



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE SISTEMAS COLOIDAIIS  
ISOTROPICAMENTE CONFINADOS**

**Everton Oliveira Lima**

Recife  
2014



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

### **PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE SISTEMAS COLOIDAIIS ISOTROPICAMENTE CONFINADOS**

por

**Everton Oliveira Lima**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

**Banca Examinadora:**

Prof. Sérgio Wladimir da Silva Apolinário (Orientador - DF-UFPE)

Prof. José Albino Oliveira de Aguiar (DF-UFPE)

Prof. Ricardo Luiz Longo (DQF-UFPE)

Recife  
2014

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Lima, Everton Oliveira.

Propriedades estruturais de sistemas coloidais isotropicamente confinados / Everton Oliveira Lima. – Recife: O Autor, 2014.

61 f.: fig.

Orientador: Sérgio Wladimir da Silva Apolinário. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Física, 2014.

Inclui referências.

1. Matéria condensada. 2. Dinâmica molecular. 3. Coloides. I. Apolinário, Sérgio Wladimir da Silva (orientador). II. Título.

530.4

(22. ed.)

FQ 2014-32



**Universidade Federal de Pernambuco**  
**Departamento de Física – CCEN**  
**Programa de Pós-Graduação em Física**  
**Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil**  
**Fone (+ + 55 81) 2126-7640/2126-8449**  
<http://www.ufpe.br/ppg fisica> e-mail: [posgrad@df.ufpe.br](mailto:posgrad@df.ufpe.br)

---

## **Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado**

---

**Everton Oliveira Lima**

### **PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE SISTEMAS COLOIDAIIS ISOTROPICAMENTE CONFINADOS**

A Banca Examinadora composta pelos Professores Sérgio Wladimir da Silva Apolinário (Presidente e Orientador), José Albino Oliveira de Aguiar, ambos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco e Ricardo Luiz Longo, do Departamento de Química Fundamental, consideram o candidato:

Aprovado                       Reprovado                       Em exigência

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, em dez de junho de dois mil e quatorze.

---

Prof. Sérgio Wladimir da Silva Apolinário  
Presidente e Orientador

---

Prof. José Albino Oliveira de Aguiar

---

Prof. Ricardo Luiz Longo

# Agradecimentos

Agradeço a Deus por me conceder o privilégio da Vida.

Aos meus pais, José e Maria Aparecida, e ao meu irmão Cleverton por estarem sempre presentes em minha vida e pelas grandes lições.

Dedico um agradecimento em especial a minha querida tia Joselita por toda preocupação, dedicação e amor que sempre teve por mim.

Agradeço a minha noiva Thamires Cruz por estar sempre do meu lado me dando amor, apoio e incentivo.

Ao meu orientador Sérgio Apolinário pela orientação, apoio e motivação, fundamentais para a realização deste trabalho.

Agradeço aos professores José Albino e Ricardo Longo pelas dicas e sugestões, muito úteis para a finalização deste trabalho.

Agradeço a disponibilidade dos recursos computacionais do cluster Neumann I no CETENE sob coordenação do Prof. Boriko Stosic (DEINFO, UFRPE).

Agradeço ao coordenador da pós-graduação Ernesto Raposo por todo apoio e ajuda durante o mestrado.

Agradeço as secretárias da pós-graduação Hilda Santana e Alexandra Melo, sempre solícitas a ajudar.

Agradeço a minha família, amigos e a todos que participaram direta e indiretamente, tanto da minha vida quanto na minha formação.

À CAPES pelo apoio financeiro.

## Resumo

Neste trabalho investigamos as propriedades estruturais de sistemas tridimensionais de coloides confinados por uma armadilha parabólica e interagindo isotropicamente. O potencial de interação utilizado consiste em uma combinação de uma aproximação do poço quadrado com um potencial em forma de barreira gaussiana. Desta forma, a medida que a distância entre as partículas aumenta, a interação entre as mesmas passa de repulsiva para atrativa e novamente repulsiva. Utilizamos a equação de Langevin sem inércia para modelar o movimento das partículas coloidais. A fim de obter as configurações estáveis do sistema a dinâmica de Langevin foi empregada de forma que o sistema é iniciado a uma temperatura suficientemente alta e resfriado lentamente até uma temperatura próxima de zero. Demonstramos que os coloides podem se auto-organizar em diversas estruturas complexas, tais quais, buracos, franjas, túneis, bordas circulares e até mesmo cordas. Revelamos também que, para alguns valores dos parâmetros do potencial de interação, o sistema pode se auto-organizar em redes regulares, tais quais, as redes cúbicas de corpo centrado e tetragonais de corpo centrado.

Palavras-chaves: Interações Competitivas. Dinâmica Molecular. Dinâmica de Langevin. Coloides. Minimização de Energia. Resfriamento Simulado.

