



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

KAIQUE GRACIA DE SÁ BILLOTTA

AUTO-ORGANIZAÇÃO DE PARTÍCULAS COLOIDAIIS DO TIPO PATCHY

FORTALEZA

2018

KAIQUE GRACIA DE SÁ BILLOTTA

AUTO-ORGANIZAÇÃO DE PARTÍCULAS COLOIDAIS DO TIPO PATCHY

Monografia de Bacharelado apresentada à Coordenação da Graduação do Curso de Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Humberto de Andrade Carmona.

FORTALEZA
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca do Curso de Física

-
- B495a Billotta, Kaique Gracia de Sá .
Auto-organização de partículas coloidais do tipo patchy / Kaique Gracia de Sá Billotta. – Fortaleza, 2018.
37 f.:il. color.
- Monografia (bacharelado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Humberto de Andrade Carmona.
1. Auto-organização. 2. Agregados. 3. Patchy. 4. Fração de ocupação. 5. Carga total. I. Título.

CDD:530

KAIQUE GRACIA DE SÁ BILLOTTA

AUTO-ORGANIZAÇÃO DE PARTÍCULAS COLOIDAIIS DO TIPO PATCHY

Monografia de Bacharelado apresentada à
Coordenação da Graduação do Curso de Física,
da Universidade Federal do Ceará, como requi-
sito parcial para a obtenção do Título de Bacha-
rel em Física.

Aprovada em 26/11/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Humberto de Andrade Carmona (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. André Auto Moreira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À Minha Mãe e Família.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente aos meus familiares, em especial à minha mãe Mônica Gracia de Sá Ferrara e à minha tia Selma Regina Pouza Billotta Cirillo, por todo apoio financeiro e suporte emocional que me proporcionaram.

Agradeço o professor Humberto de Andrade Carmona por sua orientação, paciência e compreensão, durante os quatro anos em que me orientou nos projetos de iniciação científica. Gostaria de agradecer também a todo o corpo docente do Departamento de Física por sua excepcionalidade, em especial aos professores Wandemberg Paiva Ferreira, Saulo-Davi Soares e Reis, Carlos William de Araujo Paschoal, Roberto Vinhaes Maluf Cavalcante, José Ramos Gonçalves, André Auto Moreira e Ricardo Renan Landim, por suas contribuições durante minha graduação.

Ademais, gostaria de agradecer aos alunos do Departamento de Física da UFC, em especial aos da pós-graduação Aurélio Wildson, Emanuel Fontelles, João Paulo Nogueira, Israel Nascimento e Felipe Operti por toda colaboração acadêmica e pessoal. Além disso, a todos os amigos de graduação, em especial, João Henrique Pontes, Daniel Queiroz, Johnathas D'arf, Sabrina Sá, Victor Hugo Sales, Pablo Mota, Afonso Moura, Luan Luiz Mesquita, Higor Monteiro e Amanda Barros por toda paciência, suporte e companheirismo.

Por fim, quero agradecer ao Departamento de Física da UFC como um todo, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP), pelas bolsas de iniciação científica concedidas durante minha graduação.

RESUMO

Auto-organização é um princípio fundamental que gera a organização estrutural em todas as escalas, podendo variar de moléculas à galáxias. Tal fenômeno é definido como um processo no qual partes ou componentes desordenadas de um sistema pré-existente formam padrões estruturais. A simulação e reprodução dessas estratégias de organização, bem como novas moléculas com a habilidade de se auto-organizarem é uma técnica bastante relevante em nanotecnologia. Em sistemas do tipo matéria mole (colóides, polímeros, etc.), as ligações são facilmente quebradas e reformadas, permitindo assim que o sistema se reorganize de diferentes formas, resultando na formação de muitos agregados. Avanços em técnicas experimentais permitiram a criação de partículas coloidais blindadas com sítios ativos *-patches* - gerando diferentes funcionalidades nessa partícula. Diferente do colóide padrão, as partículas do tipo *patchy* formam estruturas com um estado fundamental, que é regido pela anisotropia específica da interação. Um sistema com essas partículas, portanto, surge de maneira promissora para se alcançar o controle necessário da forma e da interação entre agregados constituintes para a formação de materiais funcionais. Neste trabalho, fazendo uso do método computacional de dinâmica molecular, mostramos que para um sistema de partículas com dois, três e quatro sítios ativos, a interação resultante varia com a densidade e a carga total de cada partícula. Além disso foi feita uma análise microestrutural dos ângulos de ligação entre partículas com dois *patches*. Com o estudo da função distribuição radial, foi possível observar a formação e estrutura de agregados percolantes para partículas com dois e três sítios ativos, ao passo que para partículas com quatro sítios ativos nenhuma configuração resultou em um agregado percolante.

Palavras-chave: Auto-organização. Agregados. Patchy. Fração de ocupação. Carga total.

ABSTRACT

Self-organization is a fundamental principle that generates structural organization on all scales, ranging from molecules to galaxies. This phenomenon is defined as a process in which parts or disordered components of a pre-existing system standards structural form. The simulation and reproduction of these organizational strategies and new molecules with the ability to self-organize is a key technique in nanotechnology. In systems of type soft matter (colloids, polymers, etc.) links are broken and reformed, allowing the system to reorganize in different ways, resulting in the formation of many clusters. Advances in experimental techniques have allowed the creation of armored colloidal particles with active sites -patches - generating different functionalities that particle. Unlike standard colloid particles patchy type structures form with a ground state, which is governed by specific interaction anisotropy. A system with these particles therefore appears promising way to achieve the necessary control of the shape and the interaction between constituents clusters for the formation of functional materials. In this work, using the computational method of molecular dynamics, we show that for a particle system with two, three and four active sites, the resulting interaction varies with the density and the total load of each particle. Furthermore it was made a microstructural analysis of the bond angles between particles with two patches. With this study the radial distribution function, it was possible to observe the formation and structure of percolating particles clusters with two or three active sites, whereas for particles with four active sites any configuration resulted in a percolating cluster.

Keywords: Self-organization. Cluster. Patchy. Area fraction. Net charge.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Imagem obtida por MEV de partículas coloidais do tipo <i>patchy</i> com diferentes tamanhos e número de <i>patches</i> . Barra de escala 500 nm. ¹¹	12
Figura 2 – Representação gráfica das partículas utilizadas.(a) Partícula bidimensional com carga central positiva e dois sítios ativos diametralmente opostos(Tipo 1).(b) Partícula bidimensional com carga central positiva e três sítios ativos igualmente distribuídos ao longo da superfície, onde $\theta = 120^\circ$ (Tipo 2). (c)Partícula bidimensional com carga central positiva e quatro sítios ativos diametralmente opostos (Tipo 3).	13
Figura 3 – Parte de uma rede quadrada preenchida ¹⁸	14
Figura 4 – Gráfico do potencial de Lennard-Jones para $\epsilon = 1$ e $\sigma = 1$	16
Figura 5 – Gráfico da parte repulsiva do potencial de Lennard-Jones para $\epsilon = 1$ e $\sigma = 1$	17
Figura 6 – Representação vetorial das posições consideradas nas interações entre partículas com 2 <i>patches</i>	18
Figura 7 – Representação das posições iniciais para 900 partículas com fator de ocupação $\eta = 0,235$	20
Figura 8 – Representação da aplicação das condições periódicas de contorno. ²⁰	21
Figura 9 – Representação dos raios utilizados na lista de vizinhos.	22
Figura 10 – Representação da energia como função do tempo para um sistema em equilíbrio.	25
Figura 11 – Representação ângulo de ligação.	26
Figura 12 – Configurações representativas observadas para diferentes frações de ocupação e carga total nula em partículas do tipo 1(primeira fileira), tipo 2(segunda fileira) e tipo 3(terceira fileira). A primeira coluna representa $\eta = 0,150$, a segunda coluna $\eta = 0,235$ e a terceira coluna $\eta = 0,350$. Diferentes cores representam agregados de tamanho diferentes, sendo vermelho o maior agregado e azul o menor agregado de carga configuração.	27
Figura 13 – Distribuição de probabilidade $P(s)$ de agregados com tamanho s para diferentes fatores de ocupação η e carga total nula, em sistemas compostos por partículas do tipo 1.	28
Figura 14 – Distribuição de probabilidade $P(\theta_{ij})$ para o ângulo formado entre os eixos de duas partículas ligadas(Figura 11), em sistemas com diferentes fatores de ocupação η	29

Figura 15 –Função distribuição radial de partículas do tipo 1 em um mesmo aglomerado, para diferentes densidades e carga total nula.	30
Figura 16 –Função distribuição radial de partículas do tipo 2 em um mesmo aglomerado, para diferentes densidades e carga total nula.	30
Figura 17 –Função distribuição radial de partículas do tipo 3 em um mesmo aglomerado, para diferentes densidades e carga total nula.	31
Figura 18 –Configurações representativas observadas para diferentes cargas totais em simulações com fração de ocupação $\eta = 0,350$ e partículas do tipo 1(primeira fileira) e tipo 2(segunda fileira). A primeira coluna representa $C = 0$, a segunda coluna $C = 1$ e a terceira coluna $C = 2$. Diferentes cores representam agregados de tamanho diferentes, sendo vermelho o maior agregado e azul o menor agregado de caga configuração.	32
Figura 19 –Função distribuição radial de partículas do tipo 1 em um mesmo aglomerado, para diferentes cargas totais e $\eta = 0,350$	33
Figura 20 –Distribuição de probabilidade $P(\theta_{ij})$ para o ângulo formado entre os eixos de duas partículas ligadas(Figura 11), em sistemas com cargas totais $C = 1$ e $C = 2$	33
Figura 21 –Função distribuição radial de partículas do tipo 2 em um mesmo aglomerado, para diferentes cargas totais e $\eta = 0,350$	34

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	FUNDAMENTOS	12
2.1	Partículas Coloidais Tipo <i>Patchy</i>	12
2.2	Percolação	13
3	METODOLOGIA	15
3.1	Dinâmica Molecular	15
3.1.1	Potencial de Interação	15
3.1.2	Unidades de Dinâmica Molecular	18
3.1.3	Inicialização	19
3.1.4	Condições Periódicas de Contorno	21
3.1.5	Equações do Movimento e Equilíbrio	22
3.2	Propriedades de Equilíbrio	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1	Carga total nula	27
4.2	Carga total não nula	31
5	CONCLUSÃO	35
	REFERÊNCIAS	36

1 INTRODUÇÃO

Auto-organização, um dos principais temas contemporâneos da matéria condensada, é um princípio tipicamente utilizado pela natureza para construir matéria, como as proteínas, e pode variar de escalas moleculares à macroscópicas¹. Compreendido como a tendência de um sistema atingir estruturas bem definidas de maneira espontânea, tal processo teve suas origens no estudo estrutural de agregados proteicos, sendo hoje foco de estudo em diversas áreas, como química e física.

