* - AI), interação competitiva com energia mínima em curto alcance (*competitive interaction with minimal energy in short range* - CISR), interação competitiva com energia mínima em longo alcance (*competitive interaction with minimal energy in long range* - CILR) e interação repulsiva (RI). Na Fig. 3.3(b) podemos observar um regime semelhante quando aumentamos o número de *patches* em torno da superfície da partícula para  $C = 0$  e  $\kappa = 1$  fixados. O aumento do número de *patches* dificulta a atração entre as partículas devido ao elevado número de termos repulsivos. A geometria quando  $p \rightarrow 0$  e  $p \rightarrow \infty$  são semelhantes às partículas isotrópicas. Assim, quando aumentamos o número de *patches*, a energia potencial mínima também evolui seu comportamentos na forma RI-AI-CISR-CILR-RI. Porém é importante notar que esses comportamentos dependem da escolha de  $C$  e  $\kappa$ . Para valores elevados de  $C$  ou  $\kappa$  a energia de coesão, responsável por grande parte das ligações, é praticamente nula tornando o potencial de interação praticamente repulsivo. Finalmente, na Fig. 3.3(c) é apresentado o comportamento da menor energia potencial de interação quando mudamos o inverso da seleção de Debye  $\kappa$  com  $C = 0$  e  $p = 2$  fixados. Nesse caso, o aumento de valor de  $\kappa$  diminui o valor da correlação energética entre duas partículas ligadas. Assim, o aumento do valor de  $\kappa$  diminui a contribuição da interação elétrica entre as partículas fazendo com que apenas exista a interação repulsiva HD. Nesse contexto, a interação de partículas pode ser mostrada como uma interação isotrópica. Em todos os casos mencionados, o aumento de valores  $C$ ,  $p$  e  $\kappa$  sempre convergem a interação para uma repulsão isotrópica. Para  $p > 4$  não é possível encontrar uma interação atrativa com energia mínima negativa. Para estes casos, apenas RI e CILR são possíveis. Mas, em um intervalo específico de  $C$ ,  $p$  e  $\kappa$  é possível encontrar a energia potencial com um comportamento atrativo. Nesse caso, a criação de aglomerados (*cluster*) é muito provável. É importante comentar que as energias mínimas encontradas, relativa ao potencial de interação de um par de partículas, não possuem os mesmos tipos de ligação. A distância mínima e o ângulo de orientação entre as partículas ligadas dependem da combinação  $C$ ,  $p$  e  $\kappa$ . Por exemplo, Para  $p = 2$  (Fig. 3.3(a)), o ângulo entre os eixos principais das partículas ligadas é  $\theta = \pi/2$  e  $\theta = 0$  para  $C = 0$  e  $C = 1.0$ , respectivamente. Assim, nosso modelo consiste em parâmetros com características que dependem da relação da carga ( $C$ ) e da geometria ( $p$ ) da partícula além das característica do solvente ( $\kappa$ ) tornando-o de grande valor para possíveis experimentos relativo à sistemas coloidais [48].

### 3.3 Visão geral das ligações entre IPCs

Para analisar as estruturas formadas por IPCs, simulamos diferentes sistemas usando Dinâmica Molecular (DM) [49] (veja o apêndice 7 para detalhes da simulação) com uma

caixa de simulação periódica repetida de área  $A = L^2$ . Nós reduzimos o potencial entre partículas em  $r = r_c$  onde a energia de interação entre dois IPCs, independentemente de  $\theta$ ,  $C$ ,  $p$  e  $\kappa$  aproxima-se de  $E_{max}(r_c) \sim 10^{-9}E_0$ . As equações de movimento, posição e orientação, são integradas usando o algoritmo *Velocity Verlet* com um passo de tempo de  $0.01t_0$ . Esse valor acelera a obtenção dos resultados e não produz sobreposições entre as partículas. A temperatura  $T$  é fixada por meio do termostato Berendsen com uma constante de tempo de 10 (*ensemble* NVT). Os resultados apresentados aqui são obtidos com a temperatura  $T/T_0 = 10^{-3}$ , que é constante durante todas as simulações com  $T_0 = \frac{1}{2}E_0k_b$  e  $k_b$  a constante Boltzmann. A fração de área é definida como  $\eta = \frac{N\pi\sigma^2}{4L^2}$ , que representa a fração da área disponível da caixa de simulação ocupada pelos IPCs. Diferentes valores das frações da área são obtidos usando uma caixa de simulação com tamanho constante e considerando diferentes quantidades de partículas ( $N = 600 - 2000$ ). Normalmente, as estruturas de equilíbrio são obtidas após  $10^6$  passos de tempo, que são suficientes para estabilizar a energia total do sistema para a maioria dos casos. Após o equilíbrio, nós realizamos  $2 \times 10^6$  passos adicionais de para medir as quantidades de interesse. Para alguns casos específicos, não é fácil encontrar a configuração estável devido ao grande número de estados metaestáveis (mínimos locais) no espaço de configuração. Um procedimento padrão para testar se a configuração é de mínima de energia foi realizado quando o sistema é aquecido e resfriado a taxas diferentes. Em seguida, comparamos todas as energias das configurações obtidas. Esse procedimento é repetido várias vezes em nossas simulações, além do caso de configuração inicial diferente. As fases de aglomerados são definidas por um critério visual e geométrico. Em todas as configurações obtidas, a separação entre partículas vizinhas em um aglomerado é menor que  $r_{bond} \approx 1.3\sigma$  ao qual consideramos um que par de partículas estão unidas. A razão é que, para tal separação, a distância entre partículas corresponde à área entre os dois primeiros picos na distribuição radial ( $g(r)$ ). Para um sistema de duas dimensões ele é representado por:

$$\begin{aligned} g_i(r) &= \frac{\Delta N}{2\pi r \Delta r} \\ g(r) &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N g_i(r) \end{aligned} \quad (3.8)$$

onde  $\Delta N$  é o número de partículas em torno da partícula  $i$  entre a distância  $r$  e  $r + \Delta r$ . O conhecimento da função de distribuição radial é importante pois ela pode ser medida usando microscopia de vídeo digital. O valor de  $g(r)$  está correlacionado com a probabilidade de encontrar uma partícula em uma distância  $r$ . Assim, o valor  $\eta\pi g(r)/4$  é a densidade local de partículas na distância  $r$  [67].

Primeiramente, para descrever a forma das ligações entre as partículas, nós simulamos vários sistemas para diferentes combinações de  $C$ ,  $p$  e  $\kappa$  em baixa densidade  $\eta = 0.078$ . Na Fig. 3.5(a)-(e), nós resumimos todos esses resultados. Cada diagrama representa o resultado das estruturas encontradas para diferentes números de *patches*  $p$ . Da Fig. 3.5

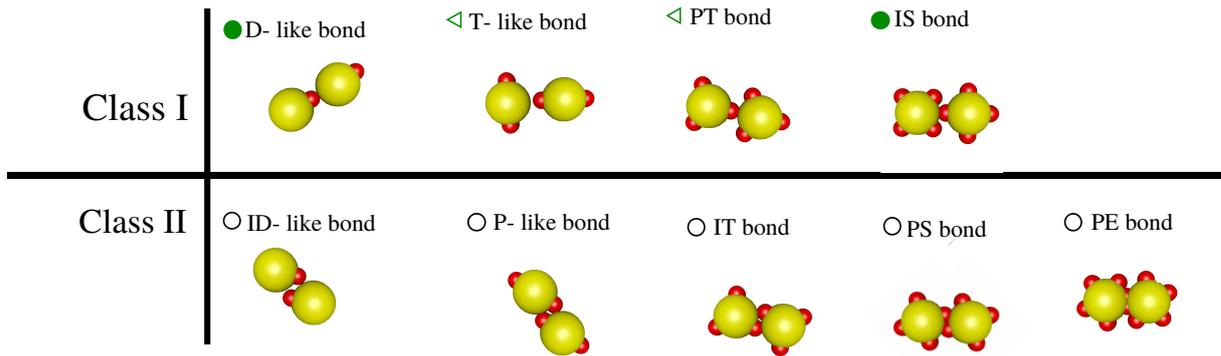


Figura 3.4: Os tipos de ligações relativas a IPCs são mostrados em resumo dividido em dois grupos: *Class I* e *Class II*. Ligação *D-like bond* (*Dipolar like*) e *ID-like bond* (*Inverse dipolar like*) são normalmente encontrados para  $p = 1$ . Ligações *T-like bond* (no formato de um *T*) e *P-like bond* (*Parallel like bond*) são tipicamente encontrados em  $p = 2$ . As ligações *PT bond* (*Parallel triangle bond*) e *IT bond* (*Inverse triangle bond*) são normalmente encontradas em  $p = 3$ . A ligação *IS* (*Inverse square bond*) e a ligação *PS* (*Parallel square bond*) são normalmente encontradas em  $p = 4$ . Para  $p = 5$  apenas a ligação *PE* (*Pentagonal bond*) é encontrado. Os símbolos próximos aos tipos de ligação representam as ligações em destaque encontrado nas respectivas estruturas (ver Fig. 3.5)).

(a) para Fig. 3.5(e) são mostrados os resultados de  $p = 1$  para  $p = 5$ , respectivamente. Os diferentes símbolos representam diferentes estruturas. O domínio da interação repulsiva cria estruturas formadas por simples partículas isoladas. Nestes casos, nós os representamos como uma fase de monômero usando um losango como símbolo. Aglomerados lineares são representados por um círculo preenchido. Nesta estrutura, linhas são formadas por IPCs de diferentes formas geométricas. Em alguns casos especiais, aglomerados lineares podem ser observados como uma mistura de estruturas parecidas com cadeias poliméricas irregulares. Nós os representamos com o círculo aberto. Para estruturas formadas por aglomerados compactos de tamanho finito, nomeados por *Mixed Cluster* (Misturas de Aglomerados - MA), nós os representamos usando um triângulo-esquerda. Todas essas estruturas serão caracterizadas no próximo capítulo. Por enquanto, discutiremos os efeitos do alcance do par de potencial de interação  $\kappa$  e da carga líquida  $C$  nas configurações observadas.

Experimentalmente, o alcance da interação e a carga líquida em sistemas coloidais podem estar relacionados aos efeitos da concentração de pH e / ou da concentração de sais no solvente em que as partículas são imersas [50]. O ajuste desses parâmetros cria diferentes estruturas com diferentes tipos de ligações. Na Fig. 3.4 são apresentados de tipos de ligações em destaque ao qual nomeamos-as de acordo com o seu formato. Para um intervalo específico de  $\kappa$ , encontramos diferentes tipos de ligações quando mudamos a carga líquida de partículas. Por exemplo, para  $\kappa = 1$  e  $p = 1$ , no intervalo  $-0.5 \leq C \leq 1$

são encontradas a ligações entre partículas nomeadas como  $D - likebond$  (ligação tipo dipolar). Neste caso, o *patch* (em vermelho) está próximo ao centro da partícula, tornando as estruturas em agrupamentos lineares semelhante ao feito por partículas dipolares magnéticas (ou elétricas). O mesmo tipo de ligação é encontrado para as outras valores de  $\kappa$ , mas com menor probabilidade devido ao aumento da energia de interação feita pelo incremento de  $C$  e  $\kappa$ . Curiosamente, para um valor elevado de carga líquida, a energia mínima é encontrada quando duas partículas são ligadas quando seus *patches* estão próximos. Este comportamento incomum, pois cargas de mesmo sinal deveriam ter uma preferência maior de repulsão, é encontrado também para outros valores de  $p$ . Em todos os casos, esse comportamento diferenciado é uma consequência da sobrecarga da partícula. Essas ligações "irregulares" são tipicamente encontradas em curvas de interações de pares com comportamento CILR. Um comportamento semelhante é observado para outros valores de números de *patches* ( $p \leq 4$ ). Assim, separamos essas ligações em dois grupos. O grupo nomeado de *ClassI* é formado por ligações ao qual um *patch* da partícula  $i$  não está próximo de outro *patch* de outra partícula  $j$ , ou seja, as ligações regulares são encontrados. O grupo nomeado de *ClassII* é formado por ligações as quais os *patches* das partículas interagentes estão próximos uns aos outros. Então, em *ClassI*, as ligações são encontrados quando  $\theta = 0$  para valores ímpares de  $p$  e  $\theta = \delta/2$  para valores pares de  $p$ . Para o grupo *ClassII* esse comportamento é inverso. Assim, para  $p = 1$  e  $C = 2$  é encontrada uma ligação nomeada como  $ID - likebond$  (ligação dipolar inversa). Para  $p = 2$  encontramos as ligações  $T - like$  e  $P - likebond$  quando duas partículas vizinhas são ligadas em uma estrutura na forma de  $T$  (com  $\theta = 90^\circ$ ) e quando seus eixos principais são paralelos ( $\theta = 0^\circ$ ), respectivamente. Para  $p = 3$ , a ligação  $PT - like$  (triângulo paralelo) é definida quando  $\theta = 0$  e  $ITbond$  (triângulo inverso) quando  $\theta = 60^\circ$ . Para  $1 \leq p \leq 3$  o domínio das ligações encontradas têm forma regular, ou seja, há uma preferência local de repulsão entre os *patches* carregados com sinal negativo. Os tipos de ligações do grupo *ClassI* são mais prováveis devido à influência da distribuição de carga. Quando aumentamos o valor de  $p$ , também aumentamos o número de termos de repulsão. A frequência dos tipos de ligações diminui e o grupo *ClassII* se torna um dominante. Para  $p = 4$  a ligação  $ISBond$  (quadrado inverso) é observado para valores específicos de  $C$  e  $\kappa$ . Nesse caso  $\theta = 45^\circ$ . Além disso,  $PSbond$  (quadrado paralelo) é encontrado normalmente para o valor elevados de  $C$ . No final, encontramos a ligação  $PEbond$  (ligação tipo pentagonal) para  $p = 5$ . Nesse último caso, a formação de aglomerados é bastante improvável devido ao grande número de termos repulsivos na interação entre as partículas fazendo com que a maior parte das estruturas encontradas sejam caracterizadas por monômeros.

As ligações encontrados são resultados da análise de um grande número de simulações. Esses resultados foram feitos para  $\eta = 0.078$  e não caracterizam todas as possibilidades das estruturas. Diferentes estruturas podem ser encontradas ajustando o número de partículas do sistema, ou seja, alterando sua densidade. Para um sistema com interação repulsiva, a combinação dos diferentes termos de repulsão pode criar diferentes estruturas

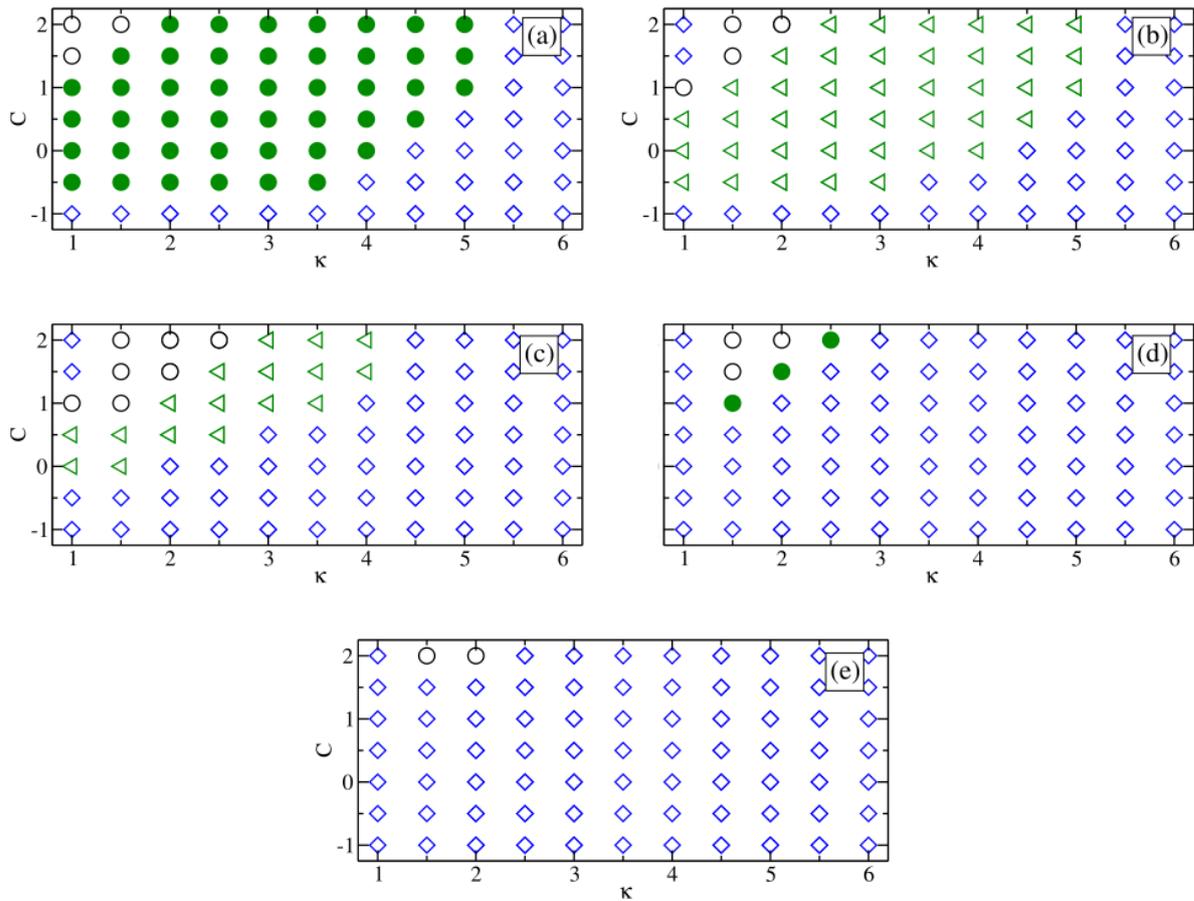


Figura 3.5: Diagrama de fases das estruturas encontradas para diferentes números de *patches*  $p$  para a fração de área  $\eta = 0.078$  e  $T/T_0 = 10^{-3}$ . De (a) a (e) são mostrados os resultados para  $p = 1$ ,  $p = 2$ ,  $p = 3$ ,  $p = 4$  e  $p = 5$ , respectivamente. As estruturas são nomeadas por: *ClusterLinear* (círculo preenchido), *MixedCluster* (triângulo-esquerda), *Chainslike* (círculo aberto) e *Monomers* (losanglo).

ordenadas que dependem da densidade do sistema. A combinação de interações repulsivas com barreiras energéticas de alturas diferentes ou interações feitas a partir de combinações de termos de Yukawa são promissoras para encontrar estruturas não triviais [51, 52]. Para o IPC com  $p = 2$ , em Ref. [66], o comportamento da estrutura depende da densidade do sistema. Para valores elevados da carga líquida e baixo valor de densidade as estruturas são encontradas na forma de monômeros. Quando aumentamos a densidade do sistema, as interações de multi-corpos são dominantes. O sistema começa a criar aglomerados lineares com fortes ligação entre as partículas. Esses aglomerados crescerão e ramificarão. Para todos os processos de aglomeração, o *cluster* evolui para um aglomerado infinito, em outras palavras, ele evolui para um sistema **Percolado**. As formas de encontrar um sistema percolado dependem de vários parâmetros. A intensidade da interação repulsiva, a forma das partículas e até a dimensionalidade do sistema são características que controlam a percolação do sistema [53, 54].

## Estrutura e percolação reentrante para sistemas de IPCs

### 4.1 Motivação

Em primeiro lugar, nós analisaremos o comportamento dos IPCs com dois *patches*. As características desses sistemas serão mostradas abaixo. Essa partícula *patchy* com dois *patches* são amplamente estudados em pesquisa tanto experimental como teórica. Os métodos experimentais comentados na Sec. 1.3 garantem a criação da partícula com lobos opostos. Além disso, as obras teóricas de Bianchi sobre IPCs não caracterizam todas as estruturas possíveis que os IPCs podem construir. Um número maior de parâmetros, em especial o número de *patches* em torno da superfície da partícula, são ferramentas que sintonizam diferentes tipos de ligações e estruturas. A correlação feita por parâmetros experimentais e as constantes da simulação são exibidas e exploradas. Existe uma grande semelhança entre as estruturas observadas em experimentos além de uma ótima investigação sobre percolação. Esta partícula, chamada de partícula hambúrguer devido à sua forma, pode ser organizada em conjunto de aglomerados com ramificações como um gel ou um cristal, dependendo de condições experimentais como o *pH* da ou concentração salina.

Neste capítulo, mostraremos todos os resultados feitos por IPCs modulados com as interações mostradas na Sec. 3.2. A temperatura  $T/T_0 = 10^{-3}$  e  $\kappa = 1$  são fixadas para todo o caso. A auto-organização dos *patchy* coloides leva a diversas configurações de estados fundamentais, desde de arranjos cristalinos de monômeros até *clusters* lineares, agrupamentos lineares ramificados e configurações percoladas. Por enquanto, dois diagramas de fase estrutural são construídos: 1) em função da carga líquida da partícula com dependência na fração de área ocupada e 2) em função da carga líquida e do alcance do potencial de interação <sup>1</sup>. Uma transição de percolação de reentrante é obtida como uma função da carga líquida dos coloides, além de identificar mecanismos distintos que levam à transição de percolação.

---

<sup>1</sup>Para  $\eta = 0.078$ , essa análise foi mostrada na Fig. 3.5 (b)

## 4.2 Diagrama de fases $-C \times \eta$

Inicialmente, mostramos que algumas informações interessantes podem ser obtidas a partir da forma funcional do potencial de interação de um par de partículas minimizado em relação à orientação relativa entre IPCs (ângulos  $\theta$  e  $\Omega$  na Fig. 3.1(b)) por exemplo, para IPCs neutros ( $C = 0$ ) o potencial de interação é atrativo (veja Fig. 4.1), o que favorece a agregação de partículas em aglomerados. Como será mostrado, isso é de fato observado no caso de muitos corpos. A dependência do potencial de interação em relação à separação entre IPCs para diferentes valores da carga líquida  $C$  é mostrada na Fig. 4.1. As curvas correspondem à menor energia entre dois IPCs de todas as orientações relativas possíveis, ou seja, os ângulos  $\theta$  e  $\Omega$  mostrados na Fig. 3.1(b), onde  $\theta$  é o ângulo entre o eixo principal de dois IPCs e  $\Omega$  é o ângulo entre a linha que liga os centros de dois e o eixo  $X$ . Além disso, para analisar as estruturas encontradas, definimos o ângulo  $\phi$  (Fig. 3.1(b)) como um ângulo triplete calculado como

$$\phi_{ij} = \cos^{-1} \left( \frac{\vec{R}_{ik} \cdot \vec{R}_{jk}}{|\vec{R}_{ik}| |\vec{R}_{jk}|} \right). \quad (4.1)$$

Em geral, devido à distribuição de carga não homogênea em cada IPC, a interação não é simétrica em relação a  $C$ . Para a carga líquida negativa, o excesso de carga está na superfície da partícula, favorecendo a repulsão entre IPCs distintos. Para carga líquida positiva, o excesso está no centro da partícula, favorecendo a interação atrativa. Por exemplo, o potencial de interação para  $C = -1$  é repulsivo, enquanto que para  $C = 1$  este apresenta um poço atrativo de curto alcance e se torna quase zero para  $r \geq 1.75$ . Como consequência, esperamos que no caso de interações de multi-corpos com  $C = -1$  não seja possível observado nenhum agrupamento de partículas. De fato, para  $C = -1$ , os IPCs organizam-se como um conjunto de monômeros, onde para temperatura suficientemente pequena ( $T/T_0 \sim 10^{-6}$ ) os IPCs estão dispostos em uma configuração com a ordem translacional e orientacional. Por outro lado, no caso de interações de multi-corpos com  $C = 1$  não é possível encontrar monômeros. Em vez disso, os IPCs são organizados em aglomerados lineares. Como pode ser visto na Fig. 4.1, o potencial de interação torna-se repulsivo o bastante para valores positivos de  $C \geq 3$ , indicando que a presença de monômeros pode ser observada novamente.