# Abstract

In this work we investigate the structural properties of three-dimensional systems of colloidal particles confined by a parabolic trap and interacting via an isotropic potential. The interaction potential used is a combination of an approximation of the square-well potential with a Gaussian shaped barrier. Thus, as the distance between the particles increases, the interaction between them becomes repulsive and attractive to repulsive again. The movement of the particles was modeled through the use of Langevin dynamics. In order to obtain the stable configurations, the system was started at a sufficiently high temperature and slowly cooled down to a temperature close to zero. We demonstrate that colloidal particles are able to form various complex structures, as such, clusters containing holes, fringes, tunnels, circular edges and even strings. We reveal that for some values of the interaction potential parameters, the system can also self-assemble into regular lattices, as such, the body-centered cubic and the body-centered tetragonal lattices.

Keywords: Competing Interactions. Molecular Dynamics. Langevin Dynamics. Colloids. Energy Minimization. Simulated Annealing.

# Lista de Figuras

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 2.1 | Gráfico do potencial de esferas rígidas. O potencial de esferas rígidas é um potencial repulsivo de curto alcance. . . . .  | 20 |
| 2.2 | Gráfico do potencial em forma de poço quadrado. O poço potencial neste caso é formado por uma repulsão de curto alcance e uma atração de médio ou longo alcance, tal alcance depende do ajuste do parâmetro $\lambda$ no potencial. . . . .   | 21 |
| 2.3 | Potencial e força de Lennard-Jones para $\epsilon = \sigma = 2$ . . . . .   | 22 |
| 2.4 | Gráfico do potencial de interação dado pela equação 2.10 para a situação particular $\alpha = 1.5$ e $R = 1.5$ , com $m = 50$ , $n = 10$ , $\sigma = 2$ e $\epsilon = 1$ . Cortesia de Costa Campos et al [1]. . . . .  | 23 |
| 3.1 | Gráficos do potencial dado pela eq. 3.2, com $m = 50$ , $n = 10$ , $\sigma = 2$ e $\epsilon = 1$ , para: (a) $\alpha = 4.5$ e $R = 1.5$ , (b) $\alpha = 1.5$ e $R = 1.5$ , e (c) $\alpha = 1.5$ e $R = 4.5$ . . . . .   | 30 |
| 3.2 | Representação esquemática de um cluster hipotético formado por quatro partículas, as quais são representadas por círculos e indexadas com números de 1 a 4. O ângulo $\theta_{kl}^1$ representa o menor ângulo formado pelos vetores $\vec{r}_{1k}$ e $\vec{r}_{1l}$ , em que $k, l = 2, 3$ e $4$ com $k \neq l$ . Somente $\theta_{23}^1$ e $\theta_{34}^1$ são usados para calcular o parâmetro $\xi_1$ , pois as partículas 2 e 4 não são vizinhas entre si. Cortesia de Costa Campos et al [1]. . . . . | 32 |
| 3.3 | Cluster representativo obtido para $\alpha = 4.0$ e $R = 5.1$ em (a). Em (b) é mostrada a Triangulação Restrita de Delaunay, em (c) o Convex Hull e em (d) o $\alpha$ -shape de tal cluster. Cortesia de Costa Campos et al [1]. . . . .  | 33 |

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 4.1 | As regiões coloridas em (a) vermelho, (b) verde e (c) amarelo indicam as áreas, do diagrama de fase, nas quais $\phi_{triangular}$ , $\phi_{quadrada}$ e $\phi_{mista}$ , respectivamente, são todas maiores do que 0.35. O parâmetro $\phi_L$ é a razão entre o número de partículas pertencendo a rede do tipo $L$ e o número total de partículas no cluster. Foi definido que uma dada partícula pertence a uma rede dos tipos triangular, quadrada e mista se o seu valor de $\xi$ está nos intervalos $0.85 \leq \xi_i < 0.89$ , $0.98 \leq \xi_i \leq 1.00$ e $0.89 \leq \xi_i < 0.96$ , respectivamente. Cortesia de Costa Campos et al [1]. . . . . | 37 |
| 4.2 | Configurações finais para vários valores de $R$ e $\alpha$ . (a) $R = 0.3$ , $\alpha = 2.8$ . (b) $R = 1.3$ , $\alpha = 3.2$ . (c) $R = 1.5$ , $\alpha = 1.6$ . (d) $R = 1.5$ , $\alpha = 3.2$ . (e) $R = 2.5$ , $\alpha = 1.8$ . (f) $R = 2.5$ , $\alpha = 3.3$ . Cortesia de Costa Campos et al [1].  | 38 |
| 4.3 | Diagramas de estados macroscópicos. Em (a) é mostrado o diagrama binário dos resultados para os quais $\eta < 0.90$ , em roxo. Em (b) é mostrado o diagrama de clusters perfurados, isto é, os clusters para os quais tem-se $\Omega > 15$ . Em (c) $\sigma_r^2$ é mostrado, ou seja, onde clusters franjados são encontrados. Cortesia de Costa Campos et al [1]. . . . .  | 39 |
| 4.4 | Configurações representativas para alguns valores de $R$ e $\alpha$ . Clusters na mesma coluna tem o mesmo valor de $\alpha$ enquanto que os valores de $R$ crescem de baixo para cima e são indicados ao lado de cada cluster. Os valores de $\alpha$ são 0.1, 0.7, 1.4, 1.8, 2.2 e 3.2, respectivamente. Cortesia de Costa Campos et al [1]. . . . .  | 40 |
| 5.1 | Células das redes ccc (a) e tcc (b), retiradas da Fig. 5.3, mostrando os ângulos formados por algumas partículas. Em (a) são mostrados, por exemplo, os ângulos $\theta_{156} = 70.2^\circ$ , $\theta_{154} = 69.4^\circ$ , $\theta_{358} = 69.1^\circ$ e $\theta_{758} = 72.0^\circ$ , e em (b) são mostrados os ângulos $\theta_{156} = 87.9^\circ$ , $\theta_{154} = 61.3^\circ$ , $\theta_{358} = 89.6^\circ$ e $\theta_{758} = 63.4^\circ$ . Assim, numa rede ccc, as partículas formam ângulos de aproximadamente $70^\circ$ enquanto que, numa rede tcc, as partículas podem formar ângulos de $60^\circ$ ou $90^\circ$ aproximadamente. . . . .     | 44 |