Tendo como base a auto-organização, o estudo computacional de sistemas formados por partículas interagentes não isotrópicas tem se tornado cada vez mais importante. Ao se descartar a simetria esférica, grandes possibilidades para estruturas auto-organizadas emergem, bem como a de sistemas coloidais de partículas tipo *patchy*¹⁻⁶.

A aplicação experimental da auto-organização de partículas coloidais têm sido de grande interesse, uma vez que, através desse estudo, são obtidas novas possibilidades de produzir materiais que venham a apresentar um satisfatório custo-benefício e uma oportunidade de criar estruturas ordenadas que variem da escala de nano a micrômetros.

Bianchi *et al.*, por exemplo, apresentou uma forma de relacionar a formação de uma auto-organização próxima à bidimensional com parâmetros externos, como o pH.³ De maneira complementar, Zhang *et al.* mostrou o quão precisamente arranjos de *patches* combinados com seletividade patch podem ser usados para controlar posição relativa de partículas e suas estruturas organizadas.⁷ Com isso, através de suas simulações, foram capazes prever que ao imporem na superfície das partículas, uma forte anisotropia altamente direcional, mas com uma fraca interação entre *patches*, complexos estruturais como anéis, icosaedros, pirâmides e outros podem ser obtidos a partir do resfriamento de sistemas desordenados.

Dessa forma, a modelagem numérica proporcionada pela física computacional é de grande importância para estudos de diversas áreas. Métodos computacionais, como a Dinâmica Molecular e Monte Carlo, foram desenvolvidos com base na física estatística e termodinâmica para que o estudo clássico do problema de muitos corpos fosse possível. Neste trabalho, tendo como base o método de Dinâmica Molecular, simulações foram feitas em sistemas compostos por partículas coloidais do tipo *patchy* a fim de apresentar algumas possibilidades existentes com a modelagem numérica.

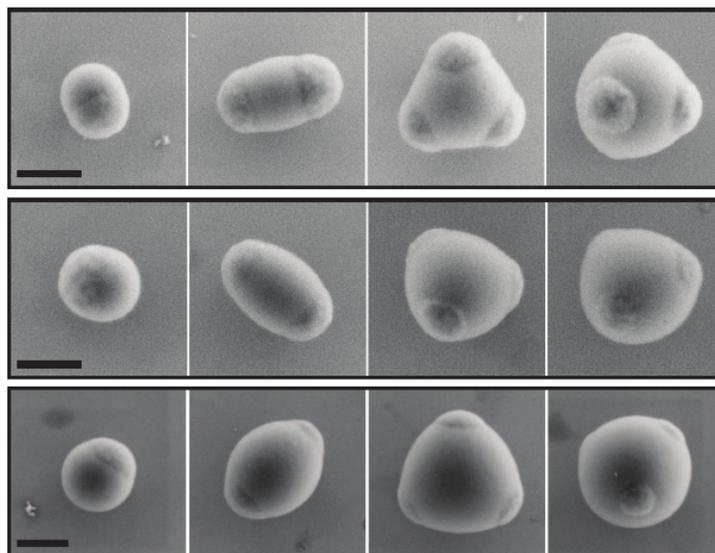
2 FUNDAMENTOS

2.1 Partículas Coloidais Tipo *Patchy*

Juntamente com o interesse na auto organização, como mencionado na anteriormente, simulações de fluidos constituídos por partículas simetricamente esféricas (isotrópicas) também vêm sendo foco de grandes estudos. Conhecer as propriedades termodinâmicas e estatísticas⁸ de tais sistemas, juntamente com o controle de parâmetros externos, pode contribuir para compreensão de fenômenos em diversas áreas, mas não são uma fiel representação da realidade. Considerar sistemas de constituintes isotrópicos reduz o problema, que em sua essência é mais complexo, a uma aproximação.

Em geral, as partículas e moléculas estudadas são anisotrópicas e, por isso, interação entre si de maneira também não isotrópicas. A complexidade oriunda da assimetria instigou o estudo de estruturas cada vez mais realistas, como fluidos anisotropicos e diversas estruturas^{1,7,9,10}. A anisotropia pode ocorrer pela forma da partícula (elíptica, tubular, etc.) ou, também, como é o caso desse trabalho, pode ocorrer através da indução de dipolos através da implementação de sítios ativos na superfície da partícula.

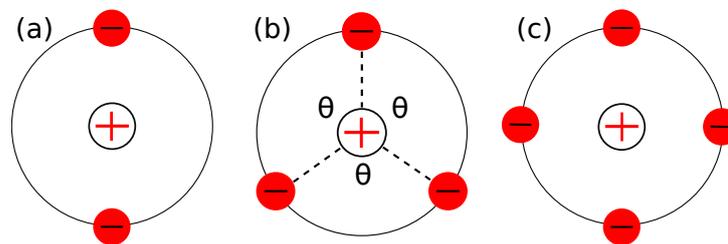
Figura 1: Imagem obtida por MEV de parículas coloidais do tipo *patchy* com diferentes tamanhos e número de *patches*. Barra de escala 500 nm.¹¹



Partículas coloidais do tipo *patchy* são caracterizadas por um padrão heterogêneo em sua superfície, como uma modificação química ou física proveniente de sítios ativos, o que faz com que a interação não seja isotrópica. Mais especificamente, *inverse patchy colloids* (IPCs) são partículas coloidais nas quais a interação anisotrópica se deve ao fato de existirem

regiões com cargas opostas ao longo da partícula^{2,11-13}. Uma das vantagens desse tipo de partícula é o tipo de interação devido ao potencial proveniente das cargas opostas e o alcance dos mesmos. A Figura 1 mostra como são, na realidade, esse tipo de partículas. No entanto, para esse trabalho, foram consideradas partículas bidimensionais com sítios ativos pontuais e bem localizados (Figura 2).

Figura 2: Representação gráfica das partículas utilizadas.(a) Partícula bidimensional com carga central positiva e dois sítios ativos diametralmente opostos(Tipo 1).(b) Partícula bidimensional com carga central positiva e três sítios ativos igualmente distribuídos ao longo da superfície, onde $\theta = 120^\circ$ (Tipo 2). (c)Partícula bidimensional com carga central positiva e quatro sítios ativos diametralmente opostos (Tipo 3).

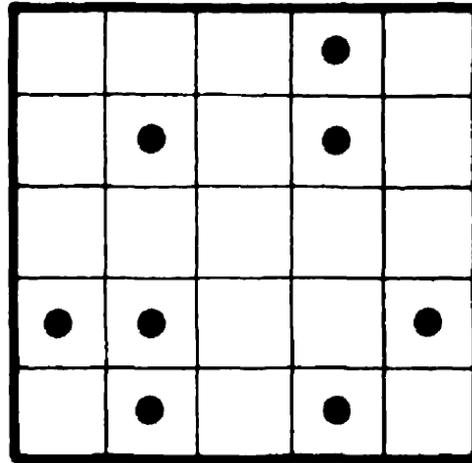


O potencial de aplicação de partículas coloidais do tipo *patchy* representa uma vasta gama de possibilidades geradas pela quebra de simetria, podendo atuar em drug delivery e biomateriais,¹⁴ manipulação com moléculas do tipo DNA,^{15,16} etc. O fato de se tratar de um estudo em uma escala reduzida e microscópica, porém visível e manipulável, faz com que essa área de pesquisa não entre na quântica e, assim, facilite os estudos sobre o assunto.

2.2 Percolação

Do ponto de vista estatístico, o termo auto-organização não é o que melhor descreve as alterações estruturais do sistema, visto que o sistema estudado está se moldando conforme a mudança de temperatura. Dessa maneira, o que melhor representa fisicamente o processo estudado é uma transição de fase, cujo parâmetro de controle é a temperatura.

Uma das características da transição de fase são os expoentes críticos¹⁷ que, de maneira geral está presente na teoria de percolação, caracterizando a percolação como uma transição de fase. Para compreender o processo de percolação, usaremos como exemplo uma rede quadrada com seus vértices vazios. Se parte dos vértices forem preenchidos aleatoriamente (Figura 3), a rede terá uma fração p de vértices preenchidos e $(1-p)$ de vértices não preenchidos. Quando dois ou mais vértices vizinhos estão preenchidos, formam aglomerados (clusters) que são o objeto de estudo na teoria de percolação.

Figura 3: Parte de uma rede quadrada preenchida¹⁸

A medida que os vértices vão sendo preenchidos novos aglomerados se formam, de maneira que a rede fica caracterizada por vários aglomerados desconectados e pequenos, em relação ao tamanho da rede. No entanto, existe uma fração de preenchimento crítica p_c em que a rede apresenta uma transição onde fica caracterizada por um grande aglomerado que se estende de uma extremidade a outra da rede. Com isso, esse aglomerado é chamado de percolante e sua presença indica uma transição de fase no sistema. A teoria de percolação estuda os comportamentos do sistema para frações próximas de p_c , também chamado de ponto crítico de percolação.

3 METODOLOGIA

A simulação computacional surgiu como ferramenta para explorar as máquinas de computação eletrônicas que vinham sendo desenvolvidas durante a segunda guerra mundial.¹⁹ Antes desse surgimento, as previsões a respeito das propriedades de uma substância molecular se dava através de teorias que gerassem uma melhor aproximação sobre o material. No entanto, os avanços oriundos de métodos computacionais proporcionou o surgimento de várias técnicas para estudos de sistemas moleculares, como o método de Monte Carlo e o método de Dinâmica molecular, o qual será o foco desse trabalho.

O problema de vários corpos, como discutido anteriormente, não apresenta uma solução trivial. Com suas origens nos estudos da dinâmica do sistema solar, o problema, de uma forma geral, mostrou-se insolúvel para três ou mais corpos.²⁰ Com o crescente interesse no conhecimento da natureza da matéria, a mecânica quântica assume os estudos do mundo microscópico, tornando a situação ainda mais complexa. Porém, grande parte do comportamento da matéria, em seus vários estados, pode ser compreendido através de uma análise clássica, tornando o problema de vários corpos fundamental para compreensão da matéria a nível microscópico. Assim, como consequência, é tarefa da Dinâmica Molecular fazer uso de soluções numéricas para solucionar esse problema.

3.1 Dinâmica Molecular

A mecânica estatística fornece uma descrição formal, baseada na função de partição, de um sistema em equilíbrio. Porém, de uma maneira geral, são muitas as aproximações consideradas e limites tomados para que uma solução quantitativa seja apresentada. Fora do equilíbrio, as teorias não são capazes de prever muitos resultados. Dessa forma, métodos computacionais como a Dinâmica molecular, ajuda a preencher lacunas no estudo do equilíbrio, tornando as simulações o objeto central de progresso para esse estudo. De modo geral, o método de Dinâmica Molecular faz uso das condições iniciais para calcular as equações de movimento, através dos potenciais de interação, sob uma condição periódica de contorno, até que o sistema atinja o equilíbrio. No entanto, faz-se uso de um reservatório térmico externo ao sistema, para que durante o processo, a energia total se conserve.