Nós enfatizamos aqui que as curvas apresentadas na Fig. 4.1 são aquelas que minimizam a energia de interação de um par de partículas em relação aos ângulos  $\theta$  e  $\Omega$ . Curiosamente, dos valores de  $\theta$  e  $\Omega$ , um comportamento qualitativo bastante distinto pode ser observado para  $C = 3$ , apesar da curva de energia potencial mínima de interação apresentado na Fig. 4.1 ser repulsivo para qualquer  $r$ , uma interação atrativa ainda é possível para alguns valores específicos de  $\theta$  e  $\Omega$ . Observe que, nos casos de interações de multi-corpos, devido à interação complexa entre os IPCs, as orientações relativas entre as partículas vizinhas nem sempre correspondem àquela que minimiza a energia de interação de um par de coloides.

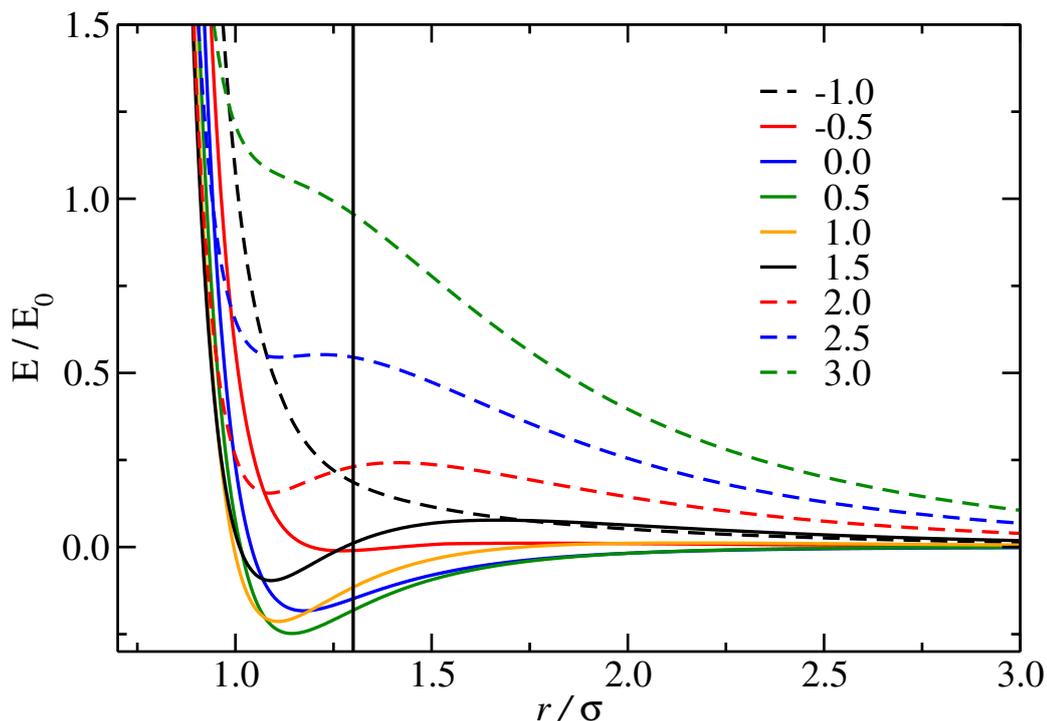


Figura 4.1: A energia potencial mínima de interação entre dois IPCs com  $p = 2$  para valores diferentes de carga líquida  $C$ , isto é, minimizado em relação aos ângulos de orientação das partículas  $\theta$  e  $\Omega$  (Fig. 3.1(b)). As linhas sólidas indica a presença de um mínimo global para  $r \leq r_{bond}$ . Linhas tracejadas indicam que a menor energia de interação é encontrada em  $r \rightarrow \infty$ . A linha vertical é desenhada em  $r = r_{bond} = 1.3\sigma$

Em geral, um poço atrativo de curto alcance compete com uma cauda repulsiva de longo alcance na qual a magnitude de ambos depende de  $C$ . Além disso, a presença de um mínimo global em finito  $r$  indica que os aglomerados podem aparecer. No caso de interação de vários corpos tais estruturas são encontrados em um intervalo finito de fração de área  $\eta$  e carga líquida  $C$ .

Com as nossas sistemáticas simulações de DM, encontramos um conjunto interessante de configurações estáveis que são resumidas em um diagrama de fase estrutural  $(C, \eta)$  (Fig. 4.2). O conjunto de configurações obtidas é composto por Monômeros (*Monomers*), Aglomerados Lineares (*Linear clusters*), Aglomerados Lineares Ramificados (*Ramified-Linear Clusters*), Mistura de Aglomerados (*Mixed Cluster*) e configurações especiais chamadas de Percoladas (*Percolated*). Os Aglomerados Lineares são caracterizados por uma sequência de IPCs em linha com todos os respectivos eixos principais alinhados ao longo do aglomerado ( $\theta = 0^\circ$  e  $\phi = 135^\circ$  na Fig. 3.4). Quando esses aglomerados lineares se juntam uns aos outros ou quando uma ou mais linhas começam a crescer a partir de um determinado *cluster*, um aglomerado linear ramificado (*Ramified-Linear Clusters*) é formado. Para as estruturas chamadas de Misturas de Aglomerados (*Mixed clusters*), a

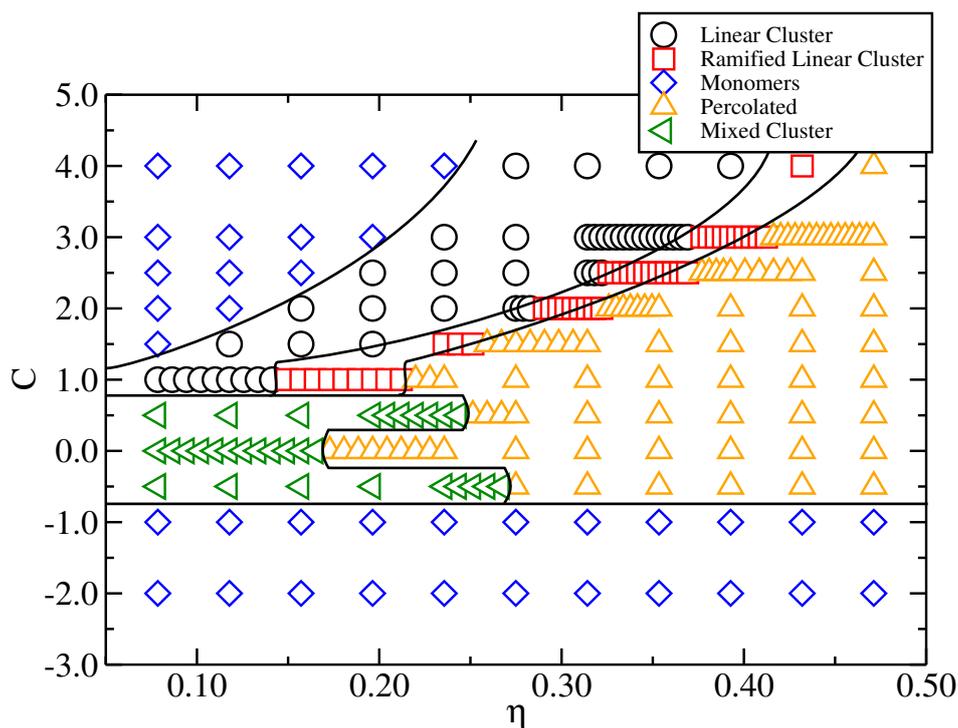


Figura 4.2: Diagrama de fase estrutural com dependência da carga líquida ( $C$ ) de cada IPC e da fração de área ocupada no sistema ( $\eta$ ). Os símbolos representam diferentes estruturas: *Monomers* (monômeros - losangos), *Mixed Cluster* (mistura de aglomerados - triângulo-esquerda), *Linear Cluster* (aglomerados lineares - círculo aberto), *Ramified Linear Cluster* (aglomerados lineares ramificados - quadrado) e *Percolated* (aglomerados percolados - triângulo-up). Linhas sólidas são guias para os olhos separando as diferentes fases.

maioria das conexões entre os IPCs é tal que as partículas vizinhas têm seu eixo principal perpendicular entre si. No entanto, também existem alguns outros pequenos aglomerados em que o eixo principal das partículas tem um ângulo menor que  $90^\circ$ . As transições de monômeros para aglomerados lineares ( $C > 1$ ) podem ser encontradas através da análise da separação média entre partículas vizinhas  $R_1$  dada pela posição do primeiro pico de distribuição radial  $g(r)$ . Geralmente, para sistemas bidimensionais com interação repulsiva,  $R_1$  depende da fração de área ocupada pelo sistema  $\eta$  seguindo uma lei de potência na forma  $R_1(\eta)/\sigma \sim \eta^{-1/2}$ . Assim, quando um aglomerado é encontrado, um pequeno pico em  $g(r)$  é observado para  $r \leq r_{bond} < R_1(\eta)$ .

A partir dos aglomerados obtidos, observamos basicamente três tipos de ligações entre IPC nomeadas como linear, tipo-T além de um tipo de ligação que é responsável pelas ramificações dos aglomerados, chamamos de ligação tipo-V devido sua semelhança a um V. Este último tipo de ligação é observado principalmente nas estruturas de Aglomerados Lineares Ramificadas (*Ramified-Linear Clusters*), onde corresponde a ligação entre

os aglomerados lineares distintos (ou um novo ramo em um aglomerado linear) ou em pequenos aglomerados (por exemplo, três partículas) na fase de chamadas de misturas de aglomerados (*MixedCluster*). Uma visão esquemática dos distintos tipos de ligações foi mostrada na Fig. 3.4.

Exemplos de configurações típicas nas diferentes regiões do diagrama de fases apresentados na Fig. 4.2 são apresentados na Fig. 4.3, ou seja, Monômeros (Figs. 4.3(a) and (h)), Misturas de Aglomerados (Figs. 4.3(b) and (d)), estruturas Percoladas (Figs. 4.3(c) and (e)), Aglomerados Lineares Ramificados (Fig. 4.3(f)) e Aglomerados Lineares (Fig. 4.3(g)). As configurações apresentadas na Fig. 4.3 têm a mesma fração de área  $\eta = 0.235$  e diferentes valores de carga líquida.

Em geral, alterando a carga líquida de cada IPC, podemos modificar a microestrutura das configurações. Por exemplo, para  $C = -1$  (Fig. 4.3(a)), a energia total por partícula é repulsiva, e apenas monômeros são observados. Neste caso, nós achamos que os monômeros estão dispostos como uma rede quadrada, para  $\eta \geq 0.235$ , com alguns defeitos devido ao pequeno valor de energia potencial quando comparado à energia cinética. Na Fig. 4.4(a) nós apresentamos a distribuição de probabilidade do ângulo do tripleto  $\phi$  definido na eq. 4.1 para  $C = -1$  e diferentes frações de área. Para  $\eta \geq 0.235$ , os elevados picos próximos de  $\phi = 90^\circ$  e  $\phi = 180^\circ$  indicam a presença da estrutura de rede quadrada. Para uma temperatura mais baixa  $T/T_0 = 10^{-6}$  (não mostrado), o número de defeitos é drasticamente reduzido e uma rede quadrada torna-se clara com a ordem translacional e orientacional, isto é, o IPC localizado na rede possui vizinhos que têm o eixo principal perpendicular um ao outro. Para  $0.078 \leq \eta < 0.235$  observamos uma mistura de redes triangulares e quadradas. Para a fração de área pequena,  $\eta \leq 0.078$  os IPCs organizam-se em uma rede triangular. Normalmente, limite de temperatura próximos a zero, o sistema clássico de partículas com interação repulsiva possui uma estrutura periódica que minimiza a energia potencial do sistema. Sabe-se que a estrutura triangular é o único arranjo estável em 2D para partículas com potencial de interação simétricos radiais repulsivos [55]. Além disso, Malessio [51] mostra que é possível encontrar outras estruturas no sistema 2D com interação isotrópica repulsiva. O aumento da densidade pode promover a transição da rede triangular para uma estruturas de faixas chamadas de *Stripes*. No nosso caso, para  $C = -1.0$ , em baixa temperatura, é possível observar a transição de rede triangular para uma rede quadrado com o aumento no valor da densidade do sistema. No entanto, os diferentes arranjos observados aqui para  $C = -1$ , especialmente a rede quadrada para fração de área suficientemente alta, são consequência da distribuição de carga não homogênea em cada IPC. Generalizando, os monômeros são observados para  $C \leq -1$ . Para IPCs neutros ( $C = 0$ ), o sistema sempre se auto-organiza em um único aglomerado ligado predominantes com a ligação em forma de T (*T-like bond*). Quanto maior a fração de área  $\eta$ , maior o tamanho do aglomerado único em destaque. Para  $\eta \approx 0.16$  um único aglomerado se torna percolado. Por outro lado, para uma pequena carga líquida, diferente de zero, por exemplo,  $C = -0.5$  e  $C = 0.5$ , os IPCs organizam-se

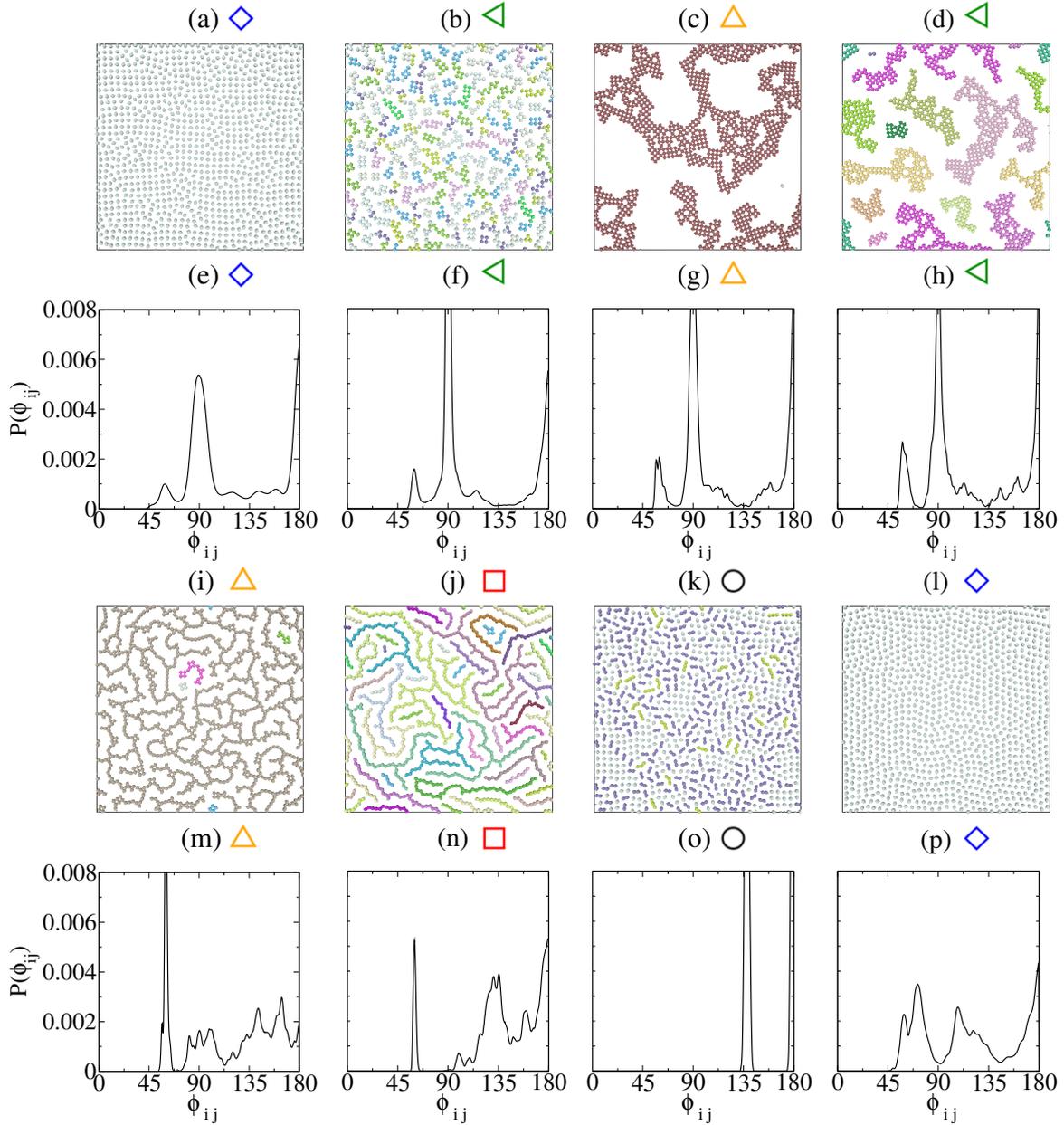


Figura 4.3: Configurações representativas observadas no diagrama de fase  $C \text{ times } \eta$  para a fração de área ocupada  $\eta = 0.235$  e diversos valores de carga líquida (a)  $C = -1.0$ , (b)  $C = -0.5$ , (c)  $C = 0.0$ , (d)  $C = 0.5$ , (i)  $C = 1.0$ , (j)  $C = 1.5$ , (k)  $C = 3.0$  e (l)  $C = 4.0$ . Cores diferentes representam aglomerados de diferentes tamanhos. Os símbolos acima de cada figura referem-se à configuração no diagrama de fase da Fig. 4.2. De (e) - (h) e (m) - (p) são apresentadas as distribuições do ângulo de triplete  $\phi_{i,j}$  definido na Eq. 4.1 (ver Fig. 3.1(b)) para as estruturas (a)-(d) e (i)-(l), respectivamente. Em todos os casos,  $P(\phi_{i,j})$  é uma distribuição normalizada.

na forma de pequenos aglomerados com ligações principalmente *T-like* (Figs. 4.3(b) e (d)). Para  $C = 1$  o sistema já está percolado em  $\eta = 0.235$ .

Nesse caso, os IPCs são principalmente ligados entre si por meio de ligações lineares (*P-*

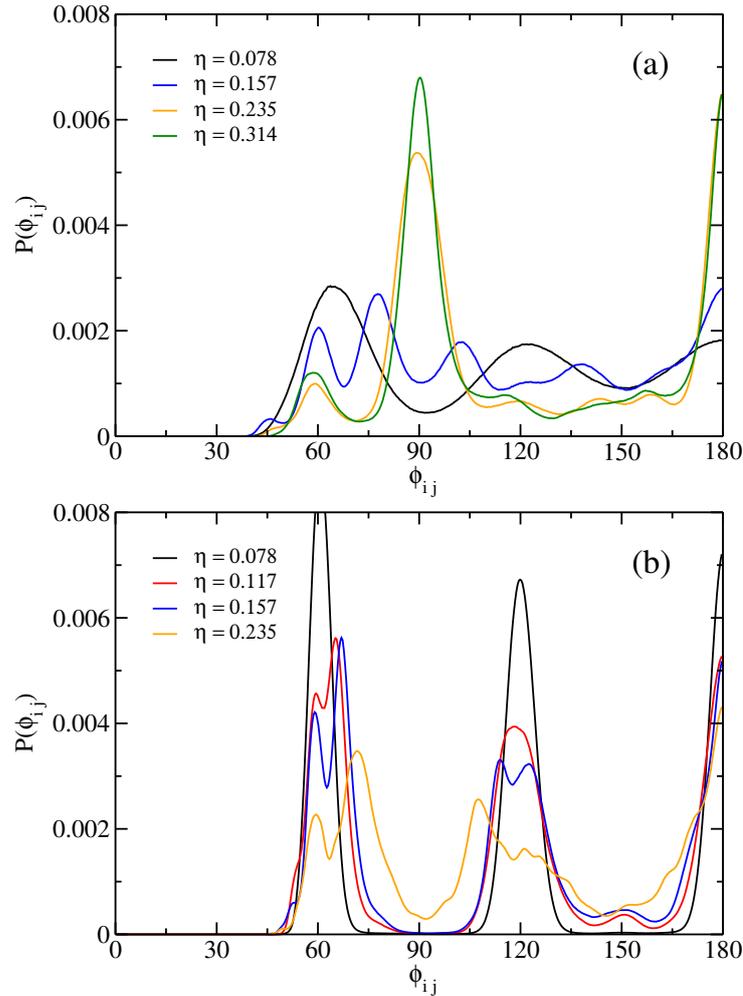


Figura 4.4: Distribuição do ângulo do tripleto  $\phi_{i,j}$  definido na equação (4.1) (ver Fig. 3.4(a)) para diferentes valores de frações de área e carga líquida. (a)  $C = -1$  e (b)  $C = 4$ . Em ambos os casos,  $P(\phi_{ij})$  é uma distribuição normalizada.

*like bond*). Para  $C > 1$ , a energia total por partícula é positiva (repulsiva). Quanto maior o valor da carga  $C$ , maior a energia total por unidade de partícula pois a repulsão entre os IPCs é mais forte. Isto pode ser visto nas Figs. 4.3 (f)-(h) onde o tamanho dos *clusters* lineares diminui com o aumento de  $C$  (para  $\eta = 0.235$ ). Para um determinado  $C > 1$ , sempre observamos a mesma sequência de configurações (*Monomers*, *Linear Clusters*, *Ramified-Linear Clusters* e *Percolated*) à medida que a fração de área é aumentada (Fig. 4.2).

Curiosamente, a fase de monômero obtida para  $C$  positivo apresenta um arranjo diferente do obtido para  $C$  negativo, e isso se deve ao excesso de carga localizado no centro de cada IPC. Por exemplo, para  $C = 4$  e  $\eta = 0.235$  (Fig. 4.3(h)) os IPCs estão dispostos como uma rede triangular, mas com muitos defeitos devido ao pequeno valor de energia potencial quando comparado com a energia cinética. Na Fig. 4.4(b) é apresentada a distribuição média do ângulo tripleto para  $C = 4$  e diferentes frações de área. Os picos

em torno de  $\phi = 60^\circ$ ,  $120^\circ$  e  $\phi = 180^\circ$  indicam uma estrutura de rede triangular, que é claramente obtida para fração de área baixa ( $\eta = 0.078$ ). A estrutura de rede triangular torna-se distorcida para frações de área maior devido à tendência de formar aglomerados lineares para  $C = 4$  (Fig. 4.2). Para uma temperatura mais baixa ( $\sim 10^{-6}$ ), o número de defeitos é reduzido e uma rede triangular mais ordenada é obtida (não mostrada). É interessante notar que as estruturas percoladas nas Figs. 4.3(c) e (e) são essencialmente distintas. O primeiro se origina em aglomerados com partículas ligadas com *T-like bond* enquanto o último é obtido a partir de aglomerados lineares com ligações do tipo *P-like bond*. O mecanismo que conduz a transição de percolação depende da carga líquida  $C$ , conforme será discutido mais adiante na próxima seção.

### 4.3 Percolação

Nesta seção examinamos as propriedades de conectividade das diferentes estruturas de equilíbrio. As configurações são percoladas quando, de acordo com as condições de contorno periódicas, um dos aglomerados forma um caminho de percolação [64], isto é, o aglomerado em destaque toca pelo menos dois lados opostos da caixa de simulação. Para identificar a fração de área crítica para percolação, calculamos o tamanho médio do maior aglomerado  $S_{max}$  em função de  $\eta$ . Nos casos estudados, percolação acontece quando  $S_{max}$  é pelo menos 50% do tamanho de todo o sistema (Fig. 4.5) [58, 59]. A menor densidade de percolação é encontrada quando a carga líquida é de  $C = 0$  e esta é uma consequência do potencial de interação de pares puramente atraente neste caso, o que facilita a atração de todas as partículas para o mesmo aglomerado.

Para  $C \leq -1$  o sistema não percola em nenhum intervalo considerado de  $\eta$ . A energia total por partícula é repulsiva para qualquer valor de  $\eta$  e apenas monômeros são observados. Para  $C > 1$ , a fração de área crítica para percolação aumenta com o aumento de  $C$ . Neste caso, os aglomerados lineares são observados. Acreditamos que a energia repulsiva entre esses aglomerados supera a energia atrativa entre o IPC no caso de aglomerados lineares. Como consequência, a energia total por partícula é repulsiva e o tamanho médio do aglomerado diminui, o que explica por que o limiar de percolação ocorre para frações da área mais elevadas (Fig. 4.5). Esse comportamento é oposto ao observado recentemente por Valadez-Perez em [60] para um sistema com um potencial de interação isotrópico tipo Yukawa moldado com energia de coesão fixa. Em outras palavras, o artigo mostra que o aumento da repulsão entre partículas carregadas diminui o valor de  $\eta_c$  quando a energia de coesão é fixada (ver Fig. 3.2(b) para melhor entendimento do comportamento da interação).