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 5.2 | Diagrama $R \times \alpha$ indicando as regiões onde ocorrem as fases cristalinas. Na região I indicamos onde ocorre a rede cúbica de corpo centrado (ccc), ou seja, ela indica onde pelo menos 20% das partículas se organizam nesta rede, na região II onde ocorre a rede tetragonal de corpo centrado (tcc). A região III indica onde as partículas tem algum tipo de ordenamento local inferior a 20% ou nenhum tipo de ordenamento. . . . .         | 45 |
| 5.3 | Redes cristalinas típicas. Em (a) é mostrada a presença da rede do tipo ccc, e em (b) é mostrada a presença da rede do tipo tcc. À direita de cada estrutura apresentamos uma visão amplificada das redes encontradas e, para uma melhor identificação do ordenamento local, destacamos uma célula da respectiva rede. . . . .   | 46 |
| 5.4 | Diagrama de fases macroscópicas $R \times \alpha$ . Na escala com os valores $\eta$ podemos observar até 7 faixas compreendendo os tipos de estruturas encontradas, como: cluster densos ( $\eta > 0.65$ ), com buracos ( $\eta \approx 0.39$ ), tuneis ( $\eta \approx 0.47$ ), bordas ( $\eta \approx 0.29$ ), franjas ( $\eta \approx 0.21$ ), cordas ( $\eta \approx 0.17$ ) e subclusters ( $\eta < 0.10$ ). . . . .                                | 47 |
| 5.5 | Representações típicas obtidas pelo processo de automontagem. (a) buracos, (b) tuneis, (c) bordas, (d) franjas e (e) cordas. . . . .   | 48 |
| 5.6 | Configurações representativas para vários valores de $R$ e $\alpha$ . Podemos observar cluster com buracos em (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) e (b1), com túneis em (a6), (a7), (b2) e (b3), com bordas em (b4), (b5), (b6), (b7), (c1), (c2), (c3), (c4), (c5), (d1) e (e1) com franjas em (c6), (d2), (d3), (d4), (d5), (d6), (e2), (e3), e (f1), e na forma de cordas em (c7), (d7), (e4), (e5), (e6), (e7), (f2), (f3), (f4), (f5), (f6), (f7). . . . . | 49 |
| 5.7 | Número de clusters em função dos parâmetros $R$ e $\alpha$ . . . . .   | 50 |
| 5.8 | Configurações representativas mostrando como varia o número de clusters para alguns valores de $R$ e $\alpha$ . . . . .  | 52 |

# Sumário

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introdução</b>   | <b>11</b> |
| <b>2</b> | <b>Simulação por Dinâmica Molecular</b>                               | <b>15</b> |
| 2.1      | Modelos para Simulações Moleculares . . . . .                         | 16        |
| 2.2      | Dinâmica Molecular . . . . .  | 17        |
| 2.3      | Modelos de Potencial Intermolecular . . . . .                         | 19        |
| 2.4      | Sistemas Isolados por Confinamento . . . . .                          | 24        |
| 2.5      | Dinâmica de Partículas Dissipativas . . . . .                         | 25        |
| <b>3</b> | <b>Modelo Teórico e Parâmetros de Caracterização</b>                  | <b>27</b> |
| 3.1      | Dinâmica de Langevin . . . . .  | 28        |
| 3.2      | Modelo de Potencial Intermolecular . . . . .                          | 29        |
| 3.3      | Método de Resfriamento Simulado . . . . .                             | 30        |
| 3.4      | Parâmetros de Caracterização . . . . .                                | 31        |
| <b>4</b> | <b>Propriedades Estruturais de Sistemas Coloidais Bidimensionais</b>  | <b>35</b> |
| 4.1      | Detalhes das Simulações . . . . .                                     | 35        |
| 4.2      | Propriedades Estruturais dos Coloides . . . . .                       | 36        |
| 4.2.1    | Estrutura Local . . . . .   | 36        |
| 4.2.2    | Estrutura Global . . . . .  | 39        |
| <b>5</b> | <b>Propriedades Estruturais de Sistemas Coloidais Tridimensionais</b> | <b>42</b> |
| 5.1      | Detalhes das Simulações . . . . .                                     | 43        |
| 5.2      | Análise e Classificação das Estruturas . . . . .                      | 43        |
| 5.2.1    | Estruturas microscópicas . . . . .                                    | 44        |
| 5.2.2    | Estruturas macroscópicas . . . . .                                    | 47        |

|                                    |           |
|------------------------------------|-----------|
| <b>6 Conclusões e perspectivas</b> | <b>53</b> |
| <b>Referências</b>                 | <b>56</b> |