3.1.1 Potencial de Interação

Para o estudo desse modelo, o potencial de interação deve proporcionar uma resistência à compressão das partículas, mas também deve possuir uma parte atrativa para um

determinado intervalo de distância, fazendo com que seja possível a simulação de líquidos e gases. Dessa maneira, o potencial de interação utilizado entre duas partículas apresenta um termo composto pela parte repulsiva do potencial de Lennard-Jones e um termo composto pelo potencial de Yukawa.

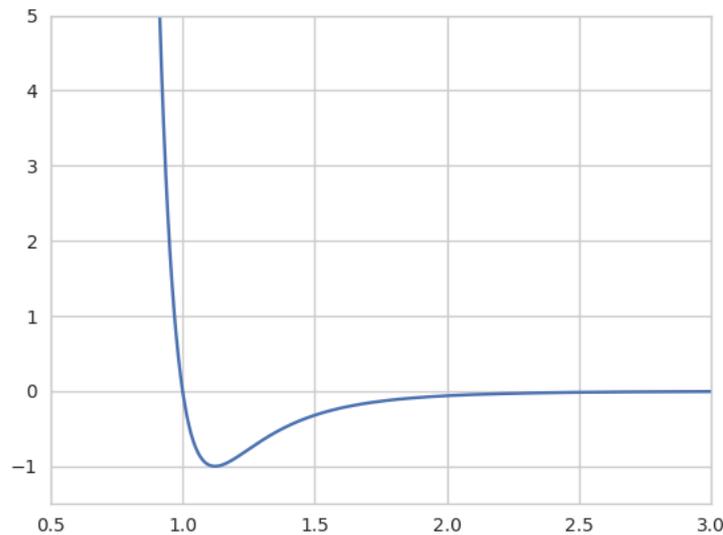
O potencial de Lennard-Jones, como pode ser visto na Figura 4, apresenta uma parte atrativa a longa distâncias e uma repulsiva, a curtas. No entanto, apesar de ser um excelente potencial para representar um sistema de partículas isotrópicas, por conta dos *patches*, neste trabalho apenas a parte repulsiva será utilizada.

Em sua forma completa, o potencial de Lennard-Jones é descrito por

$$U_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.1)$$

onde $r_{ij} = |r_i - r_j|$ é a distância entre as partículas i e j , ϵ está relacionado à força de interação e σ define uma escala de distância.

Figura 4: Gráfico do potencial de Lennard-Jones para $\epsilon = 1$ e $\sigma = 1$.



Nesse trabalho estamos interessados apenas na parte repulsiva do potencial. Assim, o gráfico deve ser deslocado, de modo que o mínimo fique no eixo das abscissas e não exista descontinuidade. Para isso, temos que

$$\frac{dU_{ij}^{LJ}(r_{ij})}{dr_{ij}} = 4\epsilon\sigma^{-1} \left[- \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{13} + \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^7 \right] = 0 \quad (3.2)$$

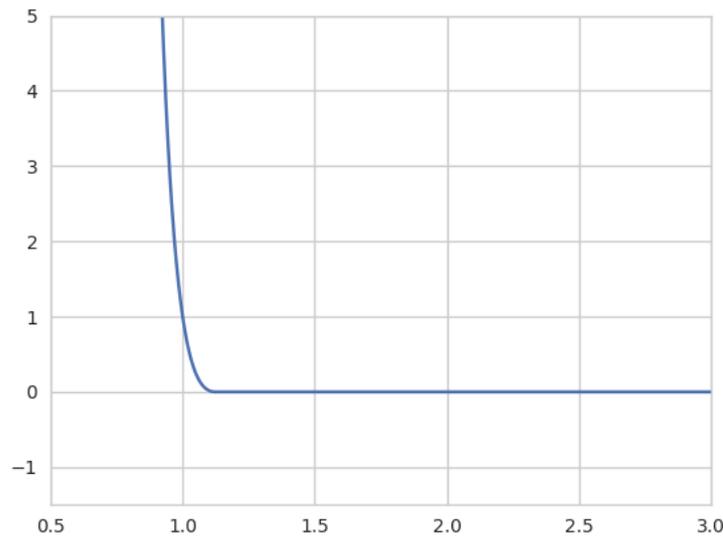
Logo,

$$2 \frac{\sigma^{12}}{\sigma^6} = \frac{r^{13}}{r^7} \rightarrow r_c = 2^{1/6} \sigma \quad (3.3)$$

Assim, como $U_{ij}^{LJ}(r_c) = -\epsilon$, a parte repulsiva do potencial de Lennard-Jones é dada por (Figura 5)

$$U_{ij}^{SD}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \epsilon, & \text{se } r_{ij} < 2^{1/6}\sigma \\ 0, & \text{se, } r_{ij} \geq 2^{1/6}\sigma \end{cases} \quad (3.4)$$

Figura 5: Gráfico da parte repulsiva do potencial de Lennard-Jones para $\epsilon = 1$ e $\sigma = 1$.



O potencial responsável pelas interações entre as cargas do sistema poderia ser do tipo Coulombiano, mas exigiria grande esforço computacional. Para que o potencial Coulombiano não fizesse mais efeito, a distância levada em conta seria de grandes proporções, o que exigiria um sistema igualmente grande e conseqüentemente um grande esforço computacional. Métodos para correções de longo alcance, como a soma de Ewald, foram criados com o intuito de otimizar esses processos, mas ainda assim não seriam a melhor opção.

Estudos mostraram que partículas coloidais são envoltas por núvem iônicas de forma a blindar a interação. Fazendo uma comparação com um sistema de multipolos, a blindagem proporciona um rápido decréscimo do potencial com a distância. Por esse motivo, o potencial que descreve sistemas desse tipo é representado pelo potencial de Yukawa, dado por

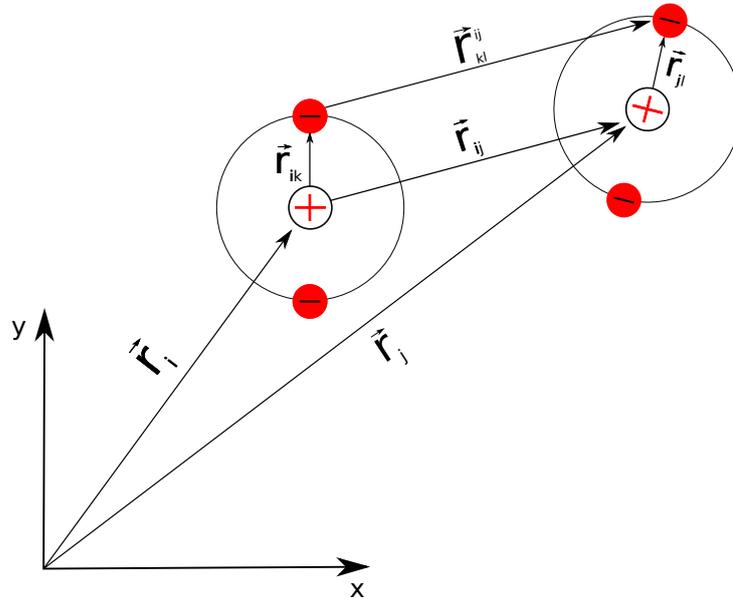
$$U_{ij}^Y(r_{ij}) = \sum_{k=0}^n \sum_{l=0}^n \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_{ik}q_{jl}}{r_{kl}^{ij}} e^{-r_{kl}^{ij}/\lambda} \quad (3.5)$$

onde n pode ser 2 (Figura 2-(a)), 3 (Figura 2-(b)) ou 4 (Figura 2-(c)). Além disso

$$\vec{r}_{kl}^{ij} = (\vec{r}_j + \vec{r}_{jl}) - (\vec{r}_i + \vec{r}_{ik}) \quad (3.6)$$

Os vetores \vec{r}_{ik} e \vec{r}_{jl} representam a posição da carga k e l , com relação ao centro das partículas i e j , respectivamente, como o ilustrado na Figura 6. Análogamente, q_{ik} e q_{jl} representam carga k e l nas partículas i e j , respectivamente; sendo $k = l = 0$ a carga central.

Figura 6: Representação vetorial das posições consideradas nas interações entre partículas com 2 *patches*.



Dessa forma, o potencial total utilizado para a interação entre duas partículas é a soma de ambos os potenciais discutidos, ou seja

$$U_{ij} = U_{ij}^{SD} + U_{ij}^Y \quad (3.7)$$

3.1.2 Unidades de Dinâmica Molecular

Em geral, a escala de valores utilizados em unidades atômicas ou moleculares é extremamente pequena e, por isso, pode acarretar em um maior acúmulo de erros durante as simulações computacionais. Dessa maneira, o uso de parâmetros adimensionais é de extrema importância e funcionalidade. Outro benefício dessa adimensionalidade é verificado na simplificação das equações de movimento, pelo fato de muitos parâmetros serem absorvidos pelas próprias variáveis adimensionais. Ademais, essa manipulação é comumente utilizada pela noção de escalonamento, uma vez que um único modelo pode descrever diversos problemas, sendo adaptável a cada problema físico de interesse pelo simples ajuste de escala das unidades. Para o método de Dinâmica molecular utilizado neste trabalho, com o potencial da forma (3.7), as unidades adimensionais são tomadas definido inicialmente ϵ como unidade de energia e σ

como unidade de comprimento. Assim, as seguintes substituições são feitas:

$$\begin{aligned} [L] = \sigma &\rightarrow r'_{ij} = \frac{r_{ij}}{\sigma} & [E] = \epsilon &\rightarrow U'_{ij} = \frac{U_{ij}}{\epsilon} \\ [F] = \frac{\epsilon}{\sigma} &\rightarrow F'_{ij} = \frac{F_{ij}}{\epsilon} \sigma \end{aligned} \quad (3.8)$$

Assim, a equação (3.4) pode ser reescrita como

$$U_{ij}^{SD}(r_{ij}) = \begin{cases} 4 \left[\left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^6 \right] + 1, & \text{se } r_{ij} < 2^{1/6} \\ 0, & \text{se } r_{ij} \geq 2^{1/6} \end{cases} \quad (3.9)$$