Para estudar as estruturas percoladas com mais detalhes, também consideramos a função de conexão do pares  $g_{conn}(r)$ , que é definida como a probabilidade condicional de encontrar uma partícula a uma distância  $r$  de uma partícula localizada em o origem, conectado através de uma sequência de ligações, ou seja, dentro do mesmo aglomerado

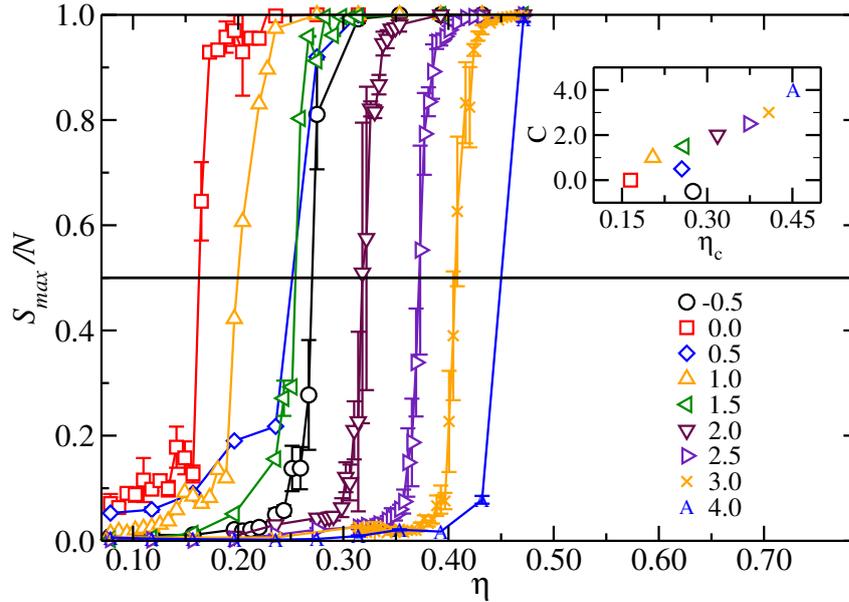


Figura 4.5: O tamanho médio do maior aglomerado  $S_{max}$  como função da fração de área para diferentes valores de carga líquida  $C$ . A linha sólida horizontal representa o limiar de percolação definido como  $S_{max}/N = 0.50$ . O gráfico adicionado em inserção mostra a carga líquida ( $C$ ) na qual a percolação ocorre em uma fração de área dada ( $\eta_c$ ).

[61]. Na Fig. 4.6(a),  $g_{conn}(r)$  é mostrado para  $C = 3$  e frações de área diferentes, enquanto na Fig. 4.6(b)  $g_{conn}(r)$  é apresentado por  $\eta = 0.235$  e cargas líquidas distintas. Quando um grande aglomerado infinito está presente  $g_{conn}(r)$  permanece finito em largo comprimento de escala, como mostrado na Fig. 4.6(a) para  $\eta > 0.43$ . Por outro lado, a função de distribuição radial usual  $g(r)$  não é sensível à transição de percolação (ver o gráfico inserido na Fig. 4.6(a)). Observe que  $g(r)$  para  $\eta = 0.314$ ,  $\eta = 0.392$  e  $\eta = 0.431$  (sistemas percolados) exibem o mesmo comportamento geral, enquanto  $g_{conn}(r)$  expressa perfeitamente o caso percolado. Para  $C = 3$  e fração de área baixa ( $\eta = 0.078$ ) não há aglomeração e os IPCs organizam-se como monômeros em uma estrutura triangular sem ordem orientacional (para  $T/T_0 = 10^{-3}$ ), semelhante ao observado experimentalmente por Peng [21]. Para uma fração de área maior (por exemplo,  $\eta = 0.235$ ), o comportamento coletivo torna-se mais complexo porque a parte atrativa da interação (observe que o potencial de interação de pares para  $C = 3$  é puramente repulsivo) torna-se importante, resultando em estruturas semelhantes a aglomerados (Fig. 4.3(g)). Para uma carga líquida maior (por exemplo,  $C = 4$ ), uma estrutura triangular feita por monômeros é observada como o estado fundamental para frações de área maior devido a interação repulsiva entre os IPCs que começa a dominar.

Na Fig. 4.2 observamos configurações percoladas para  $C > -1$  e  $\eta \geq 0.17$ . Para frações de área suficientemente elevadas, as regiões percoladas do diagrama de fase separam as configurações de monômeros, que são consequência da interação repulsiva devido a grandes valores de cargas líquidas positivas ou negativas ( $C < -1$ ). Como já foi dito, as diferentes

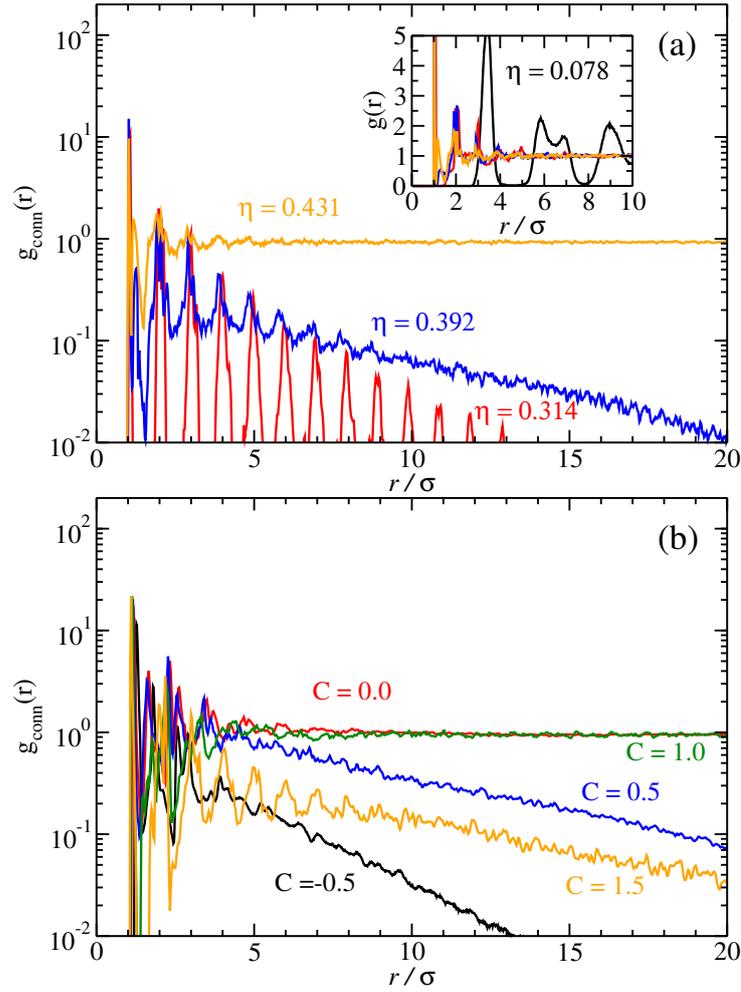


Figura 4.6: A função de conexão de pares  $g_{conn}(r)$ : (a) para a carga líquida  $C = 3$  e a fração de área diferente  $\eta$ . A função de distribuição radial  $g(r)$  correspondente é apresentado em um gráfico como inserção. Em (b) para fração de área é fixa em  $\eta = 0.235$  e a carga líquida  $C$  é variada.

configurações observadas para um dado  $|C|$  (nos casos  $-C$  e  $C$ ) são devidas à distribuição de cargas não homogêneas em cada IPC. Uma vez que os *patches* negativos estão na superfície de cada IPC, é possível observar uma interação repulsiva dominante para menor valor absoluto da carga líquida negativa do que em caso de carga líquida positiva. Além disso, encontramos um interessante fenômeno de reentrância de percolação entre as fases de aglomeração para  $\eta$  fixo. Isso é mostrado na Fig. 4.6(b), onde a função de conexão de pares  $g_{conn}(r)$  é apresentada para a fração de área  $\eta = 0,235$  e cargas líquidas distintas.

Para  $C = 0$  e  $C = 1$  encontramos configurações percoladas, enquanto que para  $C = -0.5$ ,  $C = 0.5$  e  $C > 1$  configurações não percoladas são observadas. Um local de percolação reentrante em um sistema 3D de partículas com potencial de interação competitiva foi observado anteriormente como função da temperatura [61]. Aqui, nosso sistema exibe um mecanismo diferente para induzir o locus de percolação reentrante, que

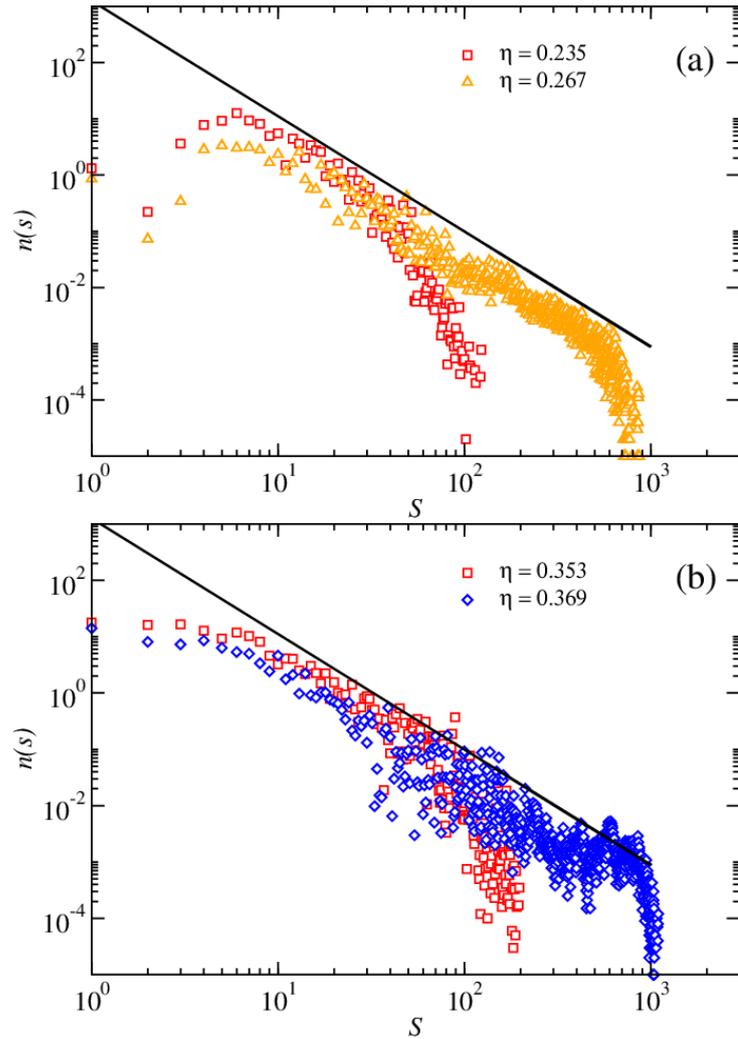


Figura 4.7: Distribuição do tamanho dos aglomerados  $n(s)$  para vários valores da fração da área  $\eta$  para a carga líquida (a)  $C = -0.5$  e (b)  $C = 2.5$ . Em cada painel, a linha contínua representa a função  $n(s) \sim s^{-2.05}$ .

é encontrado para temperatura e densidade fixas, alterando a carga líquida de cada IPC. A reentrância na percolação está relacionada à interação eletrostática efetiva observada, uma vez que é experimentalmente possível alterar a densidade de carga em colóides [45] ou em proteínas [50]. Partículas dispersas com diferentes materiais [21] podem resultar em regiões com cargas líquidas distintas sobre o colóide.

## 4.4 Estruturas formadas por aglomeração

Continuando, nós estudamos as diferentes estruturas caracterizadas no diagrama de fases como fases de aglomerados simbolizadas com círculo aberto, quadrado, triângulo apresentadas nas Figs. 4.2 e 4.3 através da distribuição de tamanho do aglomerado  $n(s)$  e do raio de giração  $R_g$ , ambos como uma função do tamanho do aglomerado  $s$ . O

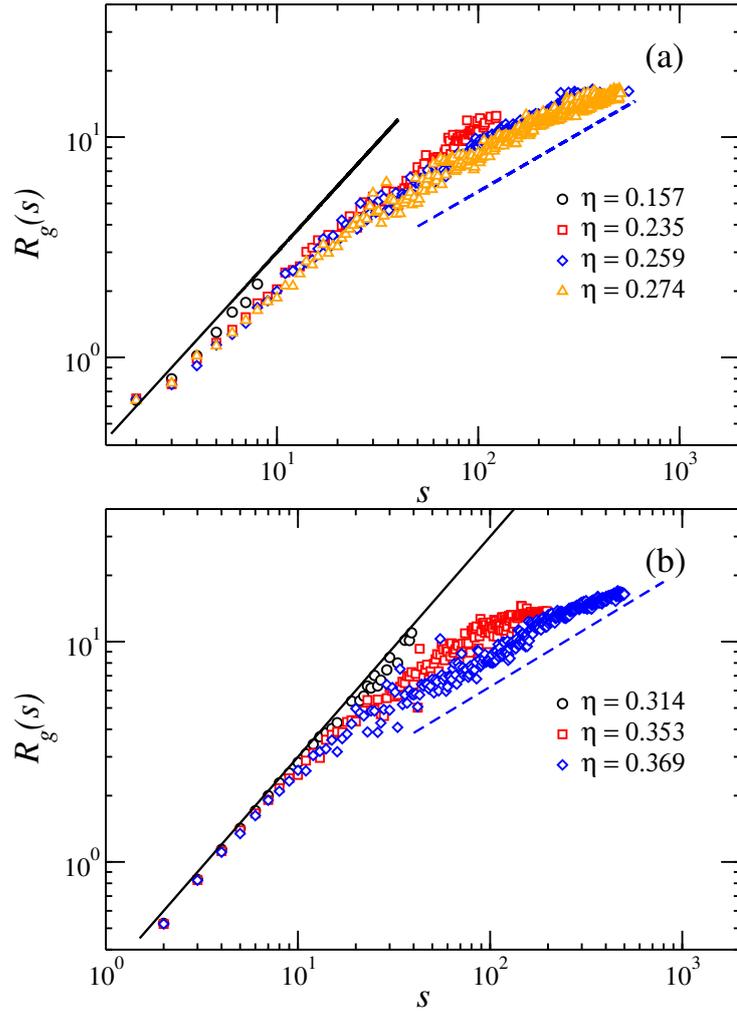


Figura 4.8: Dependência do tamanho do raio de giração do aglomerado para várias valores frações de área e carga líquida (a)  $C = -0.5$  e (b)  $C = 2.5$ . A linha preto (linha contínua) corresponde a  $d_f = 1$ , enquanto a linha azul (linha tracejada) para  $d_f = 91/48$  na relação  $\langle R_g(s) \rangle \sim s^{1/d_f}$ .

primeiro é obtido simplesmente contando o número de aglomerados de tamanho  $s$  em média temporal. Como foi comentado, uma determinada partícula se torna parte de um aglomerado quando a distância de uma partícula vizinha do aglomerado é  $r \leq 1.3\sigma$ .

A distribuição do tamanho do aglomerado para diferentes valores de frações de área  $\eta$  e cargas líquidas,  $C = -0.5$  e  $C = 2.5$ , são apresentados nas 4.9(a) e 4.7(b), respectivamente. Em geral,  $n(s)$  diminui com o aumento do tamanho do aglomerado, e para valores elevado de  $\eta$  é observado uma estrutura percolada. Em geral, perto da transição de percolação, as curvas  $n(s)$  desenvolvem uma dependência na forma de lei de potência,  $n(s) \sim s^\tau$ , com o expoente  $\tau \approx -2.05$  que é relacionado à percolação aleatória prevista para 2D ( $\tau = -187/91 = -2.05$ ) [62], mas com diferentes mecanismos de percolação para diferentes valores de cargas líquidas. Para  $C = -0,5$  a energia total média por partícula é quase zero, o que significa que a interação da ligação não tem importância. Como con-

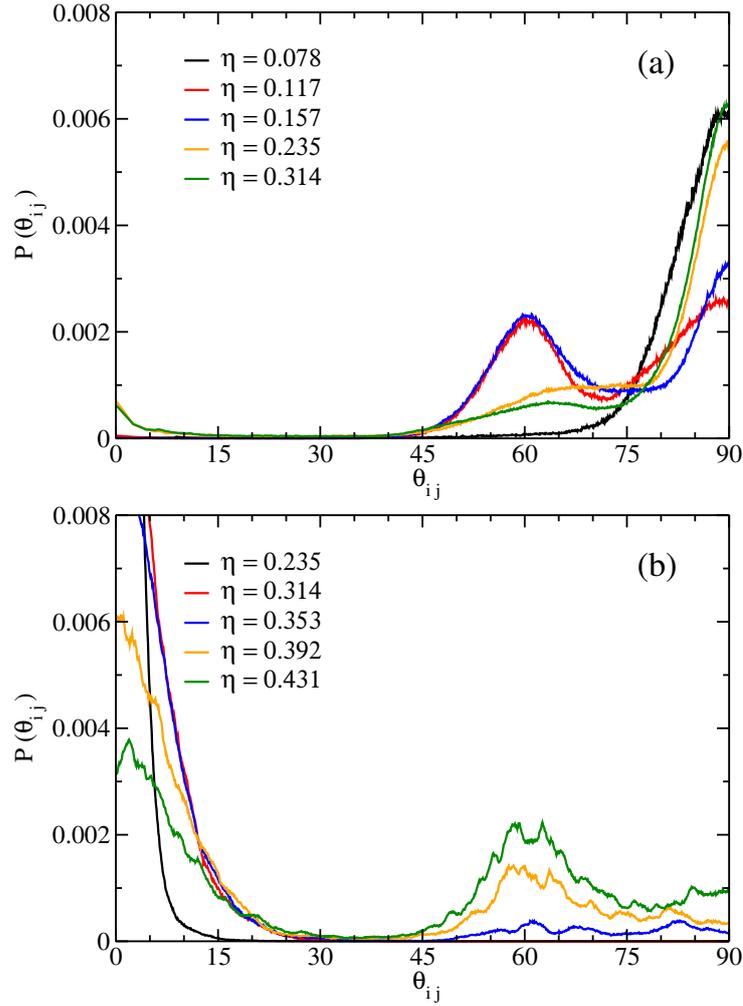


Figura 4.9: Ângulo médio entre o eixo principal das partículas *patchy* ligadas ao vizinho para diferentes frações de área e carga líquida (a)  $C = -0.5$  e (b)  $C = 2.5$ . Em ambos os casos,  $P(\theta_{i,j})$  é uma distribuição normalizada.

sequência, perto da percolação, a distribuição do tamanho do aglomerado se comporta como a encontrada em um sistema percolado aleatório, onde ocorre um aumento do tamanho do aglomerado devido à agregação de partículas de forma aleatória. Longe da fração de área crítica para a percolação, apenas os agrupamentos de tamanho  $s \leq 20$  são observados ( $n(s) \geq 1$ ). Tal comportamento é entendido levando em consideração que a energia médio por partícula como função do tamanho do cluster  $s$  pois encontramos um mínimo de energia em  $s = 3$  ( $\eta = 0.157$ ) e  $s = 4$  ( $\eta = 0.235$ ).

Para  $C = 2.5$  são observados aglomerados lineares. A distribuição do tamanho do aglomerado também é significativa para  $s \leq 20$ , mas com tamanhos de aglomerados igualmente distribuídos nesse intervalo. Para grandes valores de  $\eta$  as curvas  $n(s)$  exibem um pico em  $s \approx 1000$  que está associado à estrutura percolada e isto é possivelmente um indicativo para uma fase de gel [63]. Esse comportamento é observado em todos os casos sem interação de ligação significativa onde a energia total médio por unidade de partícula

é praticamente nula ( $E/N \approx 0$ ) ou com interação repulsiva ( $E/N > 0$ ).

Agora, abordamos o tamanho dos aglomerados estudando a dependência do raio de giração em função do tamanho do aglomerado para IPC com cargas líquidas distintas  $C$ . O raio de giração  $R_g(s)$  de um aglomerado com tamanho  $s$  de partículas é definido como

$$R_g(s) = \sqrt{\left\langle \frac{1}{2s^2} \sum_{i,j,i \neq j} |r_i - r_j|^2 \right\rangle_s}, \quad (4.2)$$

onde  $\langle \dots \rangle_s$  significa a média sobre *clusters* com o mesmo tamanho. O raio de giração é uma quantidade interessante pois pode ser determinado experimentalmente, permitindo um teste direto para sistemas de modelos teóricos. Além disso, a forma dos aglomerados pode ser destacada da dimensão fractal  $d_f$  que é obtida das curvas  $R_g \times s$  através da relação  $\langle R_g(s) \rangle \sim s^{1/d_f}$  [64].

Na Fig. 4.8, o raio de giração como função do tamanho do aglomerado é mostrado para valores distintos da carga líquida e de fração de área. A vida útil da ligação é muito longa por causa do pequeno valor da temperatura ( $T/T_0 = 10^{-3}$ ) e aos quais aglomerados formados permanecem bem definidos ao longo do tempo. Para  $C = -0.5$ , a energia total médio por partícula é  $E/N \approx 0$  e ela muda apenas ligeiramente à medida que a fração da área aumenta. Isso significa que as ligações não são os mecanismos principais que determina a formação da estrutura do aglomerado. Como consequência, as curvas  $R_g \times s$  são quase independentes da fração da área. Conforme mencionado anteriormente, o regime de percolação aleatória neste caso é devido à agregação aleatória de partículas nos aglomerados.

Além disso, um dos métodos mais comuns para calcular a dimensão fractal de um fractal auto-similar é o método de contagem de caixas, do inglês, *box counting method*. Ao cobrir uma estrutura com caixas de comprimento  $l$  a dimensão fractal  $d_f$  é dada por:

$$d_f = \lim_{l \rightarrow 0} \frac{\log N(l)}{\log l} \quad (4.3)$$

onde  $N(l)$  é o número de caixas necessárias para cobrir completamente a estrutura.  $d_f$  corresponde à inclinação do gráfico  $\log N(l)$  versus  $\log l$ . Os valores de  $d_f$  são apresentados para alguns valores de  $C$  e  $\eta$  na Fig. 4.10(a) para  $C = -0.5$  e  $C = 3$ . Além disso um mapa de cores é apresentado na Fig. 4.10(b). Os comportamentos das curvas mostradas na Fig. 4.10(a) são semelhantes. Eles vão de  $d_f \approx 0$  (como pontos) para  $d_f \approx 2$  após o aglomerado percolar. Para um intervalo de  $\eta$ , o valor da dimensão fractal está perto de 1, caracterizando-o como um arranjo linear. A cor refere-se ao valor de  $d_f$  que varia de 0.8 a 2.0 pois  $C$  e  $\eta$  são alterados. Este mapa de cores mostra visualmente, de forma fácil, o comportamento altamente não trivial de  $d_f$  em ambas situações de  $C$  e  $\eta$ . O mapa de cores mostra como se pode construir um aglomerado fractal, com um  $d_f$  preciso de acordo com os parâmetros microscópicos  $C$  e  $\eta$ .