# Capítulo 1

## Introdução

Sistemas coloidais ou dispersões coloidais são misturas cujos componentes apresentam pelo menos uma de suas dimensões compreendidas entre  $1\text{ nm}$  e  $1\text{ }\mu\text{m}$  [2]. Estes componentes podem ser átomos ou moléculas. Além disso, partículas coloidais ainda podem se organizar [3, 4] em diversos tipos de estruturas, sendo possível a observação de transições de fases macroscópicas e microscópicas [5]. Esses fenômenos são resultados do equilíbrio de forças opostas, ou seja, da competição entre as interações das partículas [6, 7]. Assim, a estrutura final é altamente influenciada pela escolha dos componentes do sistema e pela forma como estes interagem entre si [8].

A automontagem [2, 9, 10] é definida como a organização autônoma destes constituintes em estruturas e padrões complexos, na ausência de interferências externas. Quando se utiliza partículas coloidais este processo se mostra muito interessante pois a automontagem torna-se o passo principal nas técnicas de manufatura de materiais nanoestruturados [9]. Por outro lado, a automontagem dos sistemas coloidais através do ajuste dessas forças, permite que novos tipos de materiais possam ser produzidos e propriedades estruturais interessantes possam ser observadas.

Muitos sistemas coloidais interessantes podem ser obtidos utilizando “patchy” coloides [11, 12, 13], ou uma combinação de coloides e material biológico, como o DNA [14, 15]. Em todas essas situações, a formação de padrões de mesoescala, como tiras, labirintos e bolhas podem ser observados ao se ajustar diferentes parâmetros do sistema [5, 16]. Entretanto, a ordenação local das partículas é usualmente triangular [17]. Por

outro lado, quando o potencial de interação contém dois poços, outros tipos de estruturas cristalinas, e às vezes até quasicristalinas [10, 18], podem ser obtidas.

Embora a automontagem tenha sido utilizada na síntese e fabricação de novos materiais [19, 20, 21] de forma vasta e bem-sucedida, uma compreensão da influência de vários parâmetros torna-se cada vez mais necessária pois estruturas mais complexas passam por processos mais complicados e são bastantes sensíveis a pequenas alterações nos parâmetros. Este é o caso de sistemas coloidais bidimensionais e tridimensionais que interagem através de um potencial com dois ou mais fatores de escala. Exemplos interessantes de tal classe de potenciais são obtidos da combinação do potencial de esfera dura, poços de potencial e barreiras gaussianas de potencial [1, 8].

Compreender o comportamento coletivo das partículas coloidais torna-se uma tarefa muito importante e pode ajudar a explicar, por exemplo, como as células formam estruturas primorosamente organizadas, além de sugerir formas que permitem à matéria se organizar em estruturas úteis na escala nanométrica [2, 3, 22]. Tipicamente, a competição [3] surge com a presença de dois ou mais parâmetros físicos que favorecem a estados com diferentes periodicidades, simetrias ou estruturas. Devido à presença deste tipo de competição as fases estáveis podem mostrar modulações espaciais complexas [23].

Por outro lado, modelos ideais como suspensões coloidais mesoscópicas [9, 24] servem para estudar estruturas e transições de fase em diversas situações físicas no nível fundamental das dimensões das partículas [7, 25, 26]. Além disso, sistemas com um potencial incluindo escalas de comprimento competitivas podem apresentar várias fases interessantes incluindo quasicristais estáveis [27, 28], transições isoestruturais sólidas [29, 30, 31, 32], formação de clusters estáveis [33, 34] e fases de cordas (ou “strings”) incomuns [16, 19, 35].

Sistemas coloidais com interações competitivas em ambientes confinados também foram investigados nas últimas décadas [1, 8]. Como exemplos de confinamento podemos citar as armadilhas criadas por potenciais externos parabólicos. Este modelo de potencial é o modelo utilizado para pinças ópticas criarem armadilhas confinando partículas coloidais e para armadilhas termoforéticas em plasmas complexos [36, 37].

Liu et al [8] estudaram sistemas em uma armadilha parabólica com interações competitivas. O potencial de interação apresentava partes repulsivas e atrativas dependentes

da distância entre as partículas. Utilizando simulação por dinâmica molecular eles encontraram várias classes de estruturas, variando entre camadas radiais, subclusters e clusters vazados através da minimização de energia. Os resultados de Liu et al [8] mostraram que a estrutura final depende fortemente da interação entre as partículas e que aumentando o número de partículas uma variedade maior de padrões estruturais são possíveis.

Costa Campos et al [1] consideraram uma classe maior de potenciais competitivos que aqueles utilizados por Liu et al [8], ao admitir novas parametrizações. Explorando um espaço de parâmetros bidimensional e minimizando a energia do sistema eles encontraram uma nova variedade de clusters exóticos confinados. Esses clusters apresentaram uma variedade de características interessantes, como bordas franjadas, variação da estrutura interna entre compacta e perfurada, etc. Costa Campos et al [1] encontraram também sistemas com estrutura interna cristalina e borda desordenada.