De maneira análoga, tomando q_0 como unidade de carga, temos

$$[q] = q_0 \rightarrow q'_{ij} = \frac{q_{ij}}{q_0} \quad (3.10)$$

Com isso, substituindo (3.8) e (3.10) em (3.5)

$$U_{ij}^{Y}(r_{ij})\epsilon = \sum_{k=0}^n \sum_{l=0}^n \frac{q_0^2}{4\pi\epsilon_0\sigma\epsilon} \frac{q'_{ik}q'_{jl}}{r'_{kl}} e^{-r'_{kl}/\lambda'} \quad (3.11)$$

Logo, seguindo o mesmo raciocínio feito anteriormente a fim de eliminar os parâmetros, temos

$$\frac{q_0^2}{4\pi\epsilon_0\sigma\epsilon} = 1 \rightarrow q_0 = \sqrt{4\pi\epsilon_0\epsilon\sigma} \quad (3.12)$$

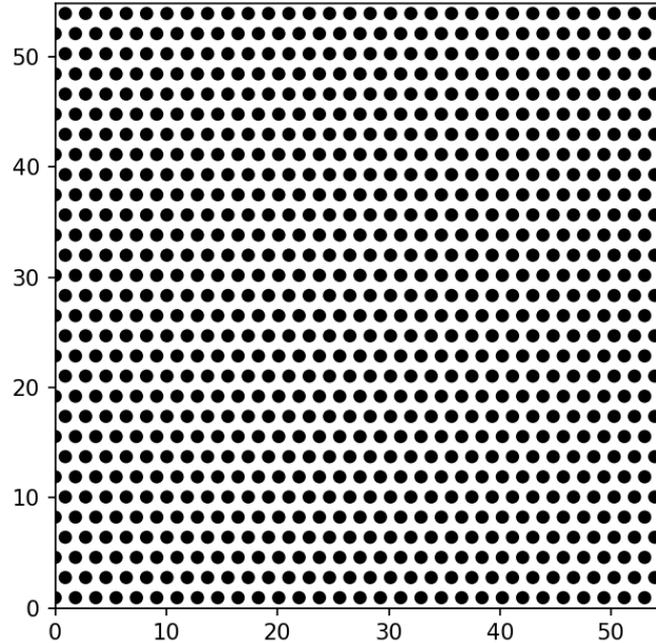
Portanto, a equação (3.5) pode ser reescrita na forma

$$U_{ij}^Y(r_{ij}) = \sum_{k=0}^n \sum_{l=0}^n \frac{q_{ik}q_{jl}}{r_{kl}} e^{-r_{kl}/\lambda} \quad (3.13)$$

3.1.3 Inicialização

Neste trabalho os programas utilizados distribuem, inicialmente, as partículas de maneira uniforme ao longo de uma rede triangular, dentro de um contorno quadrado de lado L , conforme o indicado na Figura 7.

Figura 7: Representação das posições iniciais para 900 partículas com fator de ocupação $\eta = 0.235$.



O comprimento da caixa de simulação é definido através da declaração do número inicial de partículas N e o fator de ocupação η desejado, de tal forma que

$$L = \sqrt{\frac{N^2 2\pi r^2}{\eta}} \quad (3.14)$$

Cada partícula é iniciada com velocidade em direções aleatórias, mas com módulos iguais. De acordo com a física estatística,²¹ após o equilíbrio²⁰ a uma dada temperatura T , as velocidades devem obedecer a distribuição de Maxell-Boltzmann

$$p(v) = 4\pi \left(\frac{2\pi k_b T}{m}\right)^{-3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_b T}\right) \quad (3.15)$$

onde k_b é a constante de Boltzmann. Fazendo o cálculo do valor quadrático médio das velocidades, obtém-se que

$$\int_0^\infty v^2 p(v) dx = 4\pi \int_0^\infty \left(\frac{2\pi k_b T}{m}\right)^{-3/2} v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_b T}\right) dx \quad (3.16)$$

$$\rightarrow \langle v^2 \rangle = \frac{3k_b T}{m} \quad (3.17)$$

Assim, as velocidades iniciais são estipuladas de acordo com a temperatura inicial do sistema,

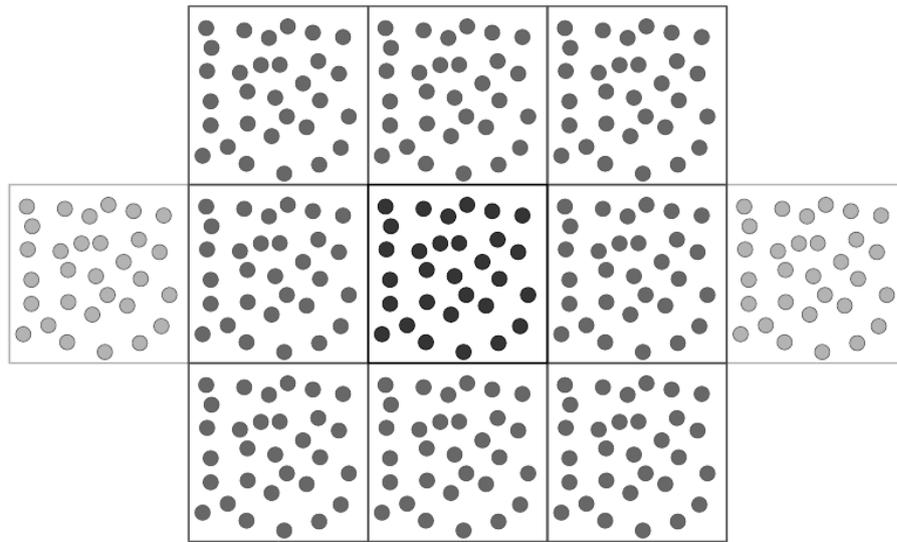
que nesse caso é $T = 0, 2$

3.1.4 Condições Periódicas de Contorno

Uma das dificuldades a serem enfrentadas quando se trata de simulação computacional é a máxima tentativa de poupar esforço computacional para facilitar o processo e, consequentemente, diminuir o tempo de simulação. No método numérico de Dinâmica Molecular, o número de partículas interagentes é muito grande, o que demanda um grande esforço computacional e uma estratégia para amenizar os efeitos de borda que recaem sobre o sistema. Para isso, as simulações utilizam condições periódicas de contorno.

As condições periódicas de contorno impõem que cópias da caixa de contorno original sejam postas lado a lado, como o exemplificado na Figura 9, fazendo com que simule um sistema macroscópico composto de caixas de contorno vizinhas.

Figura 8: Representação da aplicação das condições periódicas de contorno.²⁰



Computacionalmente, o que ocorre é um vínculo cíclico entre as extremidades da caixa. Dessa forma, considerando o comprimento de um lado da caixa de simulação original em uma dada direção x variando de $-L_x/2$ a $L_x/2$, as seguintes condições sobre a posição r_{ix} de uma dada partícula i são impostas:

- Se $r_{ix} \geq L/2$ a posição será substituída por $r_{ix} - L/2$
- Se $r_{ix} \leq -L/2$ a posição será substituída por $r_{ix} + L/2$

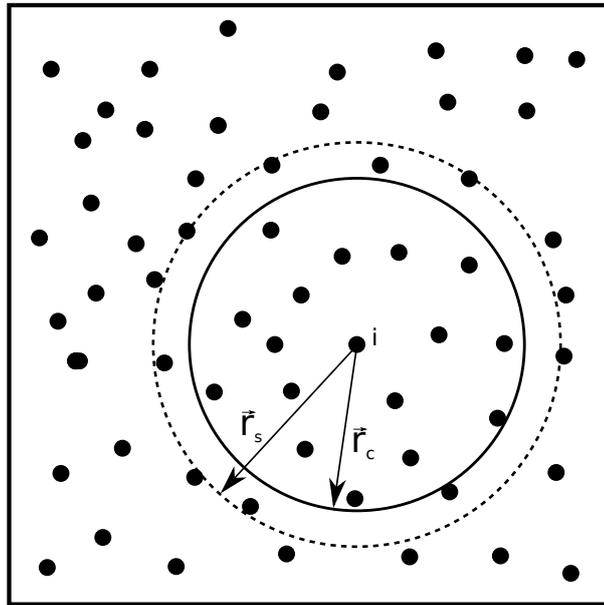
Assim, o número de caixas de contorno vizinhas dependerá do alcance das forças envolvidas na simulação. Neste trabalho, com os parâmetros utilizados, foram consideradas 8 caixas imediatamente vizinhas à original.

3.1.5 Equações do Movimento e Equilíbrio

O cálculo das forças sobre cada partícula do sistema é a parte que mais demanda esforços computacionais, apesar de seu simples formato. Interações aditivas, como as aqui utilizadas, necessitam que para cada partícula seja calculada e somada a interação com todos seus vizinhos, o que indica, fazendo uma aproximação bruta, cálculos da ordem com o quadrado do tamanho do sistema, ou seja, N^2 .

Levando em consideração que o cálculo das interações é feito a cada passo de tempo, isso indica que a demora para tal execução seria da ordem do quadrado do tamanho do sistema. No entanto, a existência de métodos que acelerem esse processo possibilitam cálculos de ordens inferiores, podendo chegar até a ordem N . O método da lista de vizinhos, por exemplo, cumpre essa tarefa e será o utilizado. Nesse método, tem como princípio, o fato de o círculo descrito pelo raio de corte r_c ser envolvido por um círculo maior de raio r_s , fazendo assim com que $r_s = r_c + \delta r$. Com isso,

Figura 9: Representação dos raios utilizados na lista de vizinhos.



quando for feita a lista de vizinhos para uma partícula i , outra partícula só será considerada vizinha se a distância entre elas for $r_{ij} \leq r_s$. No entanto, r_s deve ser tal que entre intervalos de reconstrução da lista, nenhuma partícula penetre diretamente para a região descrita pelo raio de corte.

Da maneira descrita, nenhum tempo computacional foi poupado, visto que as distâncias entre todas as partículas ainda deverão ser calculadas. No entanto, o ponto chave desse método está no cálculo das interações. Se o maior deslocamento das partículas é menor do que $r_s - r_c$ basta considerar apenas as partículas que já estavam na lista de vizinhos. Se o maior desloca-

mento exceder esse valor, então a lista de vizinhos é atualizada. Porém, a atualização da lista não é feita a cada passo de tempo, o que faz com que esse método seja eficiente.

A partir desse ponto, todas as forças estão calculadas, uma vez que,

$$\mathbf{F} = -\nabla U \quad (3.18)$$

restando apenas a determinação da posição e velocidade de cada partícula. Para isso, uma simples relação é necessária:

$$\sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) = m\mathbf{a}_i = m \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} \quad (3.19)$$

a segunda lei de Newton.