Notavelmente, para valores intermediários de  $C$  e  $\eta$ , as dimensões fractais resultantes

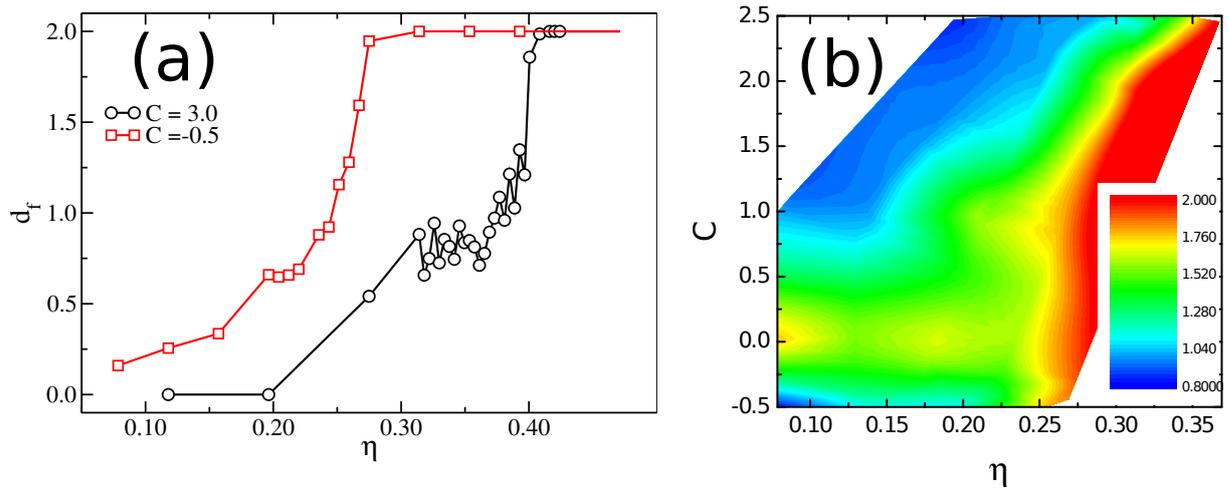


Figura 4.10: Em (a) são apresentadas os comportamentos das dimensões fractais definida pela Eq. 4.3 para  $C = 3$  e  $C = -0.5$ . (b) Mapa de cores da dimensão Fractal para um cada conjunto de valores,  $C$  e  $\eta$ , onde a dimensão fractal é medida no aglomerado da configuração.

estão entre 1.2 e 1.6, coloridas em verde. Além disso, quando  $C$  e  $\eta$  são aumentados, observamos um comportamento linear, ilustrado por uma tira verde. Esse intervalo de dimensões fractais abrange muitos fenômenos físicos. É interessante que, ao ajustar os parâmetros  $C$  e  $\eta$  de um sistemas de IPC, o sistema converge na mesma classe de universalidade, como por exemplo, a frente de percolação e o limite do movimento browniano com  $d_f = 1.33$ , a agregação do tipo *cluster-cluster* com  $d_f = 1.4$ , *cosatlines* com  $d_f = 1.5$  e *self-avoid* com  $d_f = 1.55$ . No entanto, ao alterar  $C$  para um  $\eta$  fixo, a dimensão fractal é eventualmente diminuída para valores inferiores a 1, e se aumentarmos  $\eta$  mantendo um  $C$  fixo, a dimensão fractal sofre um efeito de multidão e atinge a dimensão do substrato de  $d_f = 2$ .

Para  $C = 2.5$  o potencial de interação de pares é repulsivo com seu valor mínimo obtido quando o ângulo  $\theta$  entre o eixo principal de IPCs vizinhas é  $\theta = 0^\circ$  (*Parallel bond* - veja Fig. 3.1). Essa ligação é a principal observada no caso de muitos corpos, onde a energia total também é repulsiva ( $E/N > 0$ ) e aumenta com o aumento da fração de área. As ligações *P-like* ( $\theta = 0^\circ$  e  $\phi \approx 135^\circ$ ) conduzem à formação de aglomerados lineares. O crescimento linear dos aglomerados para fração de área baixa é observado na Fig. 4.8(b) para  $\eta \leq 0.314$ . Para as frações de área maior, os aglomerados lineares começam a se fundir um após o outro e esses agrupamentos maiores agora são caracterizados por um regime de crescimento diferente. Por exemplo, para  $\eta = 0.369$  o raio de giração exibe dois regimes de crescimento distintos com um cruzamento claro entre eles. Para pequenos aglomerados ( $s \leq 20$ ), observa-se um regime mais linear com  $d_f \approx 1$ , enquanto que para aqueles com tamanho  $s \geq 50$  suas estruturas são caracterizadas por partes de aglomerados lineares conectados entre si através de pontos de ramificação (*Ramified*

*Linear Clusters*). Os ramos são conectados de forma aleatória para que o raio de giração de tais aglomerados varie com o tamanho  $s$  com  $d_f \approx 1/48$  ao qual caracteriza o regime de percolação aleatória em 2D. O mecanismo para a formação de aglomerados lineares ramificados descrito aqui é observado para os casos com  $C \geq 1$  e é análogo para as estruturas de rede 3D obtidas com as espirais de Bernal em 3D [61]. Em comparação com o caso com  $C = -0.5$  ( $E/N \approx 0$ ), um mecanismo distinto é observado no caso  $C = 2.5$  ( $E/N > 0$ ) devido à maior interação entre IPCs que induzem a formação de ligações do tipo *P-like bonds*.

Na Fig. 4.9 apresentamos a distribuição média do ângulo entre o eixo principal de IPCs vizinhos para  $C = -0.5$  e  $C = 2.5$  e frações de área distintas. Esta quantidade nos ajuda a entender melhor a microestrutura das configurações obtidas. Conforme mencionado anteriormente, observamos dois diferentes tipos de ligações (Fig. 3.1). Para  $C \leq -0.5$  a energia total por partícula é repulsiva para a fração de área  $\eta \geq 0.08$ , mas a microestrutura do sistema muda com  $\eta$ . Para um sistema muito diluído (baixo valor de  $\eta$ ), os pequenos aglomerados são formados principalmente por pares de IPCs conectados através de ligações tipo *T-like bond*. Observe que o potencial de interação para  $C = -0.5$  apresenta um mínimo global pouco profundo em  $r \approx 1.2\sigma$  e uma barreira repulsiva muito curta que separa o mínimo global do mínimo em  $r \rightarrow \infty$  (Fig. 4.1), o que favorece a formação de pequenos grupos estáveis de coloides que consistem em poucas partículas para baixo valor de  $\eta$ . Para  $\eta = 0.117$  e  $\eta = 0.157$  pequenos grupos com tipicamente  $N = 3 - 5$  partículas favorecem a formação de ligações semelhantes a um *V* (com  $60^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ ). Para a fração de área maior  $\eta$  (próximo a percolação), os aglomerados maiores e mais arredondados favorecem a formação de ligações tipo *T* (*T-like bond*) (veja Fig. 4.9(a) -  $\eta = 0.314$ ).

Para  $C \geq 1.5$  a energia total por partícula é repulsiva para qualquer  $\eta$ , mas a microestrutura dos aglomerados é essencialmente diferente como consequência da distribuição de carga não homogênea. Para baixos valores de  $\eta$ , a ligação entre IPCs é principalmente linear, resultando em aglomerados lineares. A energia repulsiva entre esses aglomerados lineares supera a interação atrativa entre os IPCs dentro dos mesmos. À medida que a fração de área aumenta, os aglomerados lineares começam a fundir-se um após o outro com ângulos distribuídos no intervalo  $45^\circ < \theta \leq 90^\circ$ . No entanto, neste caso, a ligação linear ainda é a principal característica de todas as configurações observadas. Essas características estão ilustradas na Fig. 4.9(b) para  $C = 2.5$ .

## 4.5 Alcance da interação

Nessa seção iremos discutir os efeitos do alcance do potencial de interação nas configurações observadas. Experimentalmente, a amplitude da interação em sistemas coloidais pode ser modificada, por exemplo, alterando o pH do solvente onde as partículas são imersas. Nesta seção, ilustramos como as configurações organizam-se e modificam-

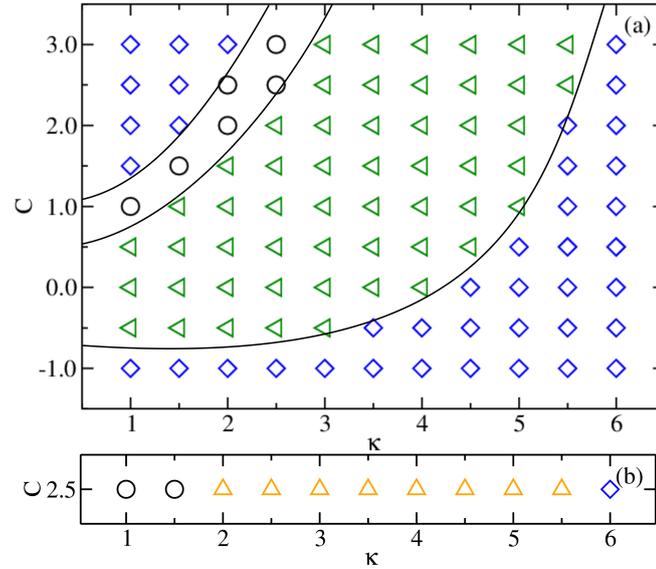


Figura 4.11: Diagrama de fase estrutural com dependência do parâmetro de blindagem eletrônica ( $\kappa$ ) -versus carga líquida  $C$  para (a)  $\eta = 0.078$  e (b)  $\eta = 0.235$ . Os símbolos representam diferentes estruturas: *Monomers* (monômeros - losangos), *Mixed Cluster* (mistura de aglomerados - triângulo-esquerda), *Linear Cluster* (aglomerados lineares - círculo aberto) e *Percolated* (aglomerados percolados - triângulo-up). As linhas contínuas são um guia para os olhos que separam as diferentes fases.

se como uma função da carga líquida  $C$  e do parâmetro de blindagem do potencial de interação  $\kappa$  previamente estudado na seção 3.3. A temperatura adimensional é mantida constante em  $T/T_0 = 10^{-3}$ . Os resultados para as frações de área  $\eta = 0.078$  e  $\eta = 0.235$  são apresentados na Fig. 4.11.

Em geral, para valores de  $\kappa$  elevados (interação de curto alcance), o IPC organiza-se como um conjunto de monômeros, que pode ou não apresentar um arranjo ordenado de acordo com os valores de  $T$ ,  $\eta$  e  $C$ . Para  $\eta = 0.078$  (Fig. 4.11(a)), uma fase fluida é encontrada para  $\kappa \geq 6$  devido à fração de área pequena e à temperatura relativamente grande (em comparação com a interação entre IPCs). A energia de interação total é praticamente nula e o sistema se comporta aproximadamente como um gás ideal. A fase dos monômeros também é observada para  $\kappa \leq 3$  e valores elevados de  $|C|$ , porém neste limite a estrutura formada é devido à forte repulsão entre o IPC. Como consequência de uma interação tão forte, podem ser observados arranjos ordenados triangulares ou quadrados, como comentado anteriormente para o caso com  $\kappa = 1$ . A rede triangular é obtida para  $C$  positivo e negativo (para baixos valores de  $\eta$ ), enquanto a rede quadrada é obtida somente para  $C$  negativo. Essa assimetria nas configurações auto-organizadas é uma consequência da distribuição de carga não homogênea sobre o IPC. Para valores intermediários de  $\kappa$  e  $C$ , os aglomerado lineares e mistos são encontrados como consequência da interação entre o IPC não-homogêneo.

Para a fração de área grande, as fases percoladas tornam-se possíveis. Para valores de carga distintas, sempre encontramos um regime de percolação aleatória, como mostrado anteriormente para  $\kappa = 1$ , mas o mecanismo principal de percolação depende de  $(C, \kappa)$ . Por exemplo, para  $\eta = 0.235$  e  $C = 2.5$  (Fig. 4.11(b)) as fases percoladas observadas para  $\kappa \leq 3$  são originárias da fusão aleatória entre aglomerados lineares, que são caracterizados por ligações lineares. Por outro lado, para valores maiores do parâmetro de blindagem (por exemplo,  $\kappa \approx 5$ ), a fase percolada surge da agregação entre os aglomerados mais arredondados (fase de *Mixed Cluster*). Neste caso, o IPC está ligado principalmente entre si através de ligações do tipo *T-like bond*, o que provoca um aumento no número médio de vizinhos por partículas.

## IPCs com diferentes número de *patches*

Nós descrevemos um método simples para caracterizar o potencial de interação entre dois *patchy* coloides inversos (IPC) com diferentes números de *patches* ao redor da superfície de partículas. Em duas dimensões (2D), essas partículas são encontradas em estruturas como monômeros (estrutura hexagonal ou quadrada), aglomerados lineares feitos por diferentes tipos de ligações (ligações regulares ou irregulares), aglomerados massivos ou sistema percolado como foi mostrado no Cap. 4.

Na Sec. 3.3, mostramos as estruturas formadas por sintonização de  $C$ ,  $p$  e  $\kappa$ . As estruturas encontradas podem ser caracterizadas a partir da análise da menor energia de interação devido à baixa temperatura e baixa fração de área (densidade) aplicada. No entanto, para o valor elevado da fração de área, a interação de multi-corpos irá comandar os tipos de estruturas encontradas. Assim, para a maioria dos casos estudados, a evolução das estruturas do sistema, devido ao aumento ou diminuição de parâmetros do potencial de interação ou devido à manipulação da densidade, conduz a criação de aglomerados. O processo de aglomeração depende principalmente de como podemos descrever a energia de interação entre seus componentes. Um comportamento atrativo do potencial de interação é responsável por criar esses estados ligados com ou sem ordem local. Essas forças mantêm as partículas juntas no movimento do sistema que, dependendo de parâmetros como densidade e / ou temperatura, evoluirão para um estado fluido com aglomerados dispersos ao redor do sistema. Para sistemas com interações de curto alcance (*short range* - SA) e repulsão de longo alcance (*long rang* - LR), ou SALR, os comportamentos de estruturas criam aglomerados em fluidos dispersos com um grande potencial para encontrar as estruturas semelhantes a géis [63, 65]. Para IPCs com dois *patches* ( $p = 2$ ), o agrupamento de partículas é encontrado em condições especiais de  $pH$  e concentração de salina. Experimentos e simulações mostram que os IPCs se agrupam em linhas de partículas, como correntes ou aglomerados massivos, além de possíveis arranjos semelhantes a um anel,  $T$  e  $V$  no aglomerado [24, 25, 26, 66]. Então, descreveremos as estruturas comentadas na Sec. 3.3 quando esses sistemas forem submetidos a diferentes valores de fração de área. Para comparar com o trabalho anterior mencionado no Cap. 4, nós fixamos  $\kappa = 1$  e  $T/T_0 = 10^{-3}$  e verificamos que todas as estruturas podem ser criadas ajustando  $C$ ,  $p$  e

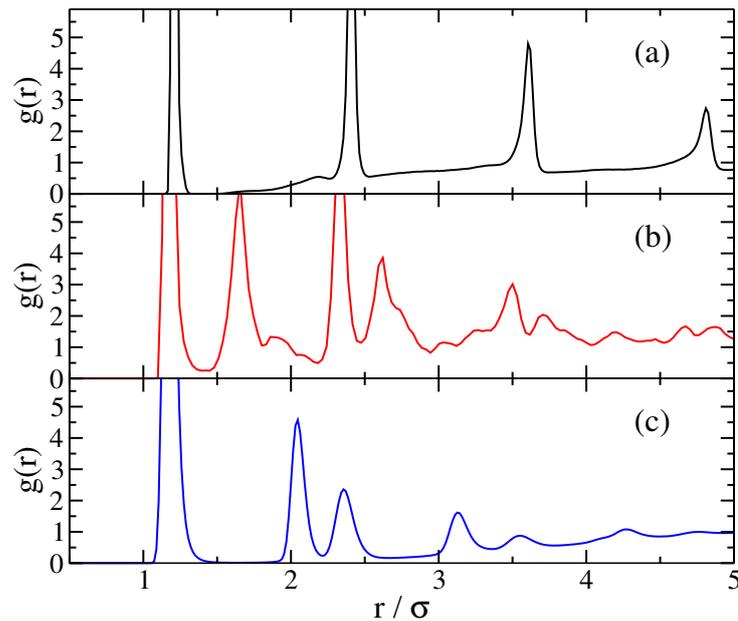


Figura 5.1: Função de distribuição radial  $g(r)$  para  $\eta = 0.157$ ,  $C = 0$  e  $\kappa = 1$  fixados. Em (a), (b) e (c) são mostrados os comportamentos de  $g(r)$  para  $p = 1$ ,  $p = 2$  e  $p = 3$ , respectivamente.

$\eta$ . Recentemente, não há estudos teóricos relatando as possíveis estruturas criadas por diferentes *patches*. Os diferentes comportamentos dos tipos de ligação mostrados na Sec. 3.3 tornam-se um ponto de partida para os processos de aglomeração.

Aqui, consideramos os processos de aglomeração quando duas partículas estão em uma distância menor ou igual a  $1.3\sigma$ . Esse valor corresponde à distância entre os dois primeiros picos na função de distribuição radial. O comportamento da curva e a posição dos picos da função de distribuição radial mostraram algumas informações sobre as estruturas. Vários trabalhos são feitos usando-o como um parâmetro que caracteriza as estruturas encontradas. Na Fig. 5.1(a) - (c) são apresentados alguns exemplos da função de distribuição radial para  $\eta = 0.157$  e  $C = 0$  para  $p = 1$ ,  $p = 2$  e  $p = 3$ , respectivamente. O primeiro pico de  $g(r)$  é posicionado em  $R_1$ . Em todos os casos mostrados,  $R_1$  é inferior a  $1.3\sigma$  indicando que o sistema inicializou o processo de aglomeração. Na Fig. 5.1(a), os primeiros picos seguem a sequência  $(R_1, 2R_1, 3R_1 \dots)$  indicando arranjos lineares no aglomerado, em outras palavras, a estrutura *Cluster Linear* foi criada. Na Fig. 5.1(b) as posições dos picos seguem a sequência  $(R_1, \sqrt{2}R_1, 2R_1 \dots)$  indicando arranjos quadrados para o aglomerado. Finalmente,  $(R_1, \sqrt{3}R_1, 2R_1 \dots)$  são as posições de picos de  $g(r)$  mostrados na Fig. 5.1(c). Nesse caso, essas posições indicam uma organização de um aglomerado hexagonal.

As estruturas de aglomerados encontradas são classificadas primeiro de acordo com o critério visual e a análise do comportamento de  $g(r)$ . A estrutura *Linear Cluster* é

um conjunto de partículas organizado em linhas onde a posição das partículas segue a sequência  $(R_1, 2R_1, 3R_1 \dots)$ . Semelhante ao encontrado na Fig. 5.1(a). Estruturas como cadeias têm um comportamento linear semelhante. No entanto, uma forma de "zig-zague" no aglomerado é criada devido a tipos de ligação entre as partículas, além de que, em alguns casos, é possível observar pontos de ramificação de conexão nos agrupamento de partículas. A forma do aglomerado tem um grande potencial para ser um inicializador das estruturas semelhantes a gel. *Mixed of Clusters* são estruturas com ordem local, mas com sequência diferente (ver Figs. 5.1(b) - (c)). O alto número de pontos com repulsão ao redor do aglomerado faz com que esta estrutura tenha uma coleção de pequenos agrupamentos de partículas no sistema. A atração entre seus componentes é forte, fazendo com que a aglomeração permaneça unida como um *cluster* sólido.

Essas estruturas de aglomerados crescem quando aumentamos a densidade e em alguns casos ramificaram criando um *cluster* suficientemente grande que, em termos de simulação, eles se conectam através de bordas opostas da caixa de simulação criando os aglomerados infinitos. Nesse caso, temos a estrutura percolado (*Percolated*) [68].

Na Fig. 5.2(a) - (e) são mostradas todas as estruturas encontradas para  $\kappa = 1$  fixo e para diversos valores de  $C$ ,  $p$  e  $\eta$ . Na Fig. 5.2(a) é apresentado as estruturas para  $\eta = 0.078$ . Em baixa densidade, as estruturas criam-se seguindo a regra da mínima energia de interação. Para  $p = 1$  *Linear Cluster* são encontrados em  $-0.5 \leq C \leq 2.0$ . No intervalo  $-0.5 \leq C \leq 1.25$  o aglomerado tem um formato de uma linha de partículas perfeitas devido às posições de picos de  $g(r)$  e a orientação entre partículas vizinhas faz com que as partículas permaneçam ligadas com a ligação *D-like bond*. Em caso especial, a estrutura de cadeia linear é encontrada em  $1.5 \leq C \leq 2.0$ . A ligação *ID-like bond* cria um pouco de deformação no aglomerado, fazendo com que o sistema crie outro aglomerado devido ao aumento de termos de repulsão. Para  $p = 2$  e  $p = 3$  estruturas lineares e estruturas do tipo *MixedCluster* são encontradas. Mas, a região acessível à aglomeração não é a mesma. Para cada valor de  $p$ , a energia de interação mínima muda quando mudamos  $C$  e  $\kappa$ . Para  $\kappa = 1$ , o comportamento da interação é na forma AI (*attractive interaction*) para  $p = 1$  e  $p = 2$  em  $C = 0$ . No entanto, para  $p = 3$ , o comportamento da interação torna-se AI em  $C = 0.25$ . Em todos estes casos mencionados, a criação de aglomerados é muito provável. Quando o número de *patches* aumenta, há também um aumento na dificuldade para encontrar um aglomerado. Portanto, é possível observar para  $p > 3$  que não existe um *cluster* disponível para baixo valor da fração de área devido a um elevado número de termos repulsivos. Para  $p = 2$ , a estrutura *Linear Cluster* é encontrado para  $C > 0.50$ . Neste caso, a ligação *P-like bond* é favorecido. Para  $p = 3$ , a estrutura *Linear Cluster* para  $C > 0.75$  cria linhas com ligações do tipo *IT bond*. A partícula com dois e três polos carregados foi estudada por Pengcheng Song [69]. A aplicação do campo elétrico pode modificar a estrutura criando linhas de partículas devido à polarização da partícula. A interação dipolo-dipolo cria vínculos entre as partículas que podem formar regiões como dupla hélice para  $p = 3$ . Nesse caso, a linearidade é feita por um estímulo

|

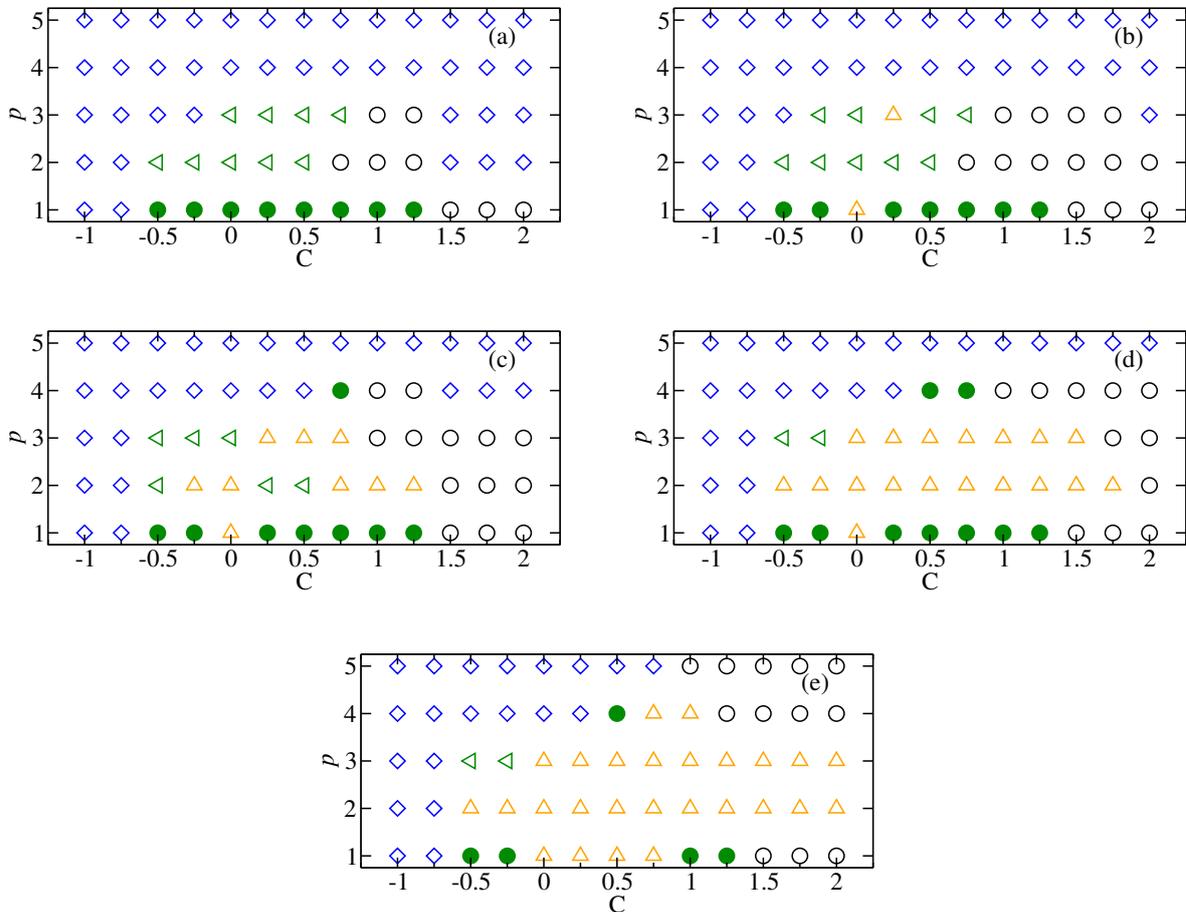


Figura 5.2: Diagramas de fase para diferentes combinações de carga líquida  $C$ , fração de área  $\eta$  e número de *patches*  $p$ . Em todos os casos,  $\kappa = 1$  é fixado. (a), (b), (c), (d) e (e) (de cima para baixo) representam os resultados para  $\eta = 0.078$ ,  $\eta = 0.157$ ,  $\eta = 0.235$ ,  $\eta = 0.314$  e  $\eta = 0.392$ , respectivamente. As estruturas são nomeadas por: *Monomers* (monômeros - losangos), *Mixed Cluster* (mistura de aglomerados - triângulo-esquerda), *Linear Cluster* (aglomerados lineares - círculo aberto), *Chain like structure* (estruturas tipo cadeias - círculo fechado), *Ramified Linear Cluster* (aglomerados lineares ramificados - quadrado) e *Percolated* (aglomerados percolados - triângulo-up).

de um campo elétrico externo. Mas aqui, os IPCs com  $p = 3$  criam o estruturas lineares devido à sobrecarga no centro da partícula ( $\alpha$ ). Essas estruturas observadas em Ref. [69] têm o mesmo tipo de ligação (*IT bond*) encontrado em IPCs com carga líquida  $C \geq 1$ .