Motivados por estes estudos em espaços bidimensionais, principalmente pelos resultados de Costa Campos et al [1], investigaremos neste trabalho sistemas tridimensionais de partículas coloidais interagindo através de um potencial atrativo-repulsivo-atrativo e confinadas por uma armadilha parabólica, ou seja, trataremos do mesmo cenário investigado por Costa Campos et al [1], exceto que o espaço considerado tem um grau de liberdade adicional. Como objetivos queremos obter estruturas que são extensões naturais daquelas obtidas por Costa Campos et al [1], verificar se surgem novas estruturas e os tipos de organização interna (redes de Bravais) que elas podem apresentar. Como resultados obtivemos configurações (estruturas) estáveis que apresentam organização interna nas redes cúbica de corpo centrado e tetragonal de corpo centrado, por outro lado, as estruturas apresentaram formas esperadas como clusters com franjas ou com buracos. Além disso, novas estruturas com túneis, bordas, núcleos compactos e perfurados, e até mesmo estruturas que se organizam em cordas de partículas encadeadas foram obtidas.

Esta dissertação está organizada como segue. No Cap. 2, faremos uma breve introdução sobre a simulação por dinâmica molecular. Os principais tipos de potenciais intermoleculares e confinamentos que são utilizados em modelos de dinâmica molecular também são brevemente discutidos. No final do capítulo falamos brevemente da dinâmica de partículas dissipativas, a qual considera forças dissipativas que servem para simular efeitos hidrodinâmicos no sistema.

Nos Caps. 3 e 4 será feita uma revisão do artigo de Costa Campos et al [1]. O Cap. 3 abordará o modelo teórico utilizado para obter configurações de equilíbrio, o qual envolve a dinâmica de Langevin, o potencial intermolecular e o método de resfriamento simulado ou “simulated annealing”. Os parâmetros utilizados para caracterizar os sistemas no caso bidimensional também serão tratados no Cap. 3. O Cap. 4 tratará dos resultados obtidos por Costa Campos et al [1] para este modelo, quando ele é investigado num espaço bidimensional, e da caracterização das estruturas que surgem da automontagem, ou seja, o capítulo tratará das propriedades microscópicas e macroscópicas dos sistemas e de como elas são afetadas quando se variam os valores dos parâmetros livres no potencial de interação.

No Cap. 5 discutiremos os resultados obtidos em nossa investigação. Trataremos inicialmente dos parâmetros utilizados para fazer a caracterização dos sistemas tridimensionais que surgem da automontagem dos coloides devido ao potencial de interação utilizado na dinâmica de Langevin. Em seguida serão discutidas as propriedades microscópicas e macroscópicas das estruturas resultantes das simulações com o objetivo de compreender o processo de automontagem em função dos parâmetros livres no potencial de interação, além de realizar algumas correspondências com os resultados do Cap. 4. No final do Cap. 5 trataremos também da formação de subclusters nas estruturas e de como o número desses subclusters são afetados pelos parâmetros  $R$  e  $\alpha$  do potencial. Finalmente, as conclusões da investigação realizada através deste trabalho e as perspectivas serão apresentadas no Cap. 6.

## Capítulo 2

# Simulação por Dinâmica Molecular

Uma compreensão mais profunda dos fenômenos na escala microscópica pode levar a campos de aplicação completamente novos. Como uma ferramenta para análise microscópica, os métodos de simulação, como a dinâmica molecular e o método de Monte Carlo, desempenham um papel extremamente importante em numerosos campos da ciência, como física, química, etc. A importância destes métodos está nas aplicações à sistemas complexos [4, 38], tais como nanotubos de carbono [39, 40, 41, 42], líquidos poliméricos [43, 44, 45, 46, 47] e sistemas de DNA e/ou proteína [48, 49, 50, 51, 52].

Neste capítulo faremos uma abordagem da simulação por dinâmica molecular [9, 53, 54]. Em seguida discutiremos os passos que devem ser tomados com o intuito de construir um modelo para estudar um determinado tipo de problema envolvendo, por exemplo, esferas duras ou esferas macias pelo uso de potenciais intermoleculares [4], como o potencial de esfera dura [55, 56], o poço potencial [57, 58, 59] e o potencial de Lennard-Jones [25, 26, 60]. Como veremos a escolha do tipo de potencial determina o tipo de problema que será tratado na simulação. Finalizaremos o capítulo discutindo rapidamente alguns tipos de confinamentos [25] e a dinâmica de partículas dissipativas. Nossa discussão sobre estes temas é necessariamente uma revisão. Outros aspectos das técnicas de dinâmica molecular podem ser encontrados nas Refs. [9, 53, 54, 61].

## 2.1 Modelos para Simulações Moleculares

A simulação por dinâmica molecular é uma poderosa técnica de simulação utilizada para resolver problemas de muitos corpos em contextos relevantes como o estudo da matéria no nível atômico. Uma vez que não há uma abordagem alternativa capaz de lidar com essa ampla gama de problemas no nível necessário de detalhes, os métodos de dinâmica molecular provaram-se indispensáveis.