O fato de o problema ainda ser tratado classicamente (como discutido anteriormente) facilita os cálculos e possibilita a utilização da segunda lei de Newton. De maneira análoga à lista de vizinhos, diversos métodos para integração numérica foram desenvolvidos. Neste trabalho o Predictor Corrector será utilizado. O critério de escolha para o melhor e mais vantajoso método a ser utilizado deve levar em consideração tanto a quantidade de cálculos por intervalo de tempo, tanto quanto o fato de que grandes intervalos de tempo podem ocasionar problemas, visto a forte repulsividade dos potenciais envolvidos.²⁰

O Predictor Corrector se baseia no método de Euler e na regra trapezoidal para resolver a equação diferencial ordinária, sendo separado em duas etapas para a obtenção das novas posições e velocidades em um passo de tempo de tamanho h . De acordo com Rapaport(2004), a primeira delas é o predictor $P()$ aplicado nas posições e para as velocidades. Dessa maneira, a aplicação nas posições é da seguinte forma

$$P(x) : x(t+h) = x(t) + h\dot{x}(t) + h^2 \sum_{i=1}^{k-1} \alpha_i \ddot{x}(t + [1-i]h) \quad (3.20)$$

onde para um dado valor de k , assim como a expansão de Taylor, fornece o resultado exato para ordem $x(t) = t^q$. A relação entre k e q é estabelecida através do seguinte sistema de equações que fornecem as constantes α_i :

$$\sum_{i=1}^{k-1} (1-i)^q \alpha_i = \frac{1}{(q+1)(q+2)}, \quad q = 0, \dots, k-2 \quad (3.21)$$

O mesmo é válido para o predictor aplicado nas velocidades

$$P(\dot{x}) : \dot{x}(t+h) = \frac{x(t+h) - x(t)}{h} - h \sum_{i=1}^{k-1} \alpha'_i \ddot{x}(t + [1-i]h) \quad (3.22)$$

onde o sistema para os coeficientes é da forma

$$\sum_{i=1}^{k-1} (1-i)^q \alpha'_i = \frac{1}{(q+2)}, \quad q = 0, \dots, k-2 \quad (3.23)$$

Conhecendo os valores previstos para a posição e velocidade, a segunda etapa é corretiva. Analogamente ao predictor, a etapa do corrector $C()$ é aplicada de maneira que

$$\begin{aligned} C(x) : x(t+h) &= x(t) + h\dot{x}(t) + h^2 \sum_{i=1}^{k-1} \beta_i \ddot{x}(t + [2-i]h) \\ C(\dot{x}) : \dot{x}(t+h) &= \frac{x(t+h) - x(t)}{h} - h \sum_{i=1}^{k-1} \beta'_i \ddot{x}(t + [2-i]h) \end{aligned} \quad (3.24)$$

onde os sistemas que estabelecem os coeficientes são

$$\sum_{i=1}^{k-1} (2-i)^q \beta_i = \frac{1}{(q+1)(q+2)} \quad \sum_{i=1}^{k-1} (2-i)^q \beta'_i = \frac{1}{(q+2)} \quad (3.25)$$

Assim, para cada passo de tempo, novas posições e velocidades são obtidas.

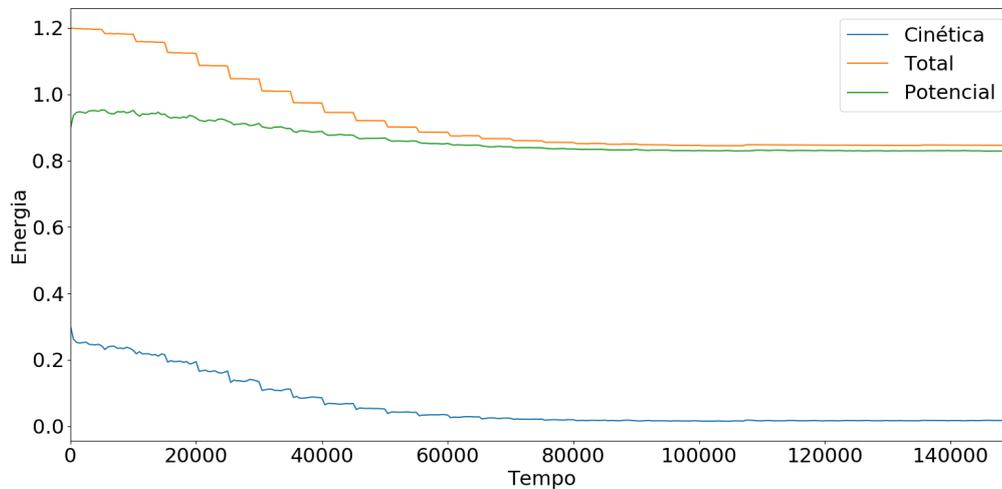
Para que o sistema chegue em equilíbrio, o conceito de banho térmico é extremamente importante. Como discutido anteriormente, assumindo que um reservatório térmico muito maior que o tamanho do sistema envolve o mesmo, para atingir o equilíbrio, um ajuste de temperatura é feito em um determinado passo de tempo grande o suficiente para garantir que o sistema entre em equilíbrio entre um ajuste e outro tornando o processo quasi-estático. Para isso, um reescalonamento das velocidades é feito a partir da equação (3.17). A relação para o ajuste de temperatura é dada por

$$T_i = \bar{T} + (T_b - \bar{T}) \frac{t_i}{t_f} \quad (3.26)$$

onde \bar{T} representa a média temporal da temperatura, T_b a temperatura do reservatório, t_i o passo de tempo em que o ajuste está sendo realizado e t_f o tempo em que se deseja atingir o equilíbrio. Assim, um ajuste progressivo de temperatura é feito, possibilitando que o sistema chegue em um estado de equilíbrio.

Uma maneira de verificar se o intervalo definido para o equilíbrio foi suficiente para que o sistema realmente conseguisse atingir equilíbrio, é uma análise do gráfico da energia pelo tempo.

Figura 10: Representação da energia como função do tempo para um sistema em equilíbrio.



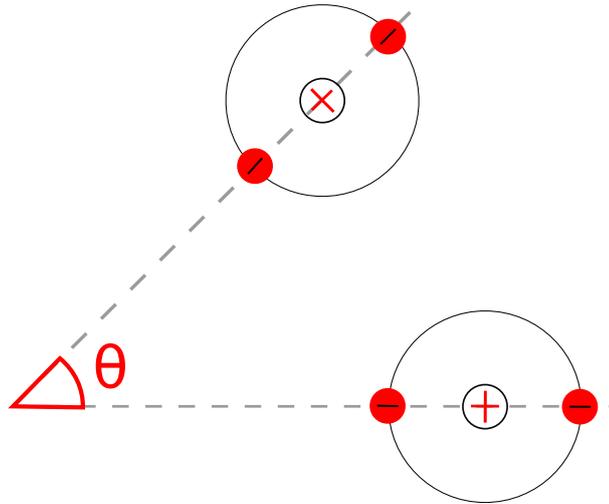
Outra maneira igualmente efetiva seria observar a distribuição das velocidades e verificar se a mesma se comporta como a distribuição de Maxwell-Boltzmann.

3.2 Propriedades de Equilíbrio

Após o alcance do equilíbrio pelo sistema, os dados podem ser analisados com o objetivo de estudar propriedades do mesmo. Neste trabalho algumas dessas propriedades foram o cálculo do tamanho do agregado em que cada partícula pertence, o ângulo de ligação entre as partículas com 2 *patches* e a função distribuição radial $g(r)$. Para maior facilidade de compreensão, é válido que, a partir desse ponto do trabalho, partículas com 2 *patches* sejam rotuladas como do tipo 1, partículas com 3 *patches* sejam do tipo 2 e partículas com 4 *patches* sejam do tipo 3.

Para o cálculo do ângulo de ligação entre duas partículas,⁶ apenas sistemas formados com partículas do tipo 1 podem ser analisados, uma vez que a presença de 3 e 4 *patches* igualmente dispostos na superfície da partícula exclui a possibilidade de um referencial por partícula para definir as diferentes possibilidades. Assim, o ângulo entre ligações é definido de acordo com a figura abaixo.

Figura 11: Representação ângulo de ligação.



A função distribuição radial $g(r)$ trata da análise estática e descreve a organização média ao redor de uma dada partícula. Essa distribuição desempenha um importante papel no estudo de espalhamento em flúidos, bem como na mecânica estatística. De maneira simples, essa distribuição indica como a densidade varia localmente com a distância a partir de uma dada partícula. A função distribuição radial é definida, tridimensionalmente, como²⁰

$$g(\mathbf{r}) = \frac{2V}{N^2} \left\langle \sum_{j>1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (3.27)$$

No entanto, a função distribuição radial pode ser calculada através de um histograma das distâncias entre pares de partículas. Dessa forma, neste trabalho o cálculo de $g(r)$ foi obtido a partir da seguinte equação bidimensional

$$g(r_n) = \frac{L^2 h_n}{\pi N^2 r_n \Delta r} \quad (3.28)$$

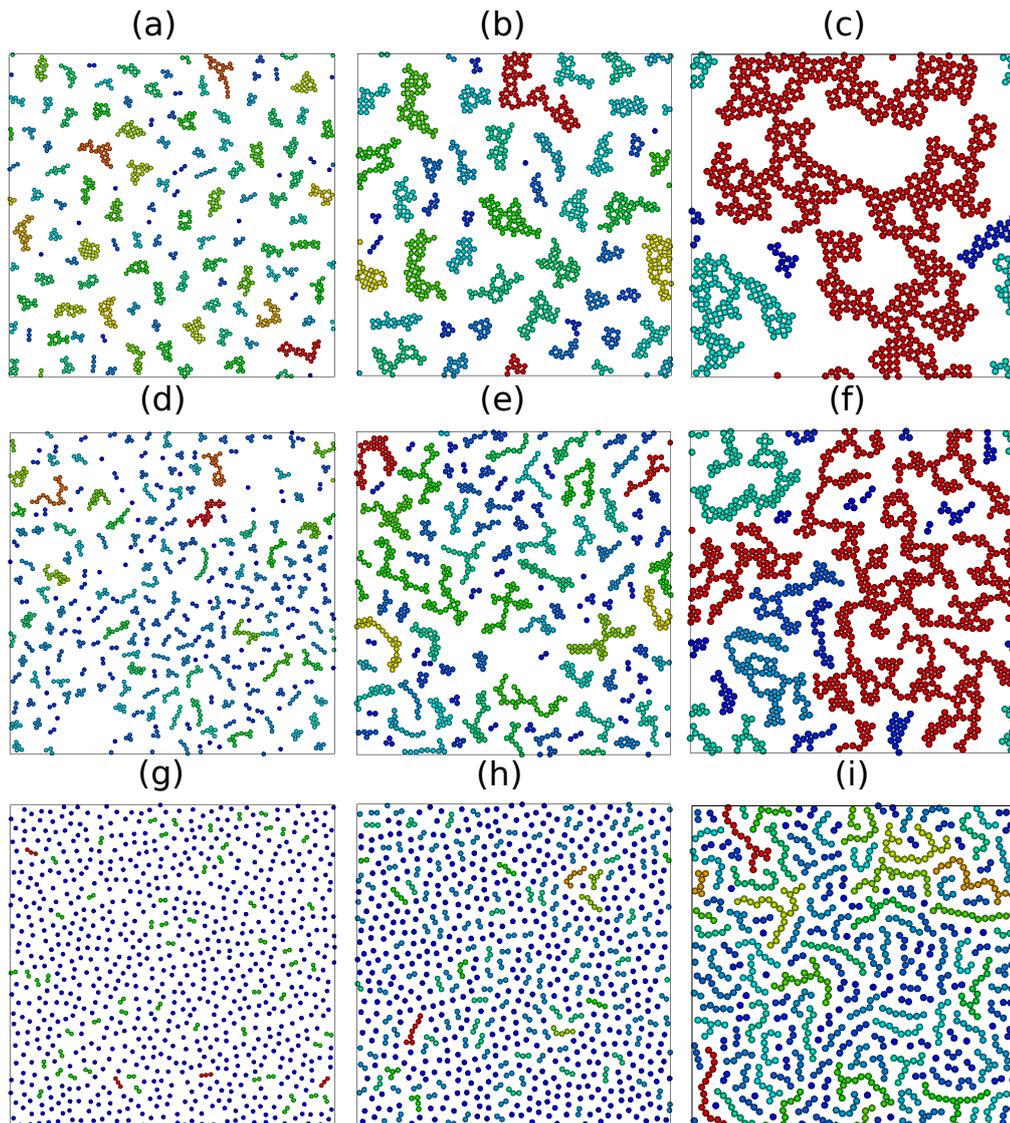
onde h_n é o número de pares de partículas i e j em que $(n - 1)\Delta r \leq r_{ij} \leq n\Delta r$ e $r_n = (n - \frac{1}{2}) \Delta r$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Carga total nula