A estrutura nomeada *Mixed Cluster* é definida com uma mistura de aglomerados de partículas onde seus componentes possuem ordem local. Para  $p = 2$ , o *Mixed Cluster* é caracterizado por ligações do tipo *T-like bond* entre suas partículas. Essa distribuição de ligação é a esperada para coloides quadrupolares regulares. A estrutura interna mostra que

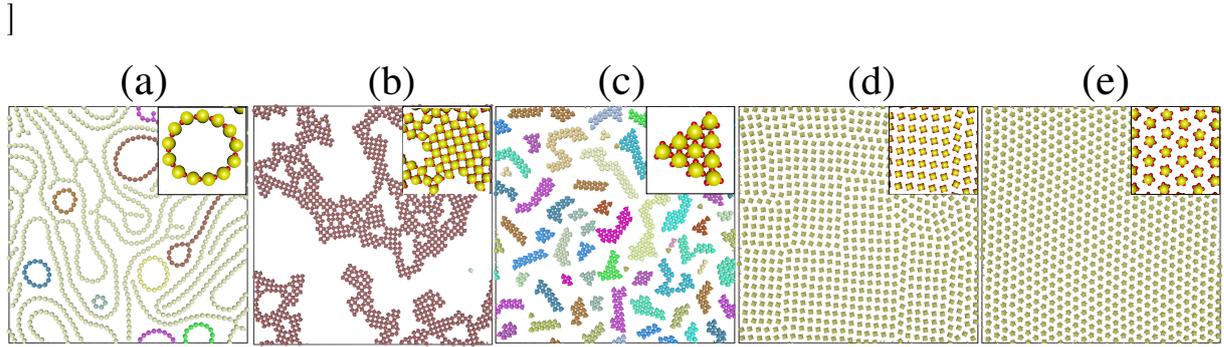


Figura 5.3: Configurações representativas observadas nos diagramas de fase para a fração de área  $\eta = 0.235$ ,  $C = 0$  e  $\kappa = 1$  para diferentes números de *patches* (a)  $p = 1$ , (b)  $p = 2$ , (c)  $p = 3$ , (d)  $p = 4$  e (e)  $p = 5$ . As figuras inseridas em destaques são as ampliações de parte das estruturas.

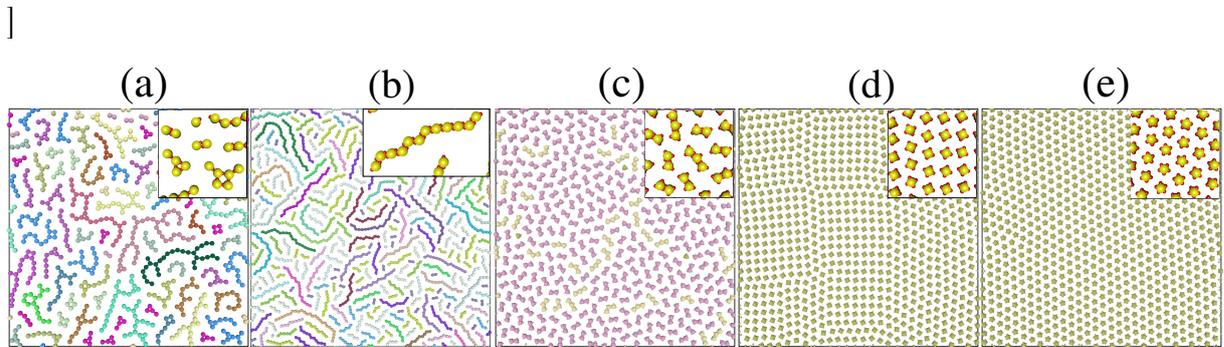


Figura 5.4: Configurações representativas observadas nos diagramas de fase para a fração de área  $\eta = 0.235$ ,  $C = 2$  e  $\kappa = 1$  para diferentes números de *patches* (a)  $p = 1$ , (b)  $p = 2$ , (c)  $p = 3$ , (d)  $p = 4$  e (e)  $p = 5$ . As figuras inseridas em destaques são as ampliações de parte das estruturas.

há uma organização quadrado devido ao tipo de ligação para uma distribuição específica de carga [28, 70]. Para  $p = 3$  a estrutura *Mixed Cluster* tem uma ordem local diferente. A interação de múltiplos corpos cria um *cluster* com posição de ordem hexagonal. A posição dos picos de  $g(r)$  é verificada para todo o valor da fração da área. O comportamento dos primeiros três picos não muda. Uma estrutura semelhante é encontrada em [69].

O aumento da fração de área facilita a criação da estrutura aglomeradas. Na Fig. 5.2(b), alguns pontos dos diagramas que não estavam ligados (*clusters*) começaram a aparecer. O valor médio da fração de área ( $\eta = 0.157$ ) é suficiente para quebrar a barreira de energia potencial e criar os primeiros aglomerados, por exemplo, em  $C = 1.75$  e  $p = 3$ . O mesmo fenômeno ocorre para os demais valores superiores da fração de área. Para alguns diagramas de pontos de fase, devido a alta capacidade de ligação, algum sistema pode formar um aglomerado percolado (*Percolated*). Nós representamos essa estrutura usando triângulo-up. Para  $p = 1$  e  $p = 3$  a percolação começou em  $C = 0.0$  e  $C = 0.25$ . A ligação

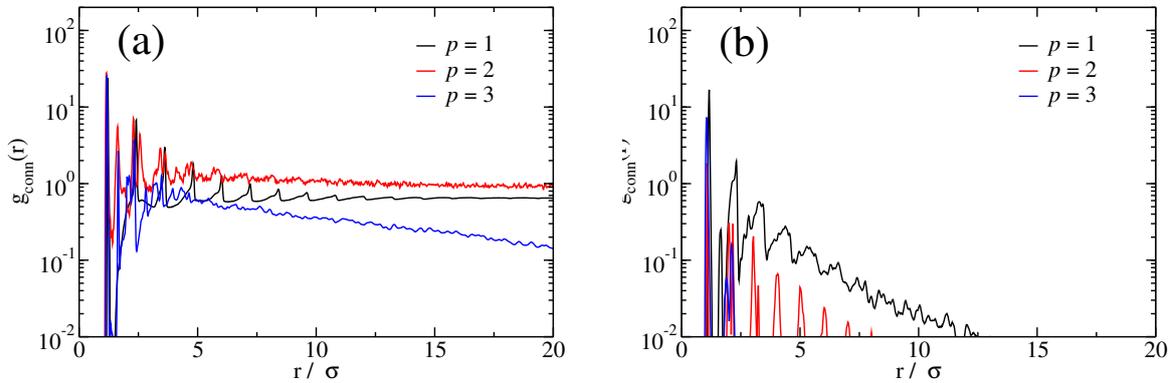


Figura 5.5: Função de conexão de pares  $g_{conn}(r)$  para a fração de área  $\eta = 0.235$  e o número diferente de *path*  $p$ . Os resultados são apresentados para diversos valores de carga líquida: (a)  $C = 0$  e (b)  $C = 2$ .

*D-like bond* facilita a percolação devido à sua linearidade. Não há esse tipo de ligação para  $p = 3$ , mas as estruturas nos mostram uma linearidade quando comparado com  $p = 2$ . Os agrupamentos de partículas de grandes dimensões feitos para  $p = 2$  têm menor número de pontos de repulsão entre os aglomerados, portanto, é mais provável encontrar uma estrutura de aglomerados compactada com um elevado número de partículas, mas dificilmente não serão percoladas devido às suas ramificações.

Para  $\eta = 0.235$  ocorre um fenômeno interessante. Há um efeito reentrante da percolação para  $p = 2$  quando altera-se a carga líquida de partículas (ver o Sec. 4.2). Esse efeito ocorre quando há mudanças nos comportamentos das interações entre as partículas. Por exemplo, para  $C = 0$  e  $p = 2$  existe o comportamento de potencial do tipo AI, enquanto que para  $C = 0.5$  existe um comportamento potencial do tipo CISR. Para  $\kappa = 1$  esse efeito reentrante existe para  $p = 2$  e  $p = 3$  para valores específicos de  $C$  e  $\eta$ . Para um valor elevado de fração de área, as estruturas percoladas ocupam o diagrama de fase. Para verificar o início da percolação, verificamos o comportamento da função de conexão do pares  $g_{conn}(r)$ , que é definida como a probabilidade condicional de encontrar uma partícula a uma distância  $r$  de uma partícula localizada na origem, conectado através de uma sequência de ligações, ou seja, dentro do mesmo aglomerado. Na Fig. 5.3 e Fig. 5.4 são mostradas algumas configurações para  $C = 0$  e  $C = 2$ , respectivamente, com fração de área fixada em  $\eta = 0.235$ . Para esse valor de fração de área e  $C = 0$  apenas IPCs no intervalo  $1 \leq p \leq 3$  foram possíveis criar aglomerados. Nas Figs. 5.5(a) - (b)  $g_{conn}(r)$  é mostrado para  $C = 0$  e  $C = 2$ , respectivamente, para  $\eta = 0.235$ . Quando um grande *cluster* infinito está presente a função  $g_{conn}(r)$  é proporcional a  $g(r)$ . Para outros casos,  $g_{conn}(r)$  diminui como em função da distância mostrando que não há correlação entre as partículas para longa distância, ou seja, não existem aglomerados percolados infinitos.

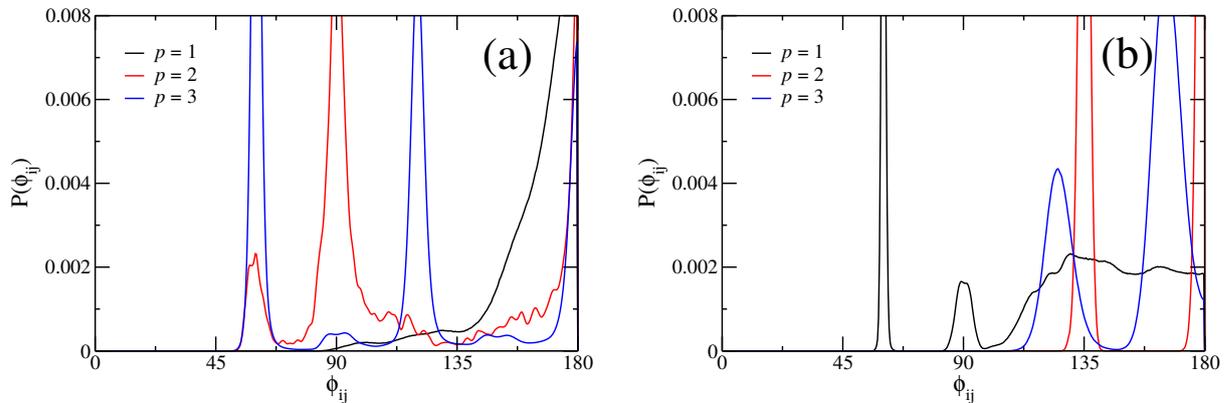


Figura 5.6: Distribuição do ângulo do triplete  $\phi_{ij}$  definido na Eq. 4.1 (veja a Fig. 3.1(b)) para  $\eta = 0.235$  e  $\kappa = 1$  fixados. Diferentes comportamentos são mostrados para  $p = 1$ ,  $p = 2$  e  $p = 3$  com (a)  $C = 0$  e (b)  $C = 2$ . Em ambos os casos  $P(\phi_{ij})$  é uma distribuição normalizada.

Para  $C = 0$  (Fig. 5.5(a)) somente em  $p = 1$  e  $p = 2$  são observados com estruturas formadas por aglomerados percolados. O aumento da carga líquida dificulta a ligação entre as partículas que destroem as possíveis formações de aglomerados. Isso é mostrado para  $C = 2$  (Fig. 5.5(b)) onde as conexões são reduzidas, fazendo com que a percolação deixe de existir. Além disso, o primeiro aglomerado aparece para  $p = 4$  em  $C = 0.75$ . As ligações regulares de *Class I* são verificadas em todas as estruturas para  $C = 0$ . Normalmente, quando aumentamos a carga líquida de partículas, as forças repulsivas aumentam a destruição das formações de agrupamento e criando mais estados de monômeros. Na Fig. 5.4 é possível observar que o agrupamento linear de partículas tem uma forma irregular como a estrutura semelhante ao Gel. As ligações encontrados em  $1 \leq p \leq 3$  fazem parte da *Class II*. Aglomerados tipo géis, *Linear Clusters*, aglomerados na forma de anel ou na forma de *clusters* maciços com ordem local regular (domínio quadrado ou hexagonal) são algumas das aglomeração possíveis que os IPCs pode formar com combinação diferente de  $C$ ,  $p$  e  $\kappa$  [71]. Para analisar as estruturas encontradas, usamos o ângulo  $\phi$  (Fig. 3.1(b)) como um ângulo de triplete calculado pela Eq. 4.1.

Na Fig. 5.6(a) - (b) são apresentados os comportamentos da distribuição do ângulo do triplete  $\phi_{ij}$  para os casos mostrados na Fig. 5.3 e Fig. 5.4, respectivamente. Para  $C = 0$  e  $p = 1$  tem-se uma distribuição que apresenta um pico de destaque em  $\phi = 180^\circ$  mostrando a linearidade do aglomerado. Em todas as estruturas lineares mostradas nos diagramas (Fig. ??(d) - (h) e Fig. 5.2(a) - (e)) as estruturas *Linear Clusters* são aglomerados com a distribuição do ângulo do triplete com destaque em  $\phi \approx 180^\circ$ . Para  $p = 2$ , existem dois picos em  $\phi = 90^\circ$  e outro  $\phi = 180^\circ$  destacando o arranjo quadrado do aglomerado. Para  $p = 3$ , é mostrada uma distribuição regular do ângulo triplete. Os picos são separados por

uma distância angular igual a  $60^\circ$  destacando um arranjo hexagonal no aglomerado. Para um elevado valor de carga líquida  $C = 2$ , essas distribuições mostraram diferentes arranjos. Em todos os casos mostrados, a estrutura na forma de cadeia é encontrada. A linearidade do aglomerado mantém o pico de  $\phi$  em torno de  $180^\circ$ . Outros picos estão presentes aos quais mostram a irregularidade do agrupamento linear. Esses picos são necessários para ramificação do aglomerado. Devido a isso, essas estruturas são promissoras como géis. Além disso, na Fig. 5.7 são mostrados os comportamentos das distribuições de ângulos entre o eixo principal das partículas ligadas entre vizinhos (ver Fig. ??(b)) relacionando os tipos de ligações existem entre as partículas nos aglomerados. Na Fig. 5.7(a) são apresentadas os resultados para  $\eta = 0.235$  e  $p = 1$  para  $C = 0$  e  $C = 2$ . Para a ligação *D-like bond*, um pico em  $\theta = 0$  é encontrado em destaque para  $C = 0$  enquanto para  $C = 2$  picos separados são encontrados mostrando um pouco de ruído sobre essa distribuição como resultado do alto valor de a fração da área. O pico em torno de  $\theta = 180^\circ$  representa a ligação *ID-like bond*. Na Fig. 5.7(b), para o mesmo valor de fração de área, são mostradas as distribuições do ângulo de orientação  $\theta$  para  $p = 2$  com  $C = 0$  e  $C = 2$ . A ligação *T-like bond* é caracterizada com um pico em  $\theta = 90^\circ$  em destaque. A estrutura *Linear Cluster* está presente para  $C = 2$  criando as ligações *P-like bond* onde as partículas ligam-se com orientações em picos em  $\theta = 0^\circ$ . Para  $p = 3$ , nas mesmas condições, existem picos em  $\theta = 0$  e  $\theta = 60^\circ$  para ligações *TP bond* e *IT bond*, respectivamente. As distribuições dos ângulos  $\theta$  e  $\phi$  com vários picos mostram a irregularidade na forma do aglomerado. Experimentalmente, os IPCs são encontrados agrupados com uma mistura de tipos de ligações. A linearidade é a estrutura de domínio na auto-organização de IPCs [27, 48].

Para valores elevados da fração de área, o número de estruturas percoladas aumenta. Além disso, em alguns casos, o agrupamento de partículas é possível para  $p = 4$  e  $p = 5$ . Na Fig. 5.8 são mostradas algumas configurações para fração de área elevada  $\eta = 0.392$ . Na Fig. 5.8(a) e 5.8(b) estão presentes as configurações obtidas para  $p = 4$  com  $C = 0.5$  e  $C = 1$  em que as ligações *IS bond* e *PS bond* são encontradas, respectivamente. Os aglomerados obtidos possuem domínio de forma linear. Um alargamento de parte das estruturas como uma inserção nas figuras é apresentado. Para  $p = 5$  e  $C = 1$  (Fig. 5.8(c)) o processo de agrupamento de partículas foi obtido quando a ligação *PE bond* foi encontrada. Há um número pequeno de aglomerados devido a existência uma forte repulsão pela energia potencial de interação.

## 5.1 Monômeros

As estruturas encontradas possuem diferentes formas que dependem da combinação de parâmetros do potencial de interação ( $C$ ,  $p$  e  $\kappa$ ). Para todos os diagramas mostrados, as estruturas feitas por aglomerados são dificilmente observadas para alguns intervalos específicos desses parâmetros. Para valores elevados de  $|C|$ ,  $p$  ou  $\kappa$  as estruturas feitas por monômeros tornam-se dominantes. A interação repulsiva anisotrópica cria diferentes

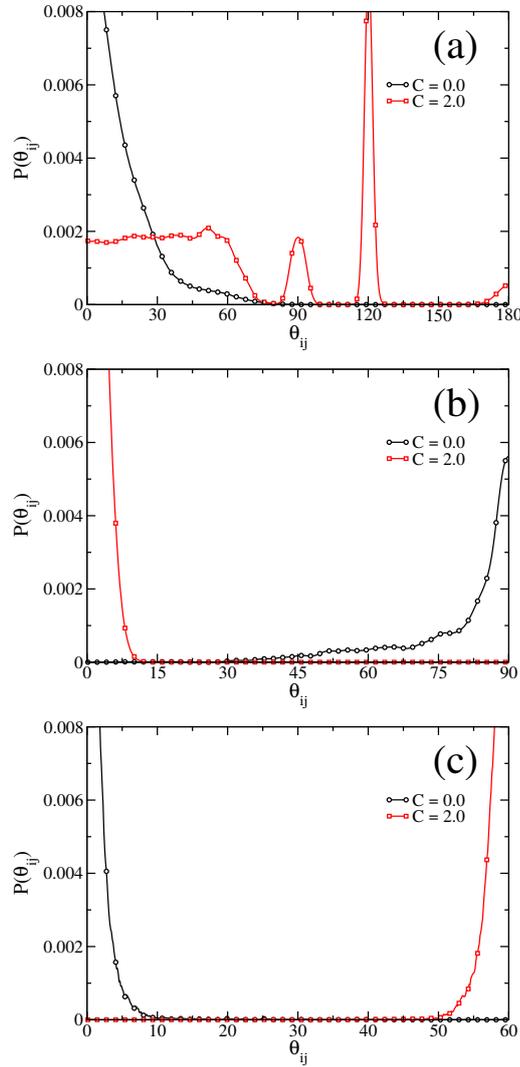


Figura 5.7: Ângulo médio entre o eixo principal das partículas *patchy* ligadas para a fração da área  $\eta = 0.235$  e  $\kappa = 1$  fixado para o número diferente de *patches*  $p$ : (a)  $p = 1$ , (b)  $p = 2$  e (c)  $p = 3$ . Em ambos os casos  $P(\theta_{ij})$  é uma distribuição normalizada.

estruturas que dependem, além dos parâmetros do potencial, dos valores da fração de área ocupada pelo sistema. Nessa seção, investigaremos as estruturas chamadas de Monômeros (*Monomers*) e observaremos a possibilidade de criação de estruturas cristalinas ordenadas.