Uma simulação de computador é valiosa porque pode ser aplicada a um modelo definido com precisão para o material de interesse. O modelo pode ser dividido em duas partes: uma parte que trata das interações entre as moléculas que compõem o sistema e uma que trata das interações das moléculas com a fronteira do sistema. Note-se a dissociação implícita por este esquema, presume-se que as interações intermoleculares são independentes das interações com os limites do sistema.

O modelo para interações moleculares, geralmente, é representado por uma lei de força intermolecular ou, equivalentemente, por uma função de energia potencial intermolecular [9, 53, 54, 62]. Esta função de potencial implicitamente descreve a forma geométrica das moléculas individuais ou, mais precisamente, suas densidades eletrônicas. Assim quando especificamos o potencial de interação, estabelecemos a simetria das moléculas, se elas são rígidas ou macias, quantos sítios de interação ocupa cada molécula, e assim por diante. Uma caracterização detalhada do potencial intermolecular deve ser dada analiticamente ou numericamente; em tal caso, uma forma quantitativa para o potencial define um modelo molecular e assim, a sua forma deve ser escolhida antes que qualquer simulação seja realizada.

Neste trabalho consideraremos partículas com simetria esférica. Para um sistema com  $N$  partículas o potencial é representado por  $U(\mathbf{r}^N)$ . A notação  $\mathbf{r}^N$  representa o conjunto de vetores que localizam os centros de massa das partículas,  $\mathbf{r}^N = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n\}$ . Quando estabelecemos valores para o conjunto  $\mathbf{r}^N$ , definimos a “configuração” do sistema. Propriedades macroscópicas que são médias sobre o conjunto  $\mathbf{r}^N$  são chamadas propriedades “configuracionais”.

Em geral, a energia total do sistema é tomada como a soma resultante das interações dos pares isolados e tem a forma

$$U(\mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \sum_{i < j} u(r_{ij}), \quad (2.1)$$

em que  $u(r_{ij})$  é a energia potencial de pares cuja forma é conhecida e  $r_{ij}$  é a distância entre as partículas  $i$  e  $j$ . A forma (2.1) negligencia as interações simultâneas entre muitos corpos que, se incluída, deve crescer drasticamente o tempo requerido para a simulação.

Na ausência de forças dissipativas, as forças intermoleculares são conservativas. Assim a força sobre a partículas  $i$  pode ser obtida realizando o seguinte cálculo:

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (2.2)$$

em que o símbolo  $\partial/\partial \mathbf{r}_i$  representa a derivada parcial calculada em relação a posição  $\mathbf{r}_i$ .

A segunda parte do modelo simulado engloba condições de contorno, que descrevem como as partículas interagem com o meio externo. Características das condições de contorno são em grande parte ditadas pela situação física a ser simulada. Contudo, uma certa liberdade sempre existe na forma como as condições de contorno podem ser realizadas. Por exemplo, se um fluido é o objeto de estudo, uma das condições pode ser evitar contornos rígidos, pois eles fixam o comportamento do fluido em sistemas pequenos. Se regiões não uniformes tais como interfaces fluido-fluido ou fluido-sólido são simuladas então condições de contorno que modelem estas situações se fazem necessárias. Em qualquer caso, a definição das condições de fronteira completa a definição do modelo de sistema a ser simulado.

## 2.2 Dinâmica Molecular

A simulação por dinâmica molecular é a realização moderna de uma ideia antiga na ciência: o comportamento de um sistema pode ser calculado, se temos, para as suas partes, um conjunto de condições iniciais além das forças de interação que governam a dinâmica interna. Desde a época de Newton até os dias atuais, esta interpretação mecânica determinística da natureza tem dominado a ciência.

Um sistema é constituído por um número de partes semelhantes ou distintas e

as condições das partes identificam o seu “estado”. O estado de um sistema pode ser controlado por meio das forças ou, equivalentemente, das interações que atuam sobre ele. As interações, por sua vez, dependem da natureza dos constituintes do sistema e são limitadas pelo tipo de fronteira que separa o sistema de seus arredores. Vale observar que vários tipos de fronteiras e interações são possíveis.

Para analisar e descrever o comportamento do sistema, precisamos de formas qualitativas representadas por “observáveis” que atribuam valores numéricos para o estado ou para funções de estado. Por exemplo, considere um sistema composto de  $10^{24}$  moléculas de gás. Seu estado é especificado pela posição e momento de cada molécula e o estado dá origem a observáveis tais como temperatura e pressão. Podemos modificar o estado das moléculas, por exemplo, exercendo uma força nas paredes do sistema que envolvem o gás.

O método de dinâmica molecular abrange duas formas gerais: uma para sistemas em equilíbrio e uma para sistemas fora do equilíbrio. Como planejado por Alder e Wainwright no final de 1950 [53, 54], o equilíbrio da dinâmica molecular é normalmente aplicado em um sistema isolado que tem um número  $N$  de moléculas em uma região de interesse como, por exemplo, um volume  $V$ . Como o sistema é isolado, a energia total  $E$  também é constante. Assim, as variáveis  $N$ ,  $V$  e  $E$  determinam o estado termodinâmico.