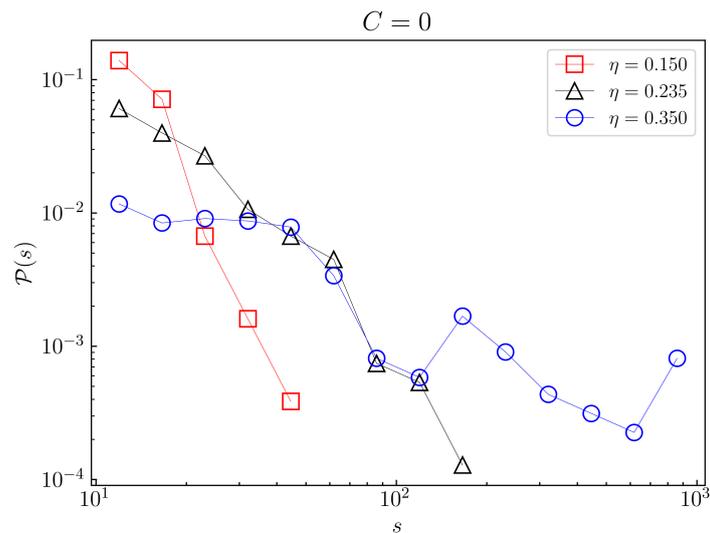
Inicialmente, foi simulado um sistema com 900 partículas, no qual partículas do tipo 1 apresentam carga central $Q = 2$ e sítios ativos com carga $q = -1$, partículas do tipo 2 apresentam carga central $Q = 3$ e sítios ativos com carga $q = -1$ e partículas do tipo 3 apresentam carga central $Q = 4$ e sítios ativos com carga $q = -1$, de forma que a carga total fosse nula.

Figura 12: Configurações representativas observadas para diferentes frações de ocupação e carga total nula em partículas do tipo 1(primeira fileira), tipo 2(segunda fileira) e tipo 3(terceira fileira). A primeira coluna representa $\eta = 0,150$, a segunda coluna $\eta = 0,235$ e a terceira coluna $\eta = 0,350$. Diferentes cores representam agregados de tamanho diferentes, sendo vermelho o maior agregado e azul o menor agregado de cada configuração.



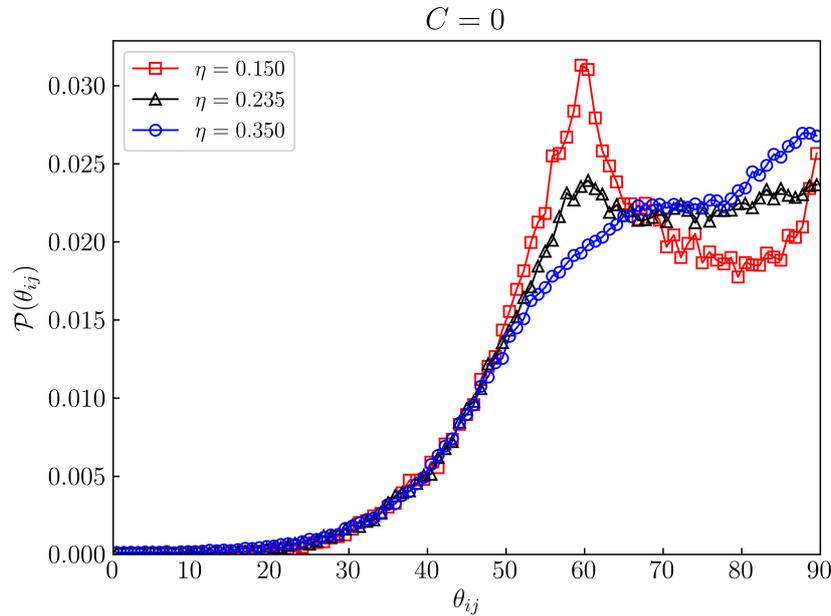
A partir da Figura ?? uma interessante informação pode ser obtida a respeito das interações entre pares de partículas. Para a carga total nula, a interação par a par é atrativa para partículas do tipo 1 e 2, sendo de curto alcance para baixas densidades e de longo alcance para maiores densidades, o que implica na formação de agregados. Com isso, para uma fração de ocupação $\eta = 0,350$, verifica-se a formação de um agregado percolante no sistema (Figura ??-(c) e (f)). No entanto, para partículas do tipo 3, o acréscimo de um *patchy* altera o resultado efetivo das interações entre partículas. A ausência de um grande número de agregados indica um caráter repulsivo para uma baixa fração de ocupação (Figura ??-(g)). Para $\eta = 0,350$, a formação de agregados resulta de uma interação efetiva atrativa entre partículas (Figura ??-(i)), mas com um alcance limitado, o que justifica a presença de cadeias lineares e a ausência de um agregado percolante.

Figura 13: Distribuição de probabilidade $P(s)$ de agregados com tamanho s para diferentes fatores de ocupação η e carga total nula, em sistemas compostos por partículas do tipo 1.



A Figura ?? mostra a distribuição de probabilidade para agregados de tamanho s em sistemas com diferentes frações de ocupação para partículas do tipo 1. $P(s)$ representa a probabilidade de se escolher um agregado e ele possuir tamanho (número de partículas) s . Como visto na Figura ??, a distribuição indica que quanto maior a densidade, maior a probabilidade de se escolher grandes aglomerados. Ademais, para $\eta = 0,350$, verifica-se uma probabilidade não nula de um agregado possuir um tamanho da ordem do sistema.

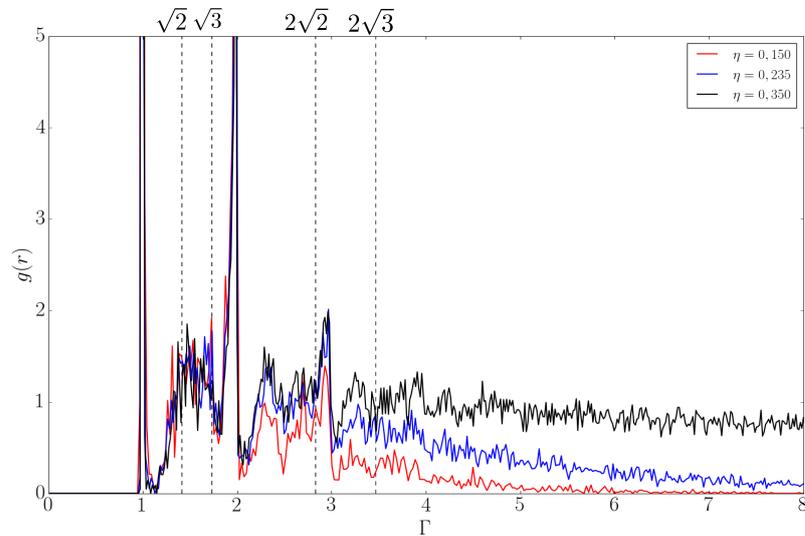
Figura 14: Distribuição de probabilidade $P(\theta_{ij})$ para o ângulo formado entre os eixos de duas partículas ligadas (Figura 11), em sistemas com diferentes fatores de ocupação η .



A Figura ?? representa a distribuição média do ângulo entre os eixos centrais de duas partículas ligadas (Figura 11) para diferentes fatores de ocupação. O estudo dessa distribuição possibilita o melhor entendimento das microestruturas formadas para cada configuração simulada. Para partículas do tipo 1, a interação efetiva é atrativa mas a configuração das microestruturas mudam de acordo com η . Para baixos valores de η , os pequenos agregados formados favorecem ligações do tipo V ($60^\circ \lesssim \theta_{ij} \lesssim 90^\circ$). No entanto, para valores de η que proporcionam a formação de um agregado percolante, as ligações favorecidas começam a ser do tipo T ($\theta_{ij} \simeq 90^\circ$).

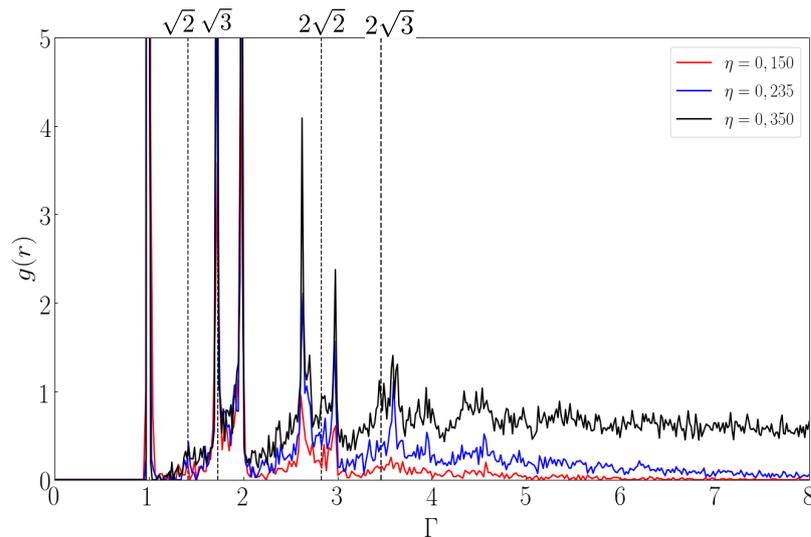
A Figura ?? mostra a distribuição radial de partículas em um mesmo agregado para diferentes densidades. A distribuição $g(r)$ representa a probabilidade de escolher duas partículas, em um mesmo aglomerado, e elas estarem a uma distância r . O fato de $g(r)$ ir a zero para $\eta = 0,150$ e $\eta = 0,235$ indica a presença de aglomerados médios e pequenos, se comparados com a ordem do tamanho do sistema. No entanto, para $\eta = 0,350$, o fato de $g(r)$ não ir para zero indica uma fase vítrea para essa densidade, ou seja, não existe uma ordem de longo alcance no agregado percolante.