Na Fig. 5.2(a) - (e), as estruturas feitas por monômeros são observadas como uma combinação de diferentes parâmetros da interação entre as partículas. Aqui, o aumento do inverso do comprimento de Debye  $\kappa$  contribui com a diminuição dos efeitos elétricos para a interação. As possíveis interações atrativas e repulsivas, de natureza elétrica, serão reduzidas, tornando a interação do tipo HD (Eq. 3.2) dominante. Em um sistema bi-dimensional, para densidades elevadas, partículas modeladas com interações do tipo HD

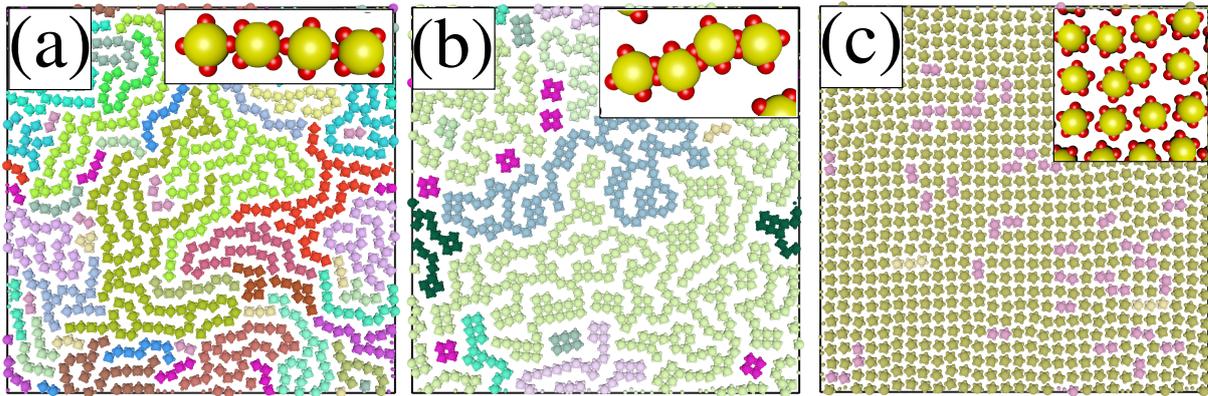


Figura 5.8: Configurações representativas observadas nos diagramas de fase para a fração de área  $\eta = 0.392$  e  $\kappa = 1$  fixados: (a)  $p = 4$  e  $C = 0.5$ ; (b)  $p = 4$  e  $C = 1$ ; (a)  $p = 5$  e  $C = 1$ .

formam estruturas cristalinas com um número de coordenação ( $N_b$ ) igual a 6, representado assim o número médio de vizinhos por partícula. Porém, para baixa densidade, o sistema de partículas rígidas não possuem ordem estrutural local, tornando-a uma estrutura fluida. Em outras palavras, as interações fracas de curtíssimo alcance são promissoras para a criação de uma estrutura fluida onde não existe nenhum ordenamento posicional regular. Para elevados valores de  $|C|$  as estruturas dos monômeros são encontradas. O aumento ou diminuição do valor da carga líquida, em unidades normalizadas, está relacionado com o aumento ou diminuição da carga central dentro do IPC. Se  $C$  for muito baixo, ou negativa, a contribuição das interações positivas-positivas e negativas-positivas são fracas. Assim, apenas as interações negativo-negativo são dominantes fazendo com que interações repulsivas ocupem um lugar de destaque na interação global de todos os IPCs. Em todos os casos estudados, as cargas líquidas  $C \leq -1$  não foram possíveis encontrar arranjos na forma de aglomerados devido à fraca interação atrativa entre as partes positiva-negativa. Para o elevado valor de  $C$ , a interação positiva-positiva é muito forte quando comparada com a interação negativa-negativa. Dependendo do valor da densidade, não é possível encontrar estruturas de aglomerados devido à interação elétrica repulsiva. Neste caso, em baixa densidade, a interação negativa-negativa torna-se fraca tornando a interação anisotrópica do IPCs negligenciada. Com isso, obtêm-se estruturas similares às observadas em sistemas de interação isotrópica de cargas. Além disso, o comportamentos do parâmetro geométrico quando  $p \rightarrow 0$  e  $p \rightarrow \infty$  facilita a criação de monômeros no sistema. Para o primeiro caso, há uma redução do número de termos atrativos entre as partes positivas negativas. Neste caso, o sistema repulsivo isotrópico é encontrado. Para valores elevados de  $p$ , o IPC cria uma blindagem geométrica em torno da superfície de partículas que aumenta o número de termos repulsivos negativo-negativo. Mais uma vez, apenas as estruturas de monômeros são dominantes. Para estruturas de

monômeros, as possíveis estruturas criadas dependem também da combinação desses parâmetros e do valor da fração de área. Por exemplo, na Fig. 5.3(d) - (e) são mostradas as estruturas dos monômeros para  $p = 4$  e  $p = 5$  para  $C = 0$  e  $\eta = 0.235$ . Para  $p = 4$  é possível observar os domínios das regiões da rede quadrada. Para o alto valor da carga líquida ( $C > 0$ ), a estrutura tipicamente encontrada é uma rede hexagonal. Devido a simetria das partículas, dependendo do valor de  $\eta$ , diferentes redes podem ser encontradas. Nesse caso, para  $p = 5$ , foi encontrada uma estrutura de ordem hexagonal.

Dessa forma, nós resumimos todas as estruturas encontradas por monômeros em um diagrama de fases. Para todos os casos estudados, fixamos  $\kappa = 1$  (Fig. 5.2) e escolhemos a carga líquida  $C = -1$  pois, em todos os casos estudados, ela sempre cria os monômeros como fase estrutural. Verificamos o comportamento das estruturas para baixa temperatura  $T/T_0 = 10^{-3}$  e para diferentes valores de fração de área e número de *patches*  $p$ .

Na Fig. ??monomeros(a) existe um diagrama de fase da estrutura *Monomers*. O regime de fluido, o regime cristalino quadrado ou hexagonal são encontrados. O regime de fluido é encontrado para  $p \leq 2$  em baixo valor de fração de área. A fase fluida (*Fluid*) é caracterizado pela análise do comportamento  $g(r)$ . Nesse caso, a função  $g(r)$  converge rapidamente com seu picos oscilando em torno de 1 para  $r \geq \sigma$ . No entanto, para valores elevados de fração de área, as estruturas quadradas (*Square lattice*) são encontradas. O domínio da interação repulsiva cria em alta densidade para  $2 \leq p \leq 4$ , uma ordem estrutural local como a forma de um quadrado. Além disso, as redes hexagonais são encontradas para  $p \geq 5$  para qualquer valor da fração de área. Para  $p = 1$ , é possível encontrar a estrutura hexagonal em alto valor de densidade. As redes quadradas e hexagonais são caracterizadas pela análise do comportamento  $g(r)$  que possuem picos definidos para  $r \geq \sigma$ . Os seus picos seguem as sequências  $(R_1, \sqrt{2}R_1, 2R_1 \dots)$  e  $(R_1, \sqrt{3}R_1, 2R_1 \dots)$  para as redes quadrada e hexagonal, respectivamente.

Além disso, nós mostramos na Fig. ??monomeros(b) o comportamento do número de coordenação  $N_b$  como função de fração de área para diferentes números de *patches*  $p$ . A transição para a rede hexagonal para  $p = 1$  e  $p = 5$  é observada quando  $N_b \approx 6$ . Para  $2 \leq p \leq 4$  a transição para a rede quadrada é observada quando  $N_b \rightarrow 4$ . As divergências nos gráficos são as consequências da influência da temperatura que pode ser forte quando comparada com as interações das partículas. Essas divergências são mais bem observadas para valores pequenos de fração de área. Na Fig. ??monomeros(c) é mostrado o valor do  $R_1$  como função da fração de área para diferentes valores de  $p$ . Para todos os casos analisados,  $R_1$  segue uma lei de potência na forma  $R_1 = A\eta^{1/2}$ , onde  $A$  é uma constante. O valor de  $A$  depende do valor das forças repulsivas envolvidas no sistema. Assim,  $p = 1$  e  $p = 5$  a interação repulsiva são fortes quando comparados com  $p = 2$ ,  $p = 3$  e  $p = 4$ . Uma pequena alteração no comportamento de  $R_1$  é observada para  $p = 3$  em  $0.15 \leq \eta \leq 0.20$ . Neste caso, próximo a essa região, é possível observar uma mudança entre a estrutura hexagonal e quadrada.

Para melhor caracterizar as estruturas e tentar entender as divergências relativas ao

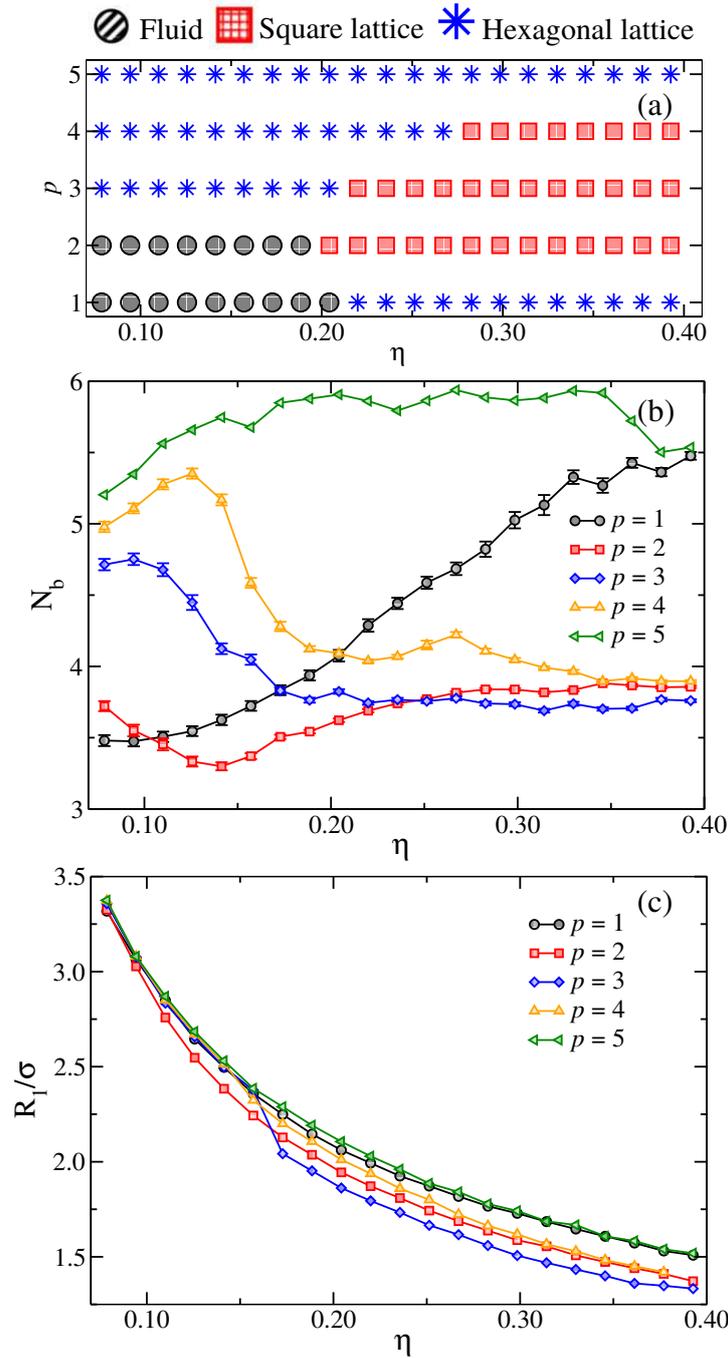


Figura 5.9: (a) Diagrama de fases para estruturas de feitas por monômeros (*Monomers*). Os parâmetros  $C = -1$  e  $\kappa = 1$  são fixados. As estruturas são denominadas por: *Fluid* (Fluido - círculo semi preenchido), *Square Lattice* (rede quadrada - quadrado preenchido) e *Hexagonal Lattice* (rede hexagonal - estrela). (b) Número de Coordenação  $N_b$  como função de fração de área por valor diferente de  $p$ . (c) Posição do primeiro pico  $R_1$  da função de distribuição radial  $g(r)$  como função da fração de área para o valor diferente de  $p$ .

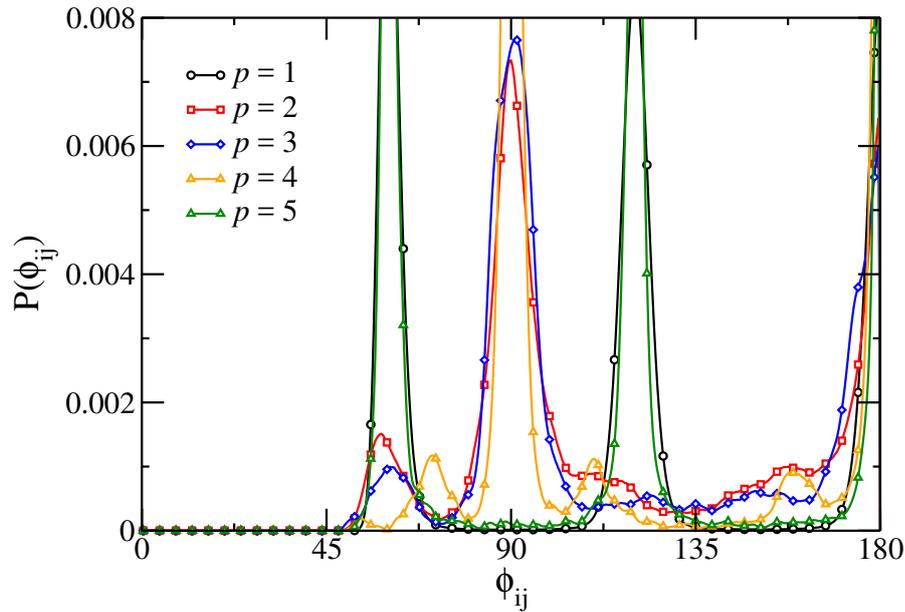


Figura 5.10: Distribuição do ângulo do triplete  $\phi_{ij}$  definido em Fig. 3.1(b) para  $\eta = 0.392$ ,  $C = -1$  e  $kappa = 1$  fixados. Diferentes comportamentos são mostrados para diferentes números de *patches*  $p$ .

número de coordenação, nós apresentamos na Fig. 5.10 os comportamentos das distribuições do ângulo do triplete  $\phi$  para diferentes número de *patches*  $p$  com  $\eta = 0.392$ . As curvas contribuem para uma melhor análise das estruturas encontradas. Para  $p = 1$  e  $p = 5$  os picos destacados em  $\phi = 60$ ,  $\phi = 120$  e  $\phi = 180$  indicam uma estrutura hexagonal. Por outro lado, a rede quadrada para  $2 \leq p \leq 4$  é encontrada quando os picos em  $P(\phi)$  estão em torno de  $\phi = 90$  e  $\phi = 180$ . O número de coordenação  $N_b$  mostrado na Fig. 5.9(b) não garante a veracidade das estruturas para pequenos valores de fração de área. Note que, por exemplo, para  $p = 3$  e  $\eta < 0.10$  o sistema é caracterizado como *Hexagonal Lattice* mas o número médio de vizinhos por partícula é inferior a 6 ( $N_b \approx 4.5$ ). Isso acontece devido a flutuações térmicas que movimentam a estrutura continuamente ao qual localmente (visto a partir da distribuição  $P(\phi)$ ) a estrutura é perfeitamente ordenada, porém há falhas entre os domínios de rede fazendo com que o número de coordenação se altere do padrão. Tais estruturas são apresentadas na Fig. 5.11 para  $\eta = 0.078$ ,  $\eta = 0.235$  e  $\eta = 0.392$  para diversos valores de  $p$  com  $C = -1$  fixado.

Dessa forma, para qualquer conjunto de parâmetros escolhidos, é possível obter as mais diversas estruturas coloidais apenas escolhendo-se a IPC com formato geométrico desejado. Os aglomerados mencionados anteriormente além das possíveis estruturas cristalinas similares a cristais poliméricos são precursoras de um avanço científico na obtenção de novos materiais funcionais aos quais dependem essencialmente do comportamento médio do seus constituintes. Há uma semelhança nas estruturas observadas com o estado de gel

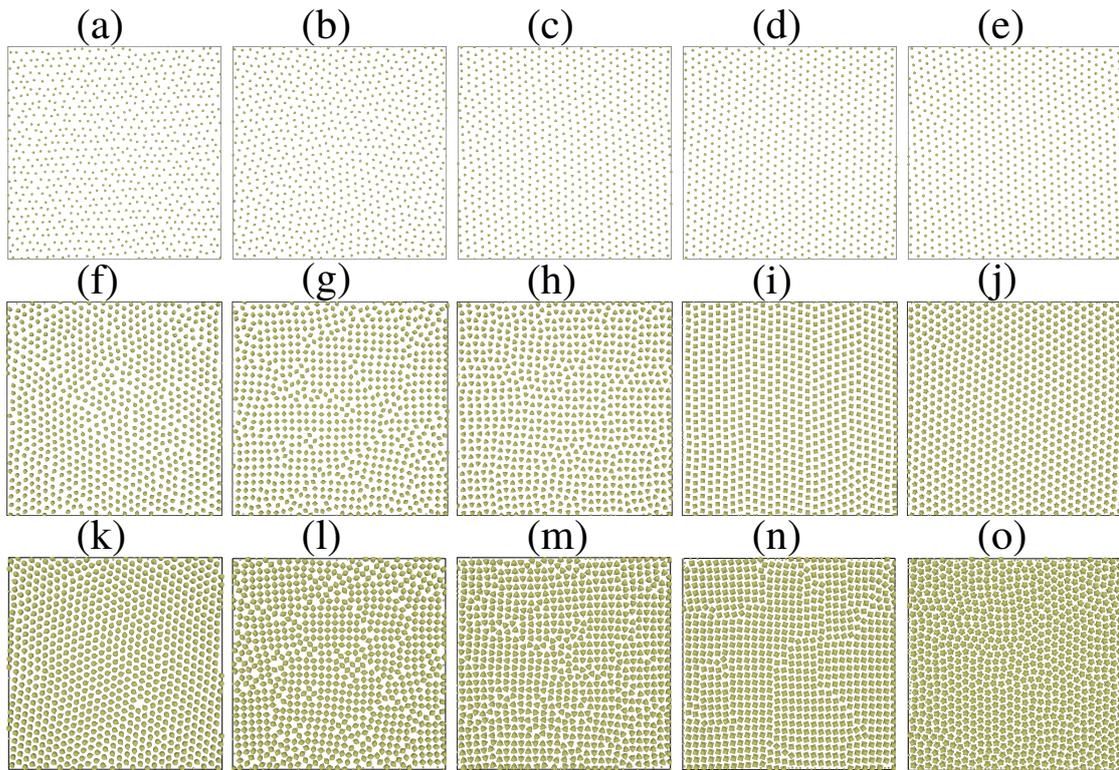


Figura 5.11: Estrutura obtidas para  $C = -1$  e  $\kappa = 1$  fixados para diversos valores de  $p$ . Os resultados diferente da fração de área escolhida. As configurações (a)-(e), (f)-(j) e (k)-(o) representam as estruturas obtidas para  $\eta = 0.078$ ,  $\eta = 0.235$  e  $0.392$ , respectivamente.

e de vidro. Nesse caso, IPCs são promissoras tanto do ponto de vista experimental como também teórico pois esses estados da matéria ainda não são bem definidos.

Nos capítulos anteriores foram apresentados os resultados obtidos por sistemas de IPCs modelados por interação elétrica com diferentes geometrias (número de *patches*). Em todos os casos mencionados, a formação de aglomerados é dominante para um intervalo específico de  $C$ ,  $\kappa$ ,  $p$  e  $\eta$ . A distribuição angular regular dos *patches* ao redor da superfície da partícula cria regras de interações que depende da orientação entre as partículas em um certo instante de tempo. Porém, em termos de simulação, há possibilidade de manipular tal simetria criando uma polarização no IPC que podem induzir diferentes estruturas. Não há trabalhos experimentais que comprovam que seja possível a síntese de IPCs com irregular distribuição elétrica na superfície. Porém, como foi visto na Sec. 1.2, partículas MM podem ser criadas a partir de manipulações experimentais específicas. Se suas "orelhas" fossem carregadas com sinal contrário ao centro da partícula, nesse caso teríamos um IPCs de feito por partículas MM.

Além disso, para valores específicos do nosso modelo de IPC, as estruturas formadas por monômeros destacam-se devido ao seu processo cristalização. Normalmente, essas partículas apresentam um valor elevado de  $|C|$  ao qual força o potencial de interação a ter um regime mais próximo do comportamento isotrópico. Assim, sistemas de partículas elétricas isotrópicas podem ser comparadas com IPCs com carga  $|C|$  elevada. Em alguns casos, partículas elétricas isotrópicas confinadas em um canal parabólico formam estruturas interessantes que dependem da densidade do sistemas e dos parâmetros do potencial similar ao feito por IPCs. Porém, a influência do confinamento força a alteração da dimensionalidade do sistema criando assim padrões peculiares desse tipo de problema. Isso também foi mostrado para partículas Janus tradicionais em modelo teóricos de interação [72, 73].

Dessa forma, apresentamos aqui alguns projetos paralelos utilizando IPCs que foram modeladas na Sec. 3.2. Em primeiro caso estudaremos o comportamento da simetria da partícula. Nós iremos modificar a posição de um dos seus *patches* criando uma irregular distribuição de carga na superfície do coloide e verificamos quais seriam as possíveis estruturas que tal modificação irá criar. A relação de tais sistemas com a percolação é estudada.

No segundo momento estuda-se o comportamento de IPCs submetidas a potenciais confinantes. A intenção é comparar as estruturas formadas por tais partículas com as obtidas por partículas isotrópicas [72]. Os detalhes e os resultados de cada problema serão discutidos nas seções seguintes.

## 6.1 IPC com irregular distribuição de carga na superfície

Nessa seção estudaremos o comportamentos de IPC com dois *patches*  $p = 2$  quando tais partículas são modificadas na sua superfície produzindo uma irregular, ou assimetria, distribuição de carga na superfície. Dessa forma, chamaremos de partícula regular, ou simétrica, aquela IPC que possui distância angular  $\delta = \pi$ . Assim, introduzimos uma irregularidade, ou uma assimetria, na partícula dirigida pelo ângulo de assimetria  $\theta \in [0 : \pi]$ . Quando temos  $\theta = 0$  a partícula torna-se regular e os resultados obtidos anteriormente são restaurados. Uma ilustração da modificação da simetria da partícula é mostrada na Fig. 6.1(a).

A assimetria produz um aumento na polarização da partícula. Dessa forma, interações de comportamento dipolares tornam-se dominantes e aglomerados com formas mais lineares sejam obtidos. Porém, essa situação não é observada para todas as assimetrias. Para pequenos valores de  $\theta$  as partículas estabilizam-se em aglomerados maciços similares aos obtidos por *T-like bond*. Na Fig. 6.1(b) apresenta-se uma ampliação de uma estruturas obtida para  $\theta = 15^\circ$ . Os pontos de interação repulsiva entre *patches* ao redor do contorno do aglomerado ainda são observados. O interação quadripolar é dominante e as características de assimetria não modificam os resultados prévios com características relevantes. Porém, a medida que eleva-se o valor de  $\theta$ , a polarização eleva-se e a interação inicialmente quadripolar não influencia mais a auto-organização do sistema. Para  $\theta = 60^\circ$  um interessante arranjo de partículas é observado. Em várias simulações é observado padrões de aglomerados vazados organizados localmente em uma estruturas do tipo *honey comb*. Essas estruturas são locais mas não são de maior frequência no sistema. Aqui, aglomerados na forma de cadeias de partículas tipo *zig-zag* são observadas com maior frequência. Na Fig. 6.1(c) é possível observar tal arranjo. A medida que  $\theta$  aproxima-se de  $90^\circ$  as estruturas modeladas anteriormente por arranjos do tipo *honey comb* são reduzidas. A aglomeração na forma de arranjos quadrados tornam-se novamente a principal estrutura moldada. Na Fig. 6.1(d) esse arranjo é mostrado. Nota-se que aglomeração, similar a vista por  $\theta = 0$  devido ao arranjo posicional quadrado, não produz um aglomerado tão massivo como feito por partículas regulares. Isso acontece devido a polarização da partículas. Partículas polarizadas, ou magnetizadas, possuem uma preferência local de organizarem na forma de linhas de partículas que podem ramificar-se em todo o sistema facilitando a percolação. Tal estrutura é apresentada na Fig. 6.1(e) para  $\theta = 165^\circ$ . Resumindo, a mudança na simetria da partícula produz um amplo padrão de estruturas

formadas por IPCs polarizados ordenados de formas diferentes. A intenção inicial desse estudo é saber se há alguma influência da assimetria da partícula com a percolação do sistema.

Dessa forma, simulamos diversos sistemas de IPCs e criamos dois diagramas de fases. 1) Diagrama para  $\eta = 0.235$  ( $\rho = 0.30$ ) fixo com dependência do parâmetro de blindagem do potencial de interação  $\kappa$  e o ângulo de assimetria; 2) Diagrama para  $\kappa = 2$  fixo com dependência da densidade do sistema ( $\rho = \frac{4\eta}{\pi}$ ) e do ângulo de assimetria. Em ambos os casos a carga líquida da partícula é nula ( $C = 0$ ).

No primeiro caso (Fig. 6.1(f)) observa-se a influência da blindagem do potencial de interação no comportamento das estruturas percoladas para  $\eta = 0.235$  fixado. Nós estudos desenvolvidos nos capítulos anteriores para  $\kappa = 1$ , para esse valor de fração de área, o sistema mantém-se percolado. A adição de partículas assimétricas não modifica esses estados, os sistemas obtidos ainda permanecem percolados apenas com estruturas de formas diversas. Porém, para outros valores de  $\kappa$ , por exemplo  $\kappa = 2$  (Fig. 6.1(g)) um interessante fenômeno de percolação reentrante é vista novamente. O aumento de  $\kappa$  diminui os efeitos das interações elétricas fazendo com que as interações feitas devido a polarização sejam mais sensitivas. Para  $\eta = 0.235$  ( $\rho = 0.30$ ) o sistemas perde o estado percolado para IPCs com assimetria  $15^\circ < \theta < 90^\circ$ . Esse comportamento é abrangente e permanece para valores elevados de densidade ( $\eta = 0.314 - \rho = 0.4$ ). Porém, a linearização produzida polarização da partícula ajuda na obtenção de sistemas percolados feitos por aglomerados lineares com pontos de ramificações (*Ramified Linear CLuster*).