Na dinâmica molecular as posições  $\mathbf{r}^N$  são obtidas da solução da equação de movimento como, por exemplo, das equações de Newton:

$$\mathbf{F}_i(t) = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = -\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (2.3)$$

em que  $\mathbf{F}_i$  é a força sobre a partícula  $i$  causada pelas outras  $N - 1$  partículas, os pontos sobre  $\mathbf{r}_i$  indicam a derivada de segunda ordem no tempo, e  $m_i$  é a massa da partícula  $i$ . Na equação (2.3) usamos a equação (2.2), que relaciona a força com a energia potencial intermolecular, isto é, para um sistema conservativo. Integrando (2.3) uma vez obtemos os momentos das partículas, integrando uma segunda vez produzimos as suas posições.

Em suma, a modelagem dinâmica se divide em duas tarefas: desenvolvimento de um modelo e uso do modelo em uma simulação. A primeira tarefa, o desenvolvimento do modelo, inclui a escolha do potencial de interação e o tipo de dinâmica que rege o movimento das partículas da qual se deriva as equações adequadas de movimento.

A segunda tarefa, a simulação, dividi-se ainda em duas fases: resolver as equações de movimento para gerar as trajetórias moleculares e então analisar estas trajetórias para obter as propriedades estatísticas e dinâmicas.

## 2.3 Modelos de Potencial Intermolecular

Como primeiro passo, antes de desenvolver uma simulação, devemos escolher uma forma funcional para o potencial intermolecular  $U$  [9, 53, 63]. Quase sempre, o potencial pode ser expressado por um somatório, como na equação (2.1), onde presume-se que a energia de interação entre  $N$  partículas é a soma das contribuições dos pares de partículas.

Algoritmos de dinâmica molecular dividem-se em duas grandes classes: uma classe que trata de corpos macios (ou frágeis), cujas forças intermoleculares são funções contínuas da distância entre as partículas, e uma que trata de corpos rígidos (ou duros) onde as forças são descontínuas [7, 9, 63].

Para corpos rígidos a descontinuidade na força estende o potencial intermolecular. Em particular, esferas rígidas de diâmetro  $\sigma$  interagem através do potencial repulsivo de curto alcance,  $u(r)$ , dado por

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma, \\ 0 & r > \sigma. \end{cases} \quad (2.4)$$

Seu gráfico é mostrado na Fig. 2.1. Assim, esferas rígidas exercem forças umas sobre as outras quando elas colidem. Entre colisões as esferas viajam ao longo de linhas retas em velocidades constantes, e assim, em vez de trajetórias de computação, o algoritmo de simulação calcula os tempos das colisões. O cálculo é puramente algébrico pois colisões são tomadas como sendo perfeitamente elásticas: durante uma colisão nenhuma energia cinética é transferida nem ocorre deformação nas esferas ou mudança em seu estado interno. Portanto, as colisões não perturbam a conservação do momento linear nem a conservação da energia total e estes dois princípios permitem a determinação dos tempos de colisões.

Podemos modificar o potencial de esfera rígida para simular esferas que interagem por um potencial em forma de poço quadrado, da seguinte forma:

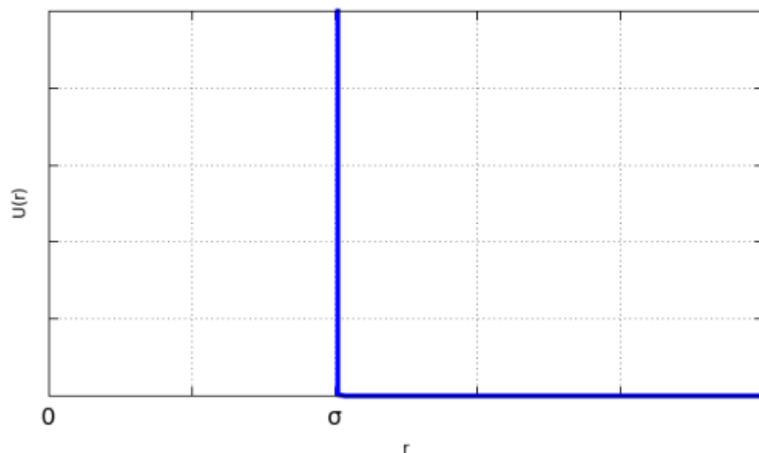


Figura 2.1: Gráfico do potencial de esferas rígidas. O potencial de esferas rígidas é um potencial repulsivo de curto alcance.

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma, \\ -\epsilon & \sigma < r < \lambda\sigma, \\ 0 & r \geq \lambda\sigma, \end{cases} \quad (2.5)$$

em que  $\sigma$  é o diâmetro de esfera rígida,  $\lambda$  é um fator constante e  $\epsilon$  é a profundidade do poço (ver Fig. 2.2). As constantes  $\epsilon$  e  $\sigma$  fixam as unidades naturais de energia e comprimento, respectivamente. O poço potencial neste caso é formado por uma repulsão de curto alcance e uma atração de médio ou longo alcance a depender do parâmetro  $\lambda$ . Além disso, o potencial também pode ser obtido utilizando um potencial repulsivo de longo alcance e um potencial atrativo de curto alcance.