Figura 15: Função distribuição radial de partículas do tipo 1 em um mesmo aglomerado, para diferentes densidades e carga total nula.



Além disso, nota-se uma maior probabilidade em $\Gamma = 1$, $\Gamma = \sqrt{2}$ e $\Gamma = 2$ para $\eta = 0,350$, o que indica uma provável organização semelhante à uma rede quadrada, ao passo que para $\eta = 0,150$, observa-se um pequeno pico em $\Gamma = \sqrt{3}$ representando uma possível configuração de rede triangular, como o esperado a partir da Figura ??.

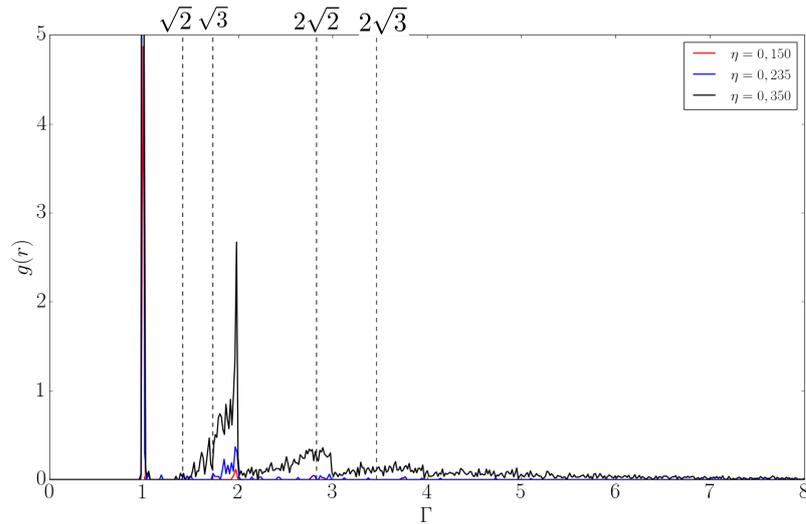
Figura 16: Função distribuição radial de partículas do tipo 2 em um mesmo aglomerado, para diferentes densidades e carga total nula.



Analogamente, a Figura ?? mostra a distribuição radial de partículas em um mesmo agregado para diferentes densidades. Como visto na Figura ?? a formação de pequenos aglomerados para $\eta = 0,150$ e $\eta = 0,235$ justifica o fato de $g(r)$ ir para zero conforme Γ aumenta.

Ademais, a presença de picos bem definidos para valores próximos e iguais a $\Gamma = 1$, $\Gamma = \sqrt{3}$, $\Gamma = 2$ e $\Gamma = 3$ para todas os fatores de ocupação indicam uma forma de organização preferencial, para partículas do tipo 2, semelhante a um a rede triangular.

Figura 17: Função distribuição radial de partículas do tipo 3 em um mesmo aglomerado, para diferentes densidades e carga total nula.



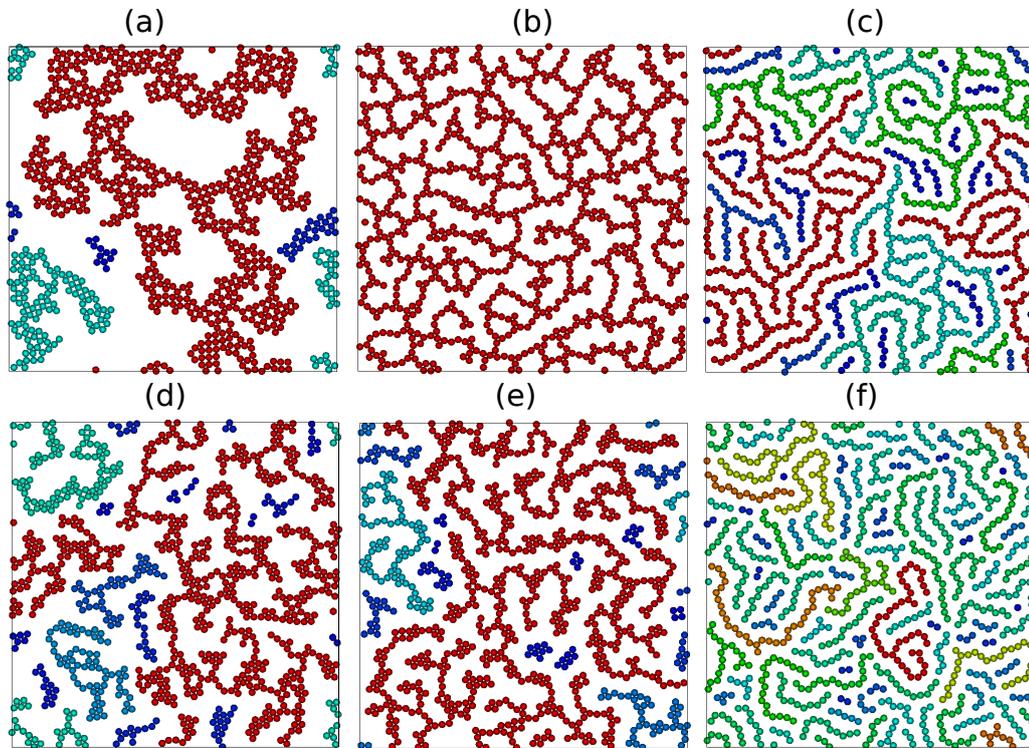
Para partículas do tipo 3, como o visto na Figura ??, não há formação de agregado percolante. Ademais, os agregados formados são cadeias lineares. Com isso, a Figura ?? mostra picos bem definidos em $\Gamma = 1$ e $\Gamma = 2$ para $\eta = 0,350$ indicando a formação de cadeias lineares, ao passo que para as demais frações de ocupação o gráfico vai rapidamente a zero.

4.2 Carga total não nula

Através da variação da carga central também foram feitas simulações para carga total positiva $C = 1$ e $C = 2$, com $\eta = 0,350$. Vale ressaltar que para cargas totais negativas, a diminuição da carga central levou a uma interação efetiva inteiramente repulsiva que não é de interesse neste trabalho.

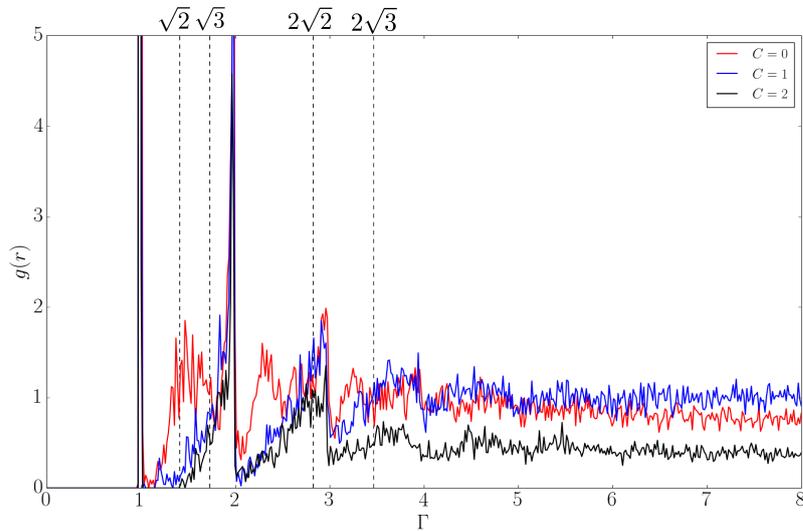
Analogamente ao feito para carga nula, a Figura ?? possibilita o conhecimento de informações a respeito das interações entre pares de partículas. Para a carga total nula, a interação par a par é altamente atrativa, o que implica na formação de agregados percolantes (Figura ??-(a) e (d)). Devido a anisotropia gerada pelos *patches* na forma da partícula, é de se esperar que a interação efetiva entre partículas não seja simétrica em relação à carga total. Para carga total positiva, o excesso de carga no centro de cada partícula ainda favorece uma interação atrativa.

Figura 18: Configurações representativas observadas para diferentes cargas totais em simulações com fração de ocupação $\eta = 0,350$ e partículas do tipo 1(primeira fileira) e tipo 2(segunda fileira). A primeira coluna representa $C = 0$, a segunda coluna $C = 1$ e a terceira coluna $C = 2$. Diferentes cores representam agregados de tamanho diferentes, sendo vermelho o maior agregado e azul o menor agregado de cada configuração.



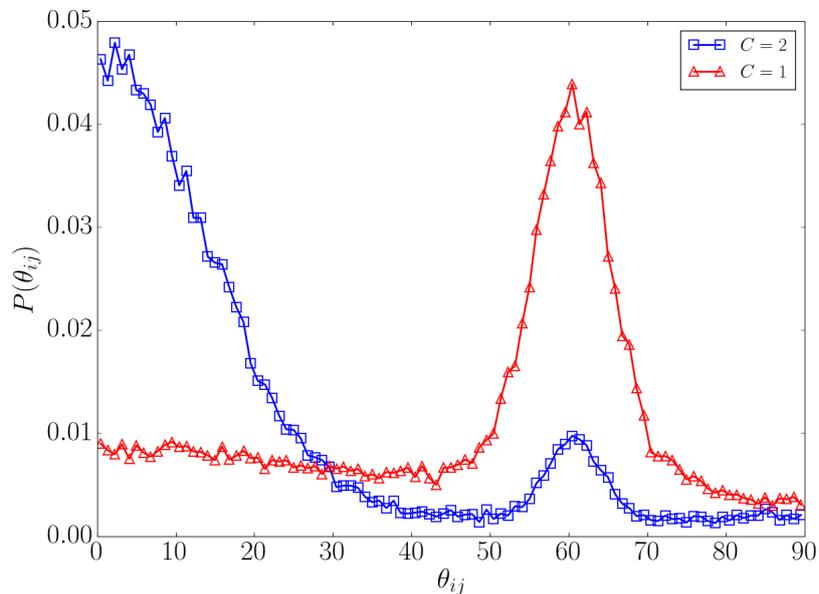
No entanto, a mudança nos tamanhos e tipos de agregados observados indicam uma mudança na distância dessa interação resultante atrativa. Dessa maneira, aglomerados formados por cadeias lineares são formados com o acréscimo da carga total. Porém, para partículas do tipo 1, a maneira com que as partículas se organizam geram um agregado do tamanho da rede (Figura ??-(b)), indicando a existência de uma transição de fase com relação a carga total, para $\eta = 0,350$.