O breve estudo apresentado aqui mostra interessantes resultados teóricos, como efeito de reentrância na percolação, além dos diversos processos de aglomeração entre as partículas. O avanço na análise dos resultados formados por IPCs assimétricas poderão produzir diferentes estruturas e conclusões teóricas de interesse da física da matéria mole (*soft matter*).

## 6.2 Sistemas de IPCs confinadas em potencial parabólico

Por fim, nós investigamos o comportamento do IPCs submetidos a uma força externa. Tal força produzirá um efeito de confinamento do sistema e forçará os coloides a se estabelecer em diversas estruturas. Para tal fim, adicionamos um potencial confinante parabólico na forma:

$$U_{conf} = \frac{\omega y^2}{2} \quad (6.1)$$

A intenção é verificar quais seriam as estruturas encontradas em um diagrama  $\omega$  versus  $d$ , onde  $d = N/L$  é a densidade linear do sistema. Em todos os casos estudados a seguir, foi fixado a temperatura em  $T = 10^{-3}$  e utilizou-se um número  $N=300$  partículas.

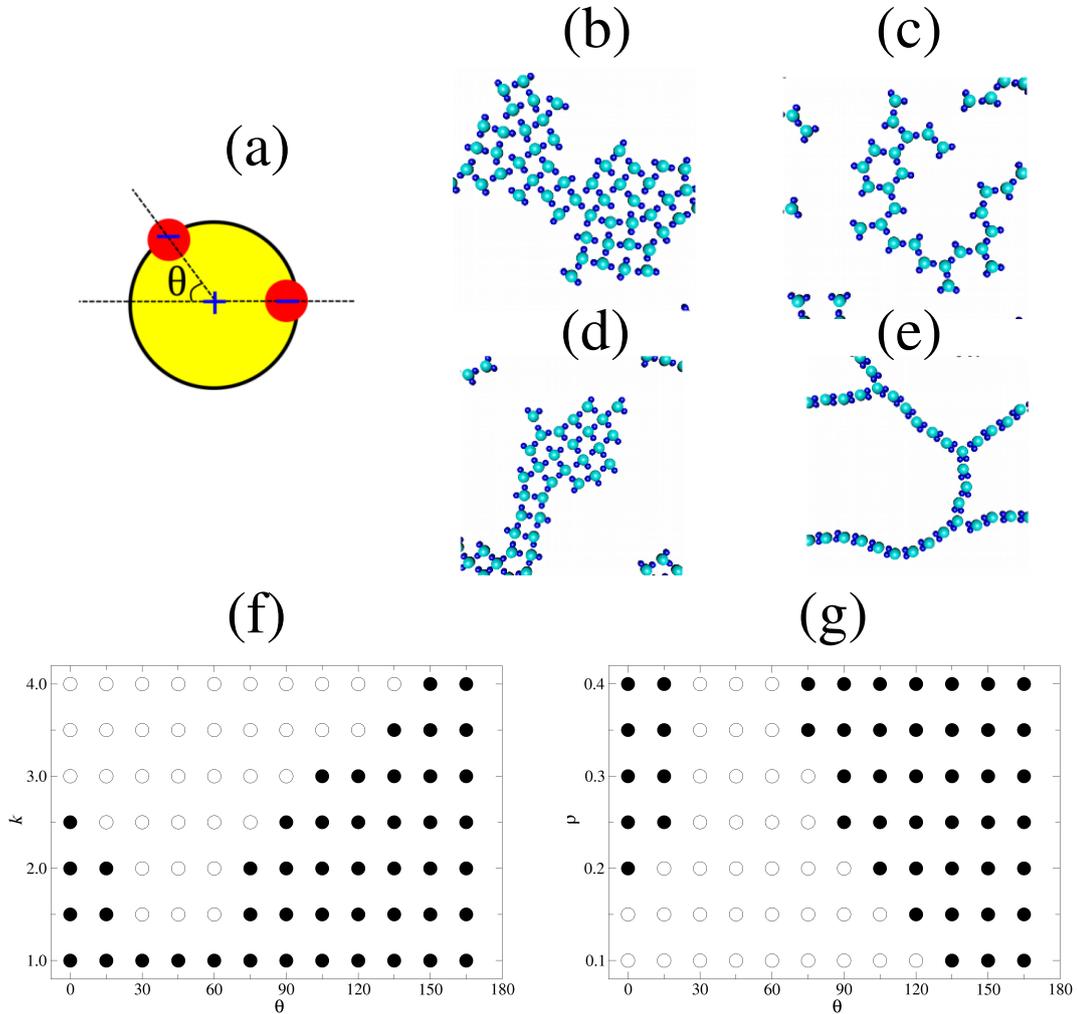


Figura 6.1: (a) Ilustração de um IPC com dois *patches*. O ângulo  $\theta$  em destaque representa o ângulo de assimetria onde  $\theta \in [0 : \pi]$ . Ampliações das estruturas obtidas para  $\eta = 0.235$ ,  $C = 0$  e  $\kappa = 2$  para diversos sistemas de IPCs assimétricas com (b)  $\theta = 15^\circ$ , (c)  $\theta = 60^\circ$ , (d)  $\theta = 90^\circ$  e (e)  $\theta = 165^\circ$ . (f) Diagrama de fases de percolação para sistemas de IPCs com dependência na blindagem da interação  $\kappa$  para fração de área fixa  $\eta = 0.235$  em função do ângulo  $\theta$  de assimetria. (g) Diagrama de fases de percolação para sistemas de IPCs com dependência da fração de área com  $\kappa = 2$  e  $\eta = 0.235$  fixados em função do ângulo  $\theta$  de assimetria. Em ambos diagramas, círculos abertos representam estruturas não percoladas enquanto círculos preenchidos representam estruturas percoladas.

Foi necessário apenas 400 mil passos de integração numérica para obter-se o estado de equilíbrio. Os outros 2,6 milhões de passos foram utilizados para medir as propriedades mencionadas a seguir. Como a formação de estruturas já foi discutido para IPCs simétricos em um sistema bidimensional, nós aplicamos tal potencial confinante apenas para a carga  $C = 3$  e  $\kappa = 1$ . O motivo dessa escolha é que supõe-se que para pequenos valores de confinamento  $\omega$  e baixa densidade linear de partículas o sistema irá convergir a resultados prévios mencionados no diagrama da Fig. 4.2. Ou seja, apenas monômeros isolados serão observados. Quando o confinamento for elevado, o sistema forçara-se a organizar-se em aglomerados lineares.

Nesse caso, as estruturas obtida para IPCs confinadas são classificadas por:

- 1 *chain*: Formação de uma única linha de IPCs.
- 2 *chains*: Formação de duas linhas de IPCs.
- 3 *chains*: Formação de três linhas de IPCs.
- *Cluster*: Sistemas que possuem pelo menos 1 % de polimerização.
- *Quase 1D*: Sistema mais próximo de uma rede triangular. Não foi possível observar se há algum padrão de várias linhas de partículas.

Tais estruturas são apresentadas na Fig. 6.2. Os resultados são resumidos em um diagrama de fases na Fig. 6.3(a). Para justificar as fases de cadeias (*chains*), foi observado a distribuição de partícula ao longo do eixo  $Y$  (Fig. 6.3(d)). Calculou-se o valor médio da posição em  $Y$  para cada partícula e seu desvio padrão. Como era esperado, o valor médio de  $Y$  SEMPRE tem valor nulo. Porém, devido a forma da distribuição ser modificada para cada valor  $\omega$  e  $d$ , foi estabelecido uma regra de qualificação da estrutura dependendo apenas do desvio padrão da posição em  $Y$ . Na Fig. ??(b) é apresentado o valor do desvio padrão de  $Y$  em função da densidade linear para cada valor de  $\omega$ . As linhas horizontais referem-se aos valores pre-determinados que caracterizam as transições entre as estruturas. Por exemplo, na média, encontrou-se que  $(\langle y^2 \rangle - \langle y \rangle^2)^{\frac{1}{2}} = 0.50$  caracterizava a transição de um regime 1 *chain* para 2 *chains*. Tais resultados são feitos a partir da análise visual da estrutura (via software *Blender*), junto com a observação da distribuição das partículas em  $Y$ .

Nota-se que a distribuição em  $Y$  fica cada vez mais perturbada a medida que elava-se a densidade. Para grandes valores de densidades linear e pequenos valores de  $\omega$  foram observados estruturas formadas por mais de 3 cadeias de partículas mas que não possuíam um bom ordenamento ao longo de  $Y$ . Dessa forma, para estruturas mais próximas à modelos ideias de sistemas bidimensionais repulsivos, nós às classificamos como **Quase 1D**.

Os *clusters* são observados quando há pelo menos duas partículas ligadas. Para definir um *cluster* utiliza-se como critérios a distância entre duas partículas como sendo  $r_c = 1.3\sigma$ .

Esse valor não foi retirado ao acaso. Ele é obtido por uma análise dos pontos relativos ao primeiro vale da função  $g(r)$  em um sistema bidimensional. Dessa forma, se a porcentagem de monômeros for menor do que 99% diz-se então que esse sistema é *cluster* devido a existência de aglomerados. Mesmo que a maior concentração de seja de monômeros.

É importante notar que as maiorias das cadeias de partículas são formadas por coloides de orientação similar. Dessa forma, observou-se também a dependência da orientação de cada partícula com respeito ao eixo  $X$  do canal. Nota-se, para todos os casos estudados, há sempre uma tendência de paralelismo entre o eixo  $X$  do canal e o eixo principal de cada partícula. Observou-se que o aumento de  $d$  e/ou  $\omega$  apenas produz perturbações da distribuição angular (Fig. 6.3(c)).

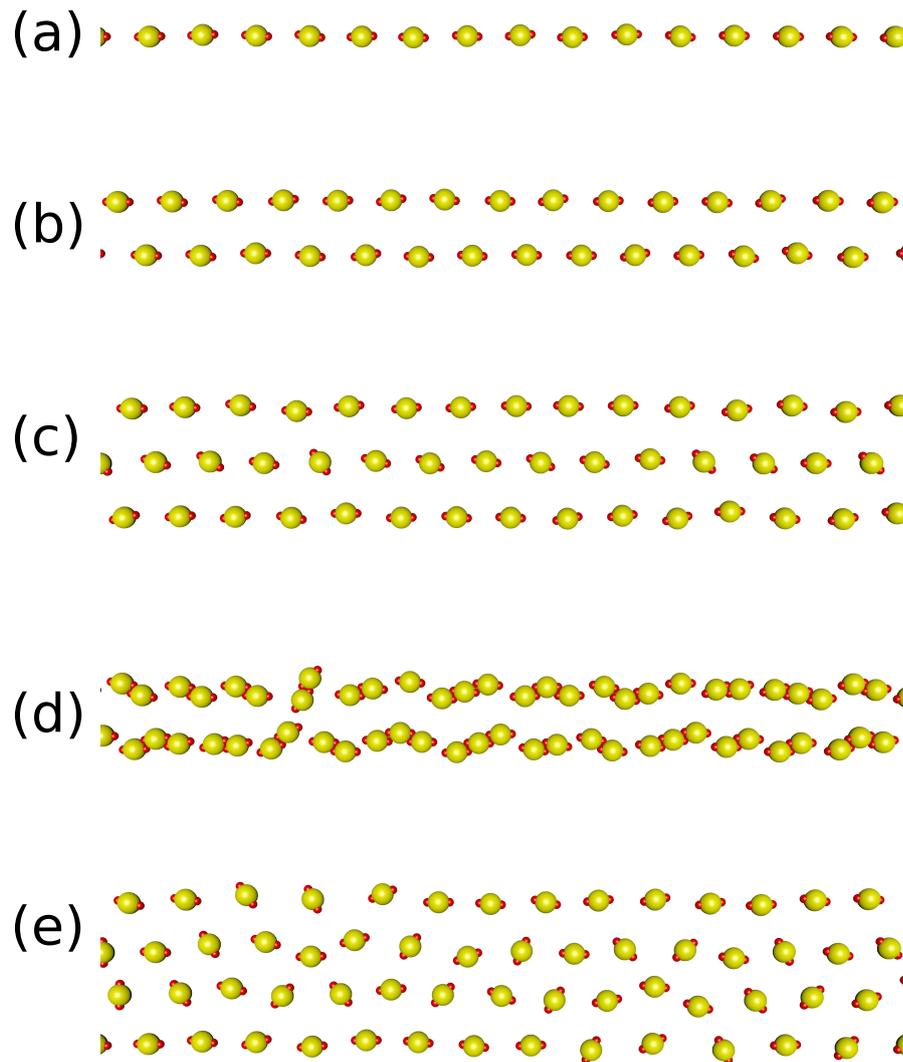


Figura 6.2: Estruturas observadas para  $C = 3$  e  $\kappa = 1$  para sistemas de partículas IPCs confinadas definidas como: 1 *chain* (a), 2 *chains* (b), 3 *chains* (c), *cluster* (d) e *Quase* 1D (e).

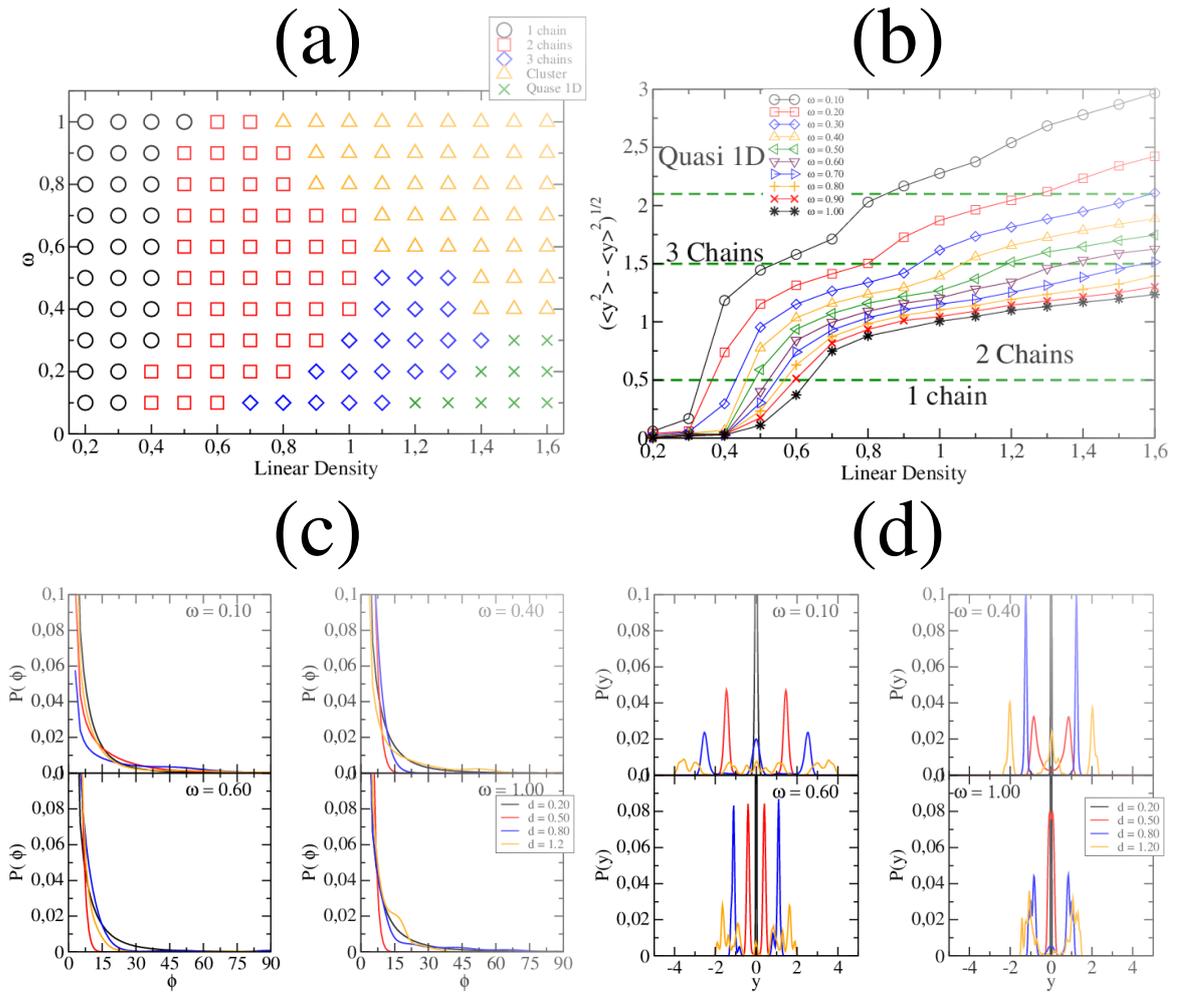


Figura 6.3: (a) Diagrama de fases  $\omega$  versus  $d$  (densidade linear) para  $C = 3$  e  $\kappa = 1$  fixados. (b) Desvio padrão da posição das partículas ao longo do eixo  $Y$  para diversos valores de densidade linear  $d$  e  $\omega$ . (c) Distribuição angular da orientação entre partículas em relação ao eixo horizontal  $X$  para diversos valores de densidade linear  $d$  e  $\omega$ . (d) Distribuição de partículas ao longo do eixo  $Y$  para diversos valores de densidade linear  $d$  e  $\omega$ .

## Conclusão

A auto-organização de sistemas coloidais são amplamente estudados nessa tese. Primeiramente nós discutimos suas características e as possibilidades de fabricar tais sistemas. Os esforços experimentais empregados na manipulação de propriedades físicas e químicas fizeram com que sejam possíveis as sínteses de partículas coloidais tanto com forma e interação isotrópica (coloide comum) como forma e interação anisotrópica. Nesse ultimo caso, destacam-se as partículas *patchy*. A característica principal de uma partícula *patchy* está na anisotropia das interações entre os coloides do sistema. Várias técnicas experimentais são descritas no Cap. 1. Para criação de partículas *patchy* tradicionais destacam-se as técnicas FFC e SP devido ao controle da caracterização da região ativa na partícula que gerará a anisotropia. Esses sítios ativos, chamados de *patches*, dopados com DNA vegeal, funcionam como ligações covalente entre os coloides possibilitando a criação nano - micro estruturas complexas que somente podem ser alcançadas em níveis atômicos como, por exemplo, uma rede *honey comb* ou uma estrutura tetragonal vista em moléculas de metano  $CH_4$ .

Por outro lado, partículas coloidais imersas em solução salina carregam-se produzindo interações de nature elétrica ao qual o alcance da interação e a carga líquida da partícula podem ser manipulados controlando-se a concentração salina ou o  $pH$  da solução. Nesse caso, há a possibilidade de criação de partículas *patchy* caracterizadas por uma distribuição de carga em redor da sua superfície. Dessa forma, manipulando-se as características da superfície da partícula, é possível obter interações repulsivas entre regiões semelhantes e interações atrativas entre regiões distintas. Esse comportamento diferente da partícula *patchy* tradicional faz-se com que surja uma nova classe de coloide com interação anisotrópica. As técnicas experimentais para sua criação foram mostradas na Sec. 1.3. Esse coloide de comportamento inverso é nomeado como *inverse patchy colloid*, ou simplesmente, IPC.

O IPC foi modelado inicialmente por Bianchi [23]. Nesse caso, o tradicional coloide é formado por dois *patches* simetricamente organizados ao redor da superfície da partícula modelados por uma interação anisotrópica efetiva derivada da teoria de Debye-Huckel. Nos *patches* são atribuídos cargas com o sinal diferente do centro do coloide. Assim,

interações do tipo *patch-patch* e *centro-centro* são repulsivas enquanto interações *patch-centro* são atrativas. Os trabalhos iniciais desenvolvidos por Bianchi foram realizados com IPCs com carga líquida igual a zero, ou seja, uma partícula descarregadas. Em outros trabalhos dela [24, 25] foram observados diversas estruturas que tais coloides podem formar quando submetidos a potenciais confinantes.

Nessa tese é descrita um modelo alternativo de interação para IPCs. No Cap. 3 é apresentado um método de interação entre IPCs para diversas geometrias. Aqui, o controle da anisotropia está na quantidade de *patches*  $p$  ao redor da superfície da partícula. A interação elétrica é modelada via um potencial de Yukawa. A interação entre dois IPCs não somente depende da distribuição de carga ao redor da partícula, mas também da sua a carga líquida  $C$  e da sua blindagem eletrônica que é manipulada pelo inverse do comprimento de Debay  $\kappa$ . Não há uma interação efetiva entre IPCs, porém, com ajuda de artifícios numéricos, é possível calcular todas as interações para todos os conjuntos de combinações entre partes dos coloides. Essas interações feitas ponto-a-ponto são de custo computacional elevado fazendo com que torne-se necessário a utilização de métodos computacionais sofisticados como programação em paralelo via MPI-fortran e/ou CUDA-C.

Primeiramente descreve-se o modelo de interação e apresenta-se as possíveis ligações entre IPCs com diferentes geometrias apenas mudando os parâmetros do potencial. Como foi comentado, tais parâmetros podem ser manipulados previamente em algum experimento. As ligações observadas são resumidas na Fig. 3.4. Ligações nomeadas como *D-like bond*, *T-like bond*, *PT bond*, *IS bond*, *ID-like bond*, *P-like bond*, *IT bond*, *PS bond* e *PE bond* são classificadas de acordo com sua semelhança. Os estudos prévios descrito no Cap. 3 são realizados para sistemas em baixa densidade onde as partículas ocupam menos de 10% da área total do sistema (fração de área igual a  $\eta = 0.078$ ). Essas ligações serão pontos de partida para possíveis estruturas com diversas formas.

Para IPCs tradicionais com  $p = 2$  um trabalho foi realizado para caracterizar sistemas de partículas em diversos valores de densidade. Esse trabalho gerou uma publicação em Ref. [66] devido as estruturas obtidas em destaque. Neste caso, IPCs formam diversas estruturas aos quais destacam-se: *Linear Cluster*, *Ramified Linear Cluster*, *Mixed Cluster*, *Monomers* e *Percolated*. Dependendo da escolha de  $C$ ,  $\kappa$  e  $\eta$  estruturas formadas por partículas ligadas, chamadas de aglomerados, caracterizam o sistema de diversas forma. Aglomerados lineares similares a linhas ou cadeias de partículas são observadas para elevados valores de carga  $C > 0.5$ . Tais aglomerados caracterizam a estrutura *Linear Cluster*. Quando a densidade do sistema é aumentada, tal aglomeração torna-se dificultada, os aglomerados contorcem-se e ramificação na forma de *Y* produzindo pontos de aglomeração para novas IPCs. Nesse caso, a estrutura *Ramified Linear Cluster* é observada. Para regiões de carga no intervalo  $-1 < C < 1$  partículas com dois *patches* ligam-se na forma de um T (*T-like bond*) produzindo aglomerados massivos revestidos com um número elevado de *patches* na superfície externa que produz múltiplas interações repulsivas. Por mais que

a interação entre IPC seja atrativa, há uma interação repulsiva entre aglomerados devido a esses pontos de cargas negativa. Nesse momento, o sistema torna-se uma mistura de aglomerados de vários tamanho. Nesse caso, nós definimo-o como uma estrutura *Mixed Cluster*. Em todos os casos mencionados a aglomeração depende da escolha da fração de área escolhida ( $\eta$ ). Nós resumimos as formas de aglomeração para todas as geometrias de IPCs em diagramas nas Figs. 4.2 e Fig. 5.2. Para valores elevados de carga líquida  $|C|$  e  $\kappa$  a repulsão entre IPCs tomam lugar na interação e conduz a estruturas formadas por simples partículas isoladas. Essas estruturas, chamadas de *Monomers*, cristalizam em redes quadradas e hexagonais dependendo da escola de  $\kappa$ ,  $C$  e  $p$ . O diagrama da Fig. 5.9 relata tais estruturas.