Figura 19: Função distribuição radial de partículas do tipo 1 em um mesmo aglomerado, para diferentes cargas totais e $\eta = 0,350$.



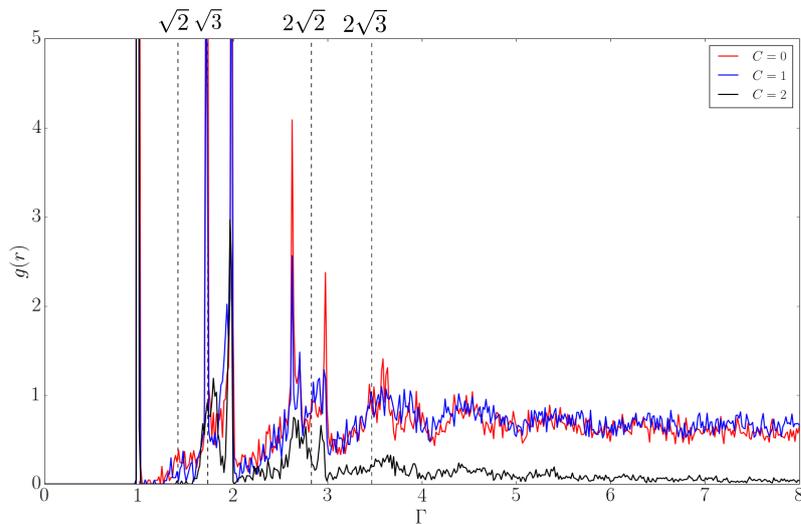
Analogamente, a Figura ?? mostra a distribuição radial de partículas em um mesmo agregado para diferentes cargas totais. Como visto na Figura ?? a formação de aglomerados percolantes para $C = 0$ e $C = 1$ justifica o fato de $g(r)$ se manter próximo de 1, ao passo que para $C = 2$, a distribuição vai lentamente para zero uma vez que existe a formação de grandes aglomerados. Ademais, a presença de picos bem definidos para valores próximos e iguais a $\Gamma = 1$ e $\Gamma = 2$ para $C = 1$ e $C = 2$ indicam uma forma de organização preferencial, para partículas do tipo 1, semelhante às cadeias lineares.

Figura 20: Distribuição de probabilidade $P(\theta_{ij})$ para o ângulo formado entre os eixos de duas partículas ligadas (Figura 11), em sistemas com cargas totais $C = 1$ e $C = 2$.



A Figura 20 representa a distribuição média do ângulo entre os eixos centrais de duas partículas ligadas (Figura 11) para cargas totais $C = 1$ e $C = 2$. Para partículas do tipo 1, a interação efetiva é atrativa mas a configuração das microestruturas mudam de acordo com a carga total. Diferente do observado na Figura ??, o acréscimo da carga total faz com que as partículas se organizem em cadeias com ligações do tipo V (preferencialmente $\theta_{ij} \approx 60^\circ$) para $C = 1$ e cadeias lineares formadas por ligações com ângulos $\theta_{ij} \approx 5^\circ$ para $C = 2$

Figura 21: Função distribuição radial de partículas do tipo 2 em um mesmo aglomerado, para diferentes cargas totais e $\eta = 0,350$.



Por fim, a Figura ?? mostra a distribuição radial de partículas em um mesmo aglomerado para diferentes cargas totais. Como visto na Figura ?? a formação de aglomerados percolantes para $C = 0$ e $C = 1$ justifica o fato de $g(r)$ se manter próximo de 1, ao passo que para $C = 2$, a distribuição vai rapidamente para zero uma vez que existe a formação de pequenos aglomerados. Ademais, a presença de picos bem definidos para valores próximos e iguais a $\Gamma = 1$, $\Gamma = \sqrt{3}$, $\Gamma = 2$ e $\Gamma = 3$ para $C = 0$ e $C = 1$ indicam uma forma de organização preferencial, para partículas do tipo 2, semelhante a uma rede triangular.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, fazendo uso do método de dinâmica molecular, foram simulados sistemas com partículas do tipo *patchy*, modeladas como discos bidimensionais com carga central positiva e sítios ativos pontuais com carga unitária negativa na superfície. Foram estudados sistemas constituídos por partículas com dois a quatro *patches* dispostos uniformemente ao longo da superfície de cada partícula. O foco do estudo foi a variação da configuração de estrutura formada a partir da carga total C , por partícula, e da fração de ocupação η de cada sistema.

Devido a anisotropia ocasionada pelos *patches*, não foi observada uma simetria de interação efetiva em função da carga total de cada partícula. Para valores positivos $C = 1$ e $C = 2$, a formação de agregados ocorre na forma de cadeias lineares, de maneira que fosse possível verificar a diminuição no alcance do potencial atrativo resultante com o aumento da carga total. Ademais, a variação de carga implicou em uma variação na configuração da microestrutura dos agregados. Para partículas com dois sítios ativos, $C = 1$ e $C = 2$ implicou na predominância de ligações formando ângulos de, aproximadamente, $\theta = 5^\circ$ e $\theta = 60^\circ$. Já para partículas com três sítios ativos, o aumento da carga total fez com que cadeias lineares fossem formadas com as partículas dispostas de forma semelhante a uma rede triangular.

Para carga total nula $C = 0$, foram simulados sistemas para $\eta = 0,150$, $\eta = 0,235$ e $0,350$, de tal forma que, para os três tipos de partícula, o tamanho do maior aglomerado aumentou com o aumento da fração de ocupação. Sistemas compostos por partículas com dois e três sítios ativos apresentaram um agregado percolante para $\eta = 350$, ao passo que nenhum aglomerado percolante foi observado em sistemas com partículas com quatro sítios ativos. Ademais, o aumento da fração de ocupação para partículas com dois sítios ativos ocasiona uma organização prioritária conforme uma rede quadrada. Já para partículas com três sítios ativos, a estrutura conforme uma rede triangular se mantém.

Em geral, os objetivos iniciais deste trabalho foram alcançados, sendo de grande interesse para trabalhos futuros o estudo da transição de fase dos aglomerados percolantes - como função da densidade e carga total - e a reprodução tridimensional dos estudos aqui realizados.

REFERÊNCIAS

- ¹ Joshua M Dempster and Monica Olvera de la Cruz. Aggregation of heterogeneously charged colloids. *ACS nano*, 10(6):5909–5915, 2016.
- ² Emanuela Bianchi, Gerhard Kahl, Christos N Likos, and Francesco Sciortino. Patchy particles. *J. Phys.: Condens. Matter*, 27(230301):230301, 2015.
- ³ Emanuela Bianchi, Christos N Likos, and Gerhard Kahl. Tunable assembly of heterogeneously charged colloids. *Nano letters*, 14(6):3412–3418, 2014.
- ⁴ Ahmet Faik Demirörs, Johan CP Stiefelhagen, Teun Vissers, Frank Smalenburg, Marjolein Dijkstra, Arnout Imhof, and Alfons van Blaaderen. Long-ranged oppositely charged interactions for designing new types of colloidal clusters. *Physical Review X*, 5(2):021012, 2015.
- ⁵ Emanuela Bianchi, Christos N Likos, and Gerhard Kahl. Self-assembly of heterogeneously charged particles under confinement. *ACS nano*, 7(5):4657–4667, 2013.
- ⁶ JLB de Araújo, FF Munarin, GA Farias, FM Peeters, and WP Ferreira. Structure and reentrant percolation in an inverse patchy colloidal system. *Physical Review E*, 95(6):062606, 2017.
- ⁷ Zhenli Zhang and Sharon C Glotzer. Self-assembly of patchy particles. *Nano Letters*, 4(8):1407–1413, 2004.
- ⁸ Lorenzo Rovigatti, Barbara Capone, and Christos N Likos. Soft self-assembled nanoparticles with temperature-dependent properties. *Nanoscale*, 8(6):3288–3295, 2016.
- ⁹ Rachelle M Choueiri, Elizabeth Galati, Héloïse Thérien-Aubin, Anna Klinkova, Egor M Larin, Ana Querejeta-Fernández, Lili Han, Huolin L Xin, Oleg Gang, Ekaterina B Zhulina, et al. Surface patterning of nanoparticles with polymer patches. *Nature*, 538(7623):79, 2016.
- ¹⁰ Bo Peng, Alfons van Blaaderen, and Arnout Imhof. Direct observation of the formation of liquid protrusions on polymer colloids and their coalescence. *ACS applied materials & interfaces*, 5(10):4277–4284, 2013.
- ¹¹ Yufeng Wang, Yu Wang, Dana R Breed, Vinothan N Manoharan, Lang Feng, Andrew D Hollingsworth, Marcus Weck, and David J Pine. Colloids with valence and specific directional bonding. *Nature*, 491(7422):51, 2012.
- ¹² Amar B Pawar and Ilona Kretzschmar. Fabrication, assembly, and application of patchy particles. *Macromolecular rapid communications*, 31(2):150–168, 2010.
- ¹³ Emanuela Bianchi, Ronald Blaak, and Christos N Likos. Patchy colloids: state of the art and perspectives. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(14):6397–6410, 2011.
- ¹⁴ Robert Langer and David A Tirrell. Designing materials for biology and medicine. *Nature*, 428(6982):487, 2004.
- ¹⁵ Chad A Mirkin, Robert L Letsinger, Robert C Mucic, and James J Storhoff. A dna-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials. *Nature*, 382(6592):607, 1996.

- ¹⁶ Valeria T Milam, Amy L Hiddessen, John C Crocker, David J Graves, and Daniel A Hammer. Dna-driven assembly of bidisperse, micron-sized colloids. *Langmuir*, 19(24):10317–10323, 2003.
- ¹⁷ H Eugene Stanley. *Phase transitions and critical phenomena*. Clarendon Press, Oxford, 1971.
- ¹⁸ Dietrich Stauffer and Amnon Aharony. *Introduction to percolation theory: revised second edition*. CRC press, 2014.
- ¹⁹ Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, volume 1. Elsevier, 2001.
- ²⁰ Dennis C Rapaport and Dennis C Rapaport Rapaport. *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge university press, 2004.
- ²¹ Sílvia RA Salinas. *Introdução a física estatística vol. 09*. Edusp, 1997.