As estruturas encontradas são resultados de um grande esforço computacional além da análise cuidadosa dos parâmetros computacionais envolvidos. Esta tese relatou a possibilidade da formação de diversas estruturas que podem ser utilizadas materiais fotônicos ou materiais em forma de ligas coloidais devido a linearização das estruturas. É importante notar que, dependendo da densidade, configurações formadas por aglomerados "infinitos", ou sejam, sistemas percolados (*Percolated*), são promissores para a formação um novo estado da matéria. Nesse caso, a linearização juntamente com a formação de aglomerados vazados são promissores para tal estado. Discutido na Sec. 2.3.2, o estado de Gel é o estado mais relevante encontrado nas estruturas percoladas obtidas. Além disso, um efeito reentrante de percolação é obtido para  $\eta = 0.235$  em  $\kappa = 1$ . Esse interessante fenômeno é resultado da mudança do comportamento da interação de energia mínima de pares entre IPCs. Nós discutimos e mostrado em diversas figuras tais potenciais com dependência de  $C$ ,  $\kappa$  e  $p$ .

A originalidade do trabalho está em discutir todas as possíveis formas que IPCs podem formar em diversos casos. Além disso, como material adicional, estuda-se o comportamento de IPCs não-simétricos como uma possível extensão do trabalho. Nesse caso, IPCs colaboram com novas estruturas que dependem da polarização local. Estruturas locais hexagonais, lineares e quadradas de diversas formam destacam-se entre os IPCs regulares mencionados anteriormente.

# Apêndice A

## Dinâmica Molecular (DM)

### 7.1 Descrição

Simulação em Dinâmica Molecular (DM) é um moledo numérico bem definido ao qual pode-se caracterizar um sistema físico. Aqui os átomos de um sistema são considerados como partículas puntiformes que interagem com outros átomos da amostra (sistema) e possivelmente, com campo externos. À medida em que as partículas vão variando suas posições e velocidades, calculam-se as variáveis dinâmicas relevantes do sistema, como temperatura, densidade de energia, calor específico, pressão, etc [8].

A ideia principal do método é resolver as equações de movimento numericamente utilizando o fato que as variáveis de integração possam ser escritas em forma de intervalos discretos. Ou seja, suponhamos a existência de uma função  $f(x, t)$  definida como:

$$f(x, t) = \frac{dx}{dt} = \dot{x} \quad (7.1)$$

Discretiza-se as variáveis  $x$  e  $t$  em intervalos regulares na forma crescente, ou seja:

$$t_1 = 0; t_2 = t_1 + \Delta t; t_3 = t_2 + \Delta t \longrightarrow t_n = t_{max} \longrightarrow t_{j+1} = t_j + \Delta t_j \quad (7.2)$$

A solução da Eq. 7.1 será um conjunto discreto  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . Dessa forma a equação diferencial de primeira ordem (Eq. 7.2) torna-se:

$$\begin{aligned} f(x_j, t_j) &= \dot{x}_j = \frac{x_{j+1} - x_j}{\Delta t} \\ x_{j+1} &= x_j + \Delta t f(x_j, t_j) \end{aligned} \quad (7.3)$$

A eq. 7.3 refere-se a solução numérica de uma equação de primeira ordem (Eq. 7.2) chamada de **Método de Euler**.

Esse é um dos métodos para resolver uma equação diferencial de primeira ordem. Dessa forma, estuda-se, a partir de agora, o método de dinâmica molecular em termos do formalismo Newtoniano ao qual as equações de movimento são descritas por equações diferenciais de segunda ordem. De forma similar é possível obter uma solução numérica de uma equação diferencial de segunda ordem partindo da Eq. 7.3.

Suponha a existência de uma variável  $x$ , denotado pela posição de um corpo, ao qual se quer estudar o seu comportamento dinâmico. Sabe-se que a equação de movimento do corpo, considerado pontual com massa  $m=1$ , é descrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \ddot{x}(t) &= \frac{dv(t)}{dt} = a(t) \\ v(t) &= \frac{dx(t)}{dt} \end{aligned} \quad (7.4)$$

onde  $v(t)$  e  $a(t)$  são, respectivamente, a velocidade e a aceleração da partícula. De forma similar ao método Euler faz-se as seguinte discretizações:

$$\begin{aligned} a_j &= \frac{v_{j+1} - v_j}{\Delta t} \\ v_j &= \frac{x_j - x_{j-1}}{\Delta t} \\ v_{j+1} &= \frac{x_{j+1} - x_j}{\Delta t} \\ a_j &= \frac{\frac{x_{j+1} - x_j}{\Delta t} - \frac{x_j - x_{j-1}}{\Delta t}}{\Delta t} \\ a_j &= \frac{x_{j+1} + x_{j-1} - 2x_j}{\Delta t^2} \\ x_{j+1} &= 2x_j - x_{j-1} + a_j \Delta t^2 \end{aligned} \quad (7.5)$$

com:

$$v_j = \frac{x_{j+1} - x_{j-1}}{2\Delta t} \quad (7.6)$$

A solução numérica da Eq. 7.5 é chamada de **Método de Verlet** ao qual permite resolver uma equação diferencial de segunda ordem. É importante notar que tal solução possui um termo  $x_{j-1}$  que pode ser calculado inicialmente pelo método de Euler. Nota-se que a nova posição ( $x_{j+1}$ ) da partícula não depende diretamente da velocidade da mesma. Isso poderá se tornar um problema quando as partículas estiverem submetidas a condições de temperatura constante pois o estado físico do sistema deve ser caracterizado pelas posições e velocidades atuais do mesmo.

Por outro lado, o principal problema do algoritmo de Verlet é que as velocidades no instante  $t$  só são calculadas após obter as posições no instante  $t + \Delta t$ . Isto dificulta a implementação do algoritmo e torna difícil o cálculos como pressões constante em que as forças dependem das velocidades no instante  $t$ . Vale a pena mencionar que estamos

particularmente interessados em algoritmos que leve a conservação da energia e que seja reversíveis em períodos curtos de tempo. Uma modificação do algoritmo de Verlet, chamado de *velocity Verlet*, procura sanar essas dificuldades. As posições no instante  $t + \Delta t$  são derivadas da expansão de Taylor da posição  $x$  dado por:

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t + \frac{a(t)}{2}(\Delta t)^2 \quad (7.7)$$

Esta equação depende da velocidade, a qual pode-se calcular na forma:

$$v(t + \Delta t) = v(t) + a(t)\Delta t + \frac{\dot{a}(t)}{2!}(\Delta t)^2$$

onde

$$\dot{a}(t) = \frac{a(t + \Delta t) - a(t)}{\Delta t} \quad (7.8)$$

então:

$$\begin{aligned} v(t + \Delta t) &= v(t) + a(t)\Delta t + \left[ \frac{a(t + \Delta t) - a(t)}{2\Delta t} \right] (\Delta t)^2 \\ v(t + \Delta t) &= v(t) + a(t)\Delta t + \left[ \frac{a(t + \Delta t) - a(t)}{2} \right] (\Delta t) \\ v(t + \Delta t) &= v(t) + [a(\Delta t) + a(t)] \frac{\Delta t}{2} \end{aligned} \quad (7.9)$$

na forma discreta o algoritmo *Velocity Verlet* é escrito por:

$$\begin{aligned} x_{j+1} &= x_j + v_j\Delta t + \frac{a_j}{2}(\Delta t)^2 \\ v_{j+1} &= v_j + [a_{j+1} + a_j] \frac{\Delta t}{2} \end{aligned} \quad (7.10)$$

## 7.2 Algoritmo

Um atual programa de DM é normalmente organizado em três partes ao qual está ilustrado na Fig. 7.1:

1. Inicialização.
2. Equilíbrio.
3. Medidas.

A primeira parte da simulação é onde as posições e velocidades das partículas são preparadas para a simulação. Nesse instante são atribuídas valores as variáveis determinado pelo programador. O problema é que normalmente não se conhece as posições e velocidades aos quais podem ser atribuídas inicialmente. Visto isso, é totalmente recomendável

um estudo aprofundado do potencial de interação entre as partículas. Assim, o programador provavelmente evitará problemas técnicos como divergência na energia total do sistema<sup>1</sup> e saberá, de certa forma, qual é a velocidade máxima que as partículas poderão possuir.

A segunda parte aborda o fato que é necessário uma quantidade mínima de tempo computacional para que o sistema mantenha algum parâmetro da simulação, na média, constante (Ex: Energia cinética). A parte disso pode-se calcular os parâmetros de interesse. O problema é que deve-se fazer alguns testes para tentar descobrir o tempo necessário para tal procedimento. Esse tempo de simulação pode depender do potencial de interação, temperatura, do valor do passo de simulação ( $\Delta t$ ) e até da quantidade de partículas na caixa de simulação.

Por ultimo, se faz medidas em torno das variáveis a qual se quer estudar. Observe que nesse instante a quantidade de tempo computacional, relacionado com a estatística do parâmetro calculado, determinará a confiabilidade do valor obtido. Normalmente a quantidade de tempo necessário depende do potencial de interação entre as partículas e a temperatura do mesmo. Dependendo de como as partículas são inicializadas e do tipo de algoritmo atribuído para estudar o sistema pode acontecer o que o mesmo esteja na região de coexistência. Dessa forma será necessário um cuidado maior com o algoritmo vinculado ao estudo do sistema.

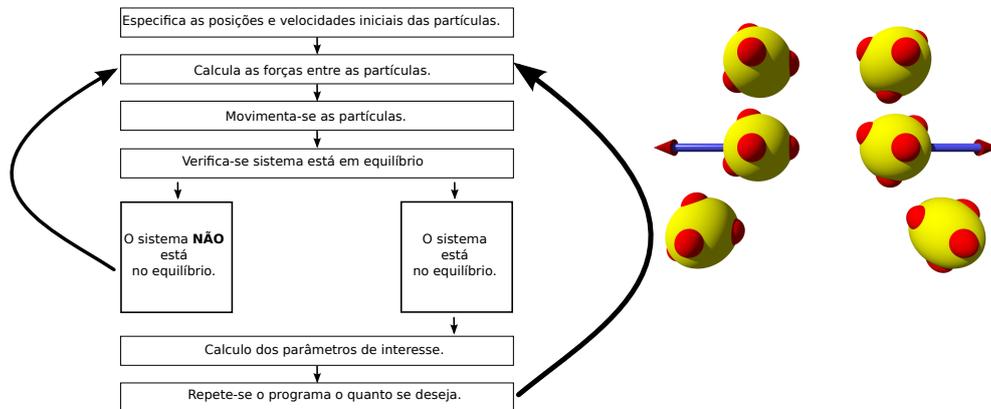


Figura 7.1: Fluxograma do algoritmo de Dinâmica Molecular (DM)

## 7.3 Condições Periódicas de Contorno

Por mais rápido sejam os modernos computadores, um programa de DM sempre tratará amostras com um número de partículas que é muito pequeno em comparação com o número de partículas de uma amostra macroscópica, por menor que esta seja. Uma técnica muito usada para diminuir os problemas relacionados ao número de partículas em uma

<sup>1</sup>Normalmente é decorrente pelo fato de colocar pelo menos uma partícula sobre outra.

simulação é o uso das "condições periódicas de contorno (CPC) "pelo qual a amostra tratada simula uma pequena porção do seu interior de um conjunto maior do mesmo material. A intenção da técnica é evitar a mudança no número de partículas e efeitos das bordas da caixa de simulação.

Para manter a densidade da amostra fixa utiliza-se o fato que se uma partícula sai da caixa de simulação outra é criada com a mesma velocidade e localizada no lado oposto da primeira, ou seja, tomando uma caixa de simulação no intervalo  $[-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}]$ , onde  $L$  é o tamanho do lado da caixa, a partícula deve ser submetida ao algoritmo:

$$\begin{aligned} \text{se } x_i \geq \frac{L}{2} &\longrightarrow x_i \rightarrow x_i - L \\ \text{se } x_i \leq -\frac{L}{2} &\longrightarrow x_i \rightarrow x_i + L \end{aligned} \quad (7.11)$$

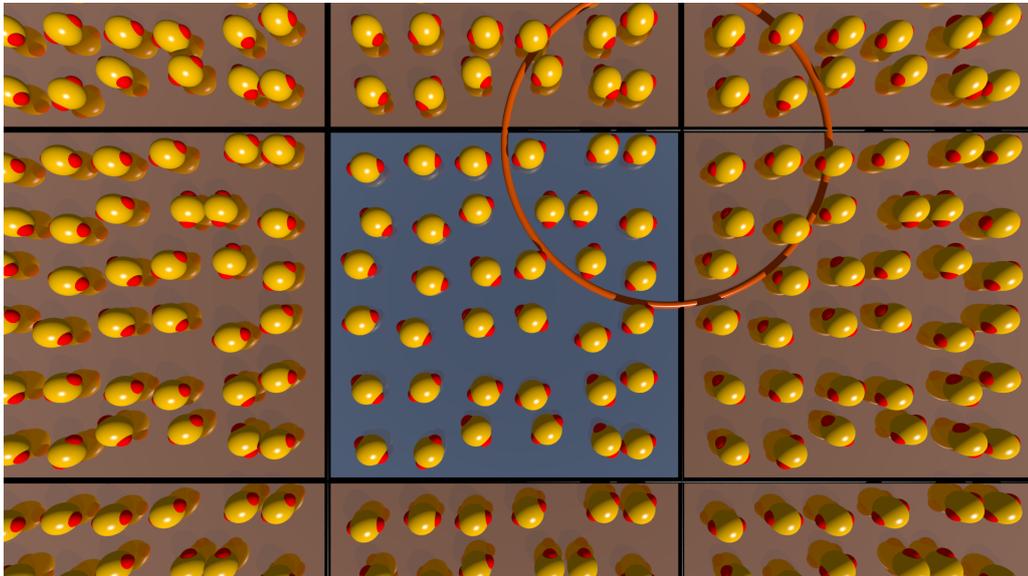


Figura 7.2: Ilustração das "condições periódicas de contorno"/ "conversão de mínima imagem".

onde  $x_i$  é a posição da partícula  $i$ .

Além disso é necessário eliminar o efeito da interação com as bordas da caixa de simulação. Para isso se faz o uso da *conversão de mínima imagem*. A ideia é produzir réplicas da caixa de simulação com o intuito que uma dada partícula possa também interagir com a imagem de uma outra, simulando assim, de forma aproximada, um sistema infinito. Para potenciais de curtos alcances pode-se prever um valor  $r_c$  onde o potencial se torna desprezível, ou seja, para uma partícula situada no centro da região de simulação, essa caixa deve possuir um comprimento mínimo igual a  $r_c$  para que possa remover os efeitos das bordas.

A Fig. 7.2 ilustra essa técnica de simulação. Note que há um círculo em destaque

onde percebe-se que as partículas contidas nele, reais e virtuais <sup>2</sup>, interagem umas com as outras.

---

<sup>2</sup>Virtual refere-se a imagem de outra partícula da simulação.

## Referências Bibliográficas

- [1] Atkins P., Jones L., Princípios De Química - Questionando A Vida Moderna E O Meio Ambiente (5ª edição), Santa Catarina - 2011 (Ed. Bookman).
- [2] Peter J. Lu, David A. Weitz - *Colloidal Particles: Crystals, Glasses, and Gels*.
- [3] Lu PJ, Conrad JC, Wyss HM, Schofield AB, Weitz DA. 2006. Phys. Rev. Lett. 96:028306
- [4] H. Yukawa, On the interaction of elementary particles. (1935) Proc. Phys. Math. Soc. Japan. 17 48
- [5] Lloyd L. Lee, Michael C. Hara, Steven J. Simon, Franklin S. Ramos, Andrew J. Winkle, and Jean-Marc Bomont "Crystallization limits of the two-term Yukawa potentials based on the entropy criterion", Journal of Chemical Physics 132 074505 (2010)
- [6] LEIDERER, P.; EBNER, W.; SHIKIN, V. B. Surf. Sci., v. 113, p. 405, 1987.
- [7] Robert G. Parr "Density Functional Theory", Annual Review of Physical Chemistry 34 pp. 631-656 (1983)
- [8] Scherer, Claudio. Métodos computacionais da física. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.
- [9] FRENKEL, D.; SMIT, B. Understanding Molecular Simulation. [S.I]: Academic Press, 1996.
- [10] Z. Zhang and S. Glotzer, Nano Letters 4, 1407 (2004)
- [11] L. Hong, A. Cacciuto, E. Luijten, S. Granick, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 2510.
- [12] Kyung-Ho Roh, David C. Martin and Joerg Lahann, *Nature Materials*, 2005, **4**, 759-763.

- [13] Jie Zhang, Bartosz A. Grzybowski and Steve Granick, *Langmuir*, 2017, **33**, 6964-6977
- [14] Buttinoni, I. Volpe, G. Kummel, F. Volpe, G. Bechinger, *C. J. Phys.: Condens. Matter*, 2012, **24**, 284129.
- [15] Jiang, H. R. Yoshinaga, N. Sano, M. *Phys. Rev.Lett.*, 2010, **105**, 268302.
- [16] Y. P. Zhao, D. X. Ye, G. C. Wang, T. M. Lu, *Int. J. Nanosci.* 2002, **1**, 87.
- [17] PIERSON, H.O, Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) - Principles, Technology and Applications 2 Ed, 1999, William Andrew Publishing/Noyes
- [18] A. B. Pawar, I. Kretzschmar, *Langmuir*, 2008, **24**, 355.
- [19] Shin-Hyun Kim, Gi-Ra Yi, Kyu Han Kim, and Seung-Man Yang, *Langmuir*, 2008, **24**, 2365-2371
- [20] Joost R. Wolters, Guido Avvisati, Fabian Hagemans, Teun Vissers, Daniela J. Kraft, Marjolein Dijkstra and Willem K. Kegels, *Soft Matter*, 2015, **11**, 1067-1077
- [21] Blaaderen A., CHEMISTRY: colloidal molecules and beyond, *Science*, 2003, **301** 470-1
- [22] Chen Q., Bae S. C. and Granick S., Directed self-assembly of a colloidal Kagome lattice, *Nature*, 2011, **469**, 381-4
- [23] Bianchi E., Kahl G., Likos C.N., *Soft Matter*, 2011, **7**, 8313.
- [24] Bianchi E., Likos C. N. and Kahl G. *ACS Nano*, 2013, **7**, 4657-67
- [25] Bianchi E., Likos C. N. and Kahl G., *Nano Lett.*, 2014, **14**, 3412-8
- [26] O. Cayre, V. N. Paunov, O. D. Velev, *J. Mater Chem*, 2003, **13**, 2445.
- [27] P. D. J. van Oostrum, M. Hejazifar, C. Niedermayer and E. Reimhult, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2015, **27**, 234105
- [28] M. Stipsitz, G. Kahl and E. Bianchi., *The Journal of Chemical Physics*, 2015, **143**, 114905
- [29] Sears, W. Francis; Salinger, L. Gerhard; *Thermodynamics, Kinetic Theory and Statistical Thermodynamics*. Guanabara Dois S.A: [S:I], 1979.
- [30] Reif, Frederick. *Berkeley Physics Course*. [S.I]: berkeley University Press. Statistical Phycis.
- [31] Donald Allan McQuarrie, *Statistical Mechanics*, HarperCollins, 1976, page 228

- [32] Dymond J. D., Wilhoit R. C., *Virial coefficients of pure gases and mixtures*, Springer, 2003
- [33] R. Angelini, E. Zaccarelli, F. A. M. Marques, M. S., A. Fluerasu, G. Ruocco, B. Ruzicka, *Nature*, 2014, 4049
- [34] M. Rubinstein and R. H. Colby. *Polymer Physics*. Oxford University Press Inc., New York, 2003.
- [35] P. J. Flory. *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press (Ithaca and London), 1953.
- [36] S. Manley, H. Wyss, K. Miyazaki, J. Conrad, V. Trappe, L. J. Kaufman, D. R. Reichman, and D. A. Weitz. Glasslike arrest in spinodal decomposition as a route to colloidal gelation. *Phys. Rev. Lett.*, 95:238302, 2005.
- [37] C. F. Tejero, A. Daanoun, H. N. W. Lekkerkerker, and M. Baus. Phase diagrams of simple fluids with extreme pair potentials. *Phys. Rev. Lett.*, 73:752, 1994.
- [38] Short-ranged attractive colloids: What is the gel state? E. Zaccarellia , F. Sciortinoa , S.V. Buldyrevb , and P. Tartagliaa
- [39] Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. (1984). "Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath". *Journal of Chemical Physics* 81 (8): 3684–3690.
- [40] *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 21942-21953
- [41] E. Zaccarelli. Routes to colloidal gelation. *J. Phys.: Condens. Matter*, 19:323101, 2007.
- [42] A. Yethiraj and A. van Blaaderen, *Nature*, 2003, **421**, 513.
- [43] D. El Masri, P. van Oostrum, F. Smalenburg, T. Vissers, A. Imhof, M. Dijkstra and A. van Blaaderen, *Soft Matter*, 2011, **7**, 3462.
- [44] E. G. Noya, I. Kolovos, G. Doppelbauer, G. Kahl and E. Bianchi, *Soft Matter*, 2014, **10**, 8464.
- [45] A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara and J. Depeyrot, *European Phys. J. E*, 2001, **6**, 29.
- [46] Rikkert J. Nap, A. Lošdorfer Božič and Podgornik R., *Biophysical Journal*, 2014, **107**, 1970-1979.
- [47] L. Bonsall and A. A. Maradudin, *Physical Review B*, 1977, **15**, 1959.

- [48] M. Sabapathy, R. A. Mathews K and E. Mani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 13122-13132
- [49] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *D. J. Tildesley*, Oxford University Press, USA.
- [50] Rikkert J. Nap, A. Lošdorfer Božič and Podgornik R., *Biophysical Journal*, 2014, **107**, 1970-1979.
- [51] G. Malescio and G. Pellicane, *Nature Materials*, 2003, **2**, 97 – 100.
- [52] Christopher N Varney, Karl A H Sellin, Qing-Ze Wang, Hans Fangohr<sup>5</sup> and Egor Babaev, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2013, **25**, 41
- [53] Néstor E. Valadez-Pérez, R. Castaneda-Priego and Yun Liu, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 25110
- [54] Jorge L. C. Domingos, François M. Peeters, and W. P. Ferreira, *Physical Review E*, 2017, **96**, 012603
- [55] L. Bonsall and A. A. Maradudin, *Physical Review B*, 1977, **15**, 1959.
- [56] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor Francis Group, Philadelphia, PA, 1994.
- [57] A. L. Barabási and H. E. Stanley. *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge University Press, New York, USA, 1995.
- [58] Y. Liu and R. B. Pandey, *The Journal of Chemical Physics*, 1996, **105**, 825–836.
- [59] R. Chelakkot and T. Gruhn, *Soft Matter*, 2012, **8**, 11746–11754.
- [60] N. E. Valadez-Perez, R. Castaneda-Priego and Y. Liu, *RSC Advances*, 2013, **3**, 25110-25119 DOI: 10.1039/c3ra44588g.
- [61] F. Sciortino, P. Tartaglia and E. Zaccarelli, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 21942.
- [62] M. Rubinstein and R. H. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University Press Inc., New York, USA, 2003.
- [63] P. Douglas Godfrin, N. E. Valadez-Perez, R. Castaneda-Priego, N. J. Wagner and Y. Liu, *Soft Matter*, 2014, **10**, 5061.
- [64] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor Francis Group, Philadelphia, PA, 1994.
- [65] E. Mani, W. Lechner, W. K. Kegel and P. G. Bolhuis, *Soft Matter*, 2014, **10**, 4479.

- [66] J. L. B. de Araújo, F. F. Munarin, G. A. Farias, F. M. Peeters and W. P. Ferreira, *Phys. Rev. E*, 2017, **95**, 062606.
- [67] Crocker J. C. and Grier D. G. *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, **179**, 298–310
- [68] A. Aharony and D. Stauffer, *Introduction to percolation theory*, Taylor and Francis, 2003.
- [69] Pengcheng Song, Yufeng Wang, Yu Wang, Andrew D. Hollingsworth, Marcus Weck, David J. Pine and Michael D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 3069–3075
- [70] Florian Kogler, Orlin D. Velev, Carol K. Hall and Sabine H. L. Klapp, *Soft Matter*, 2015, **11**, 7356
- [71] Joshua M. Dempster and Monica Olvera de la Cruz, *ACS Nano*, 2016, 10(6), pp 5909-5915.  
Piacente, Sobrino
- [72] G. Piacente, I. V. Schweigert, J. J. Betouras and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B*, 2004, **69**, 045324.
- [73] M. Sobrino Fernández, V. R. Misko and F. M. Peeters, *Phys. Rev. E*, 2014, **89**, 022306.