As interações entre as partículas coloidais são caracterizadas por energias na faixa de algumas dezenas de  $k_B T$ , em que  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Uma vez que as dimensões dos coloides estão na faixa de microns as interações entre eles são comparáveis com as interações entre moléculas de alguns décimos de nanômetro e a densidade de interação resultante é extremamente baixa: cristais coloidais têm módulos de cisalhamento que são  $10^{12}$  vezes menor do que aqueles para os sistemas atômicos. Tais características, que dão origem ao termo matéria macia ou frágil, deixam coloides extremamente suscetíveis até a campos externos bem fracos.

Para exemplificar, vamos abordar a simulação de substâncias modeladas como esferas macias, substâncias para as quais o melhor modelo de potencial é o potencial

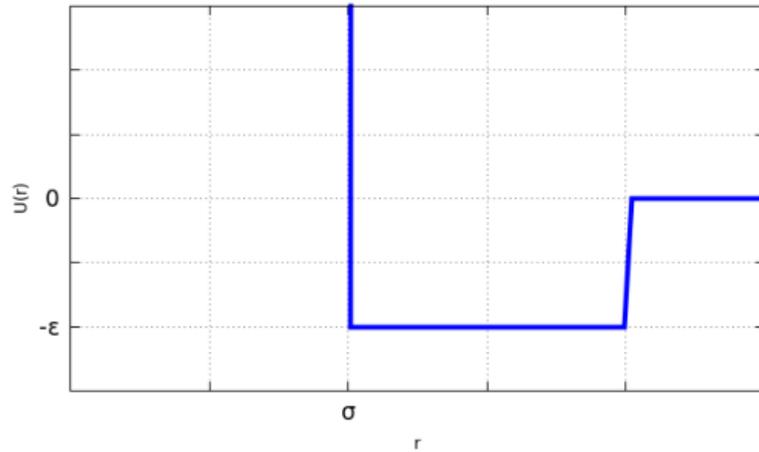


Figura 2.2: Gráfico do potencial em forma de poço quadrado. O poço potencial neste caso é formado por uma repulsão de curto alcance e uma atração de médio ou longo alcance, tal alcance depende do ajuste do parâmetro  $\lambda$  no potencial.

Lennard-Jones. Esse modelo foi proposto por Lennard-Jones, em 1924, para modelar o argônio líquido. Comumente este modelo também é usado para simular o comportamento de gases nobres a baixas densidades [26], ou, de fato, as interações de van der Waals.

Descreveremos o modelo de Lennard-Jones e como ele é, muitas vezes, modificado para uso em dinâmica molecular. Embora a geração de trajetórias seja discutida aqui em termos do modelo de Lennard-Jones, ela geralmente se aplica a qualquer potencial contínuo atuando entre objetos esféricos.

O potencial de Lennard-Jones entre pares de esferas macias é dado por

$$u(r) = k\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right], \quad (2.6)$$

em que

$$k = \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m}\right)^{m/(n-m)}. \quad (2.7)$$

onde  $n$  e  $m$  são constantes inteiras.

Ao contrário do potencial de esfera rígida, o modelo de Lennard-Jones considera partes de curto e de longo alcance, que geram forças repulsivas e atrativas, para evitar a sobreposição (princípio de exclusão de Pauli) e a dispersão das partículas (forças de

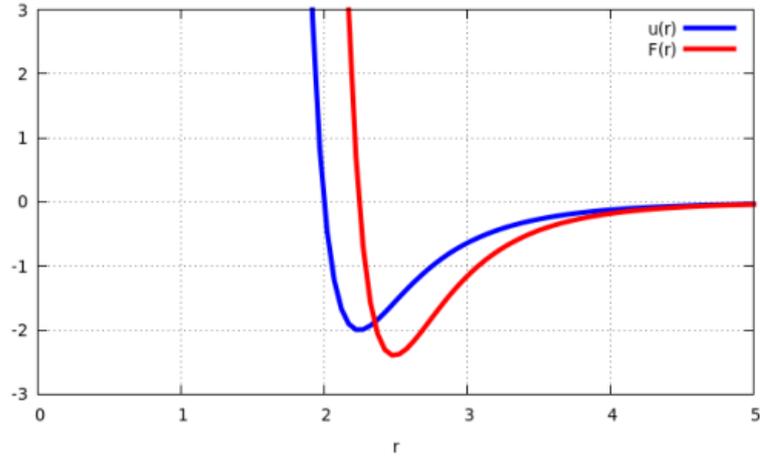


Figura 2.3: Potencial e força de Lennard-Jones para  $\epsilon = \sigma = 2$ .

London ou van der Waals). Forças repulsivas de curto alcance impedem que a substância colapse em si mesma, ao mesmo tempo atração de longo alcance impede a desintegração da substância. Estas forças tem alcance e comprimento determinados pelos valores atribuídos aos inteiros  $n$  e  $m$  ( $n > m$ ). Para  $m$  a escolha mais frequente é  $m = 6$ , principalmente porque o termo líder na teoria de London para a dispersão de partículas varia com  $1/r^6$ . E define-se  $n = 2m = 12$ , que tem mérito lógico mas sem qualquer justificação física particular. Este é chamado o modelo de Lennard-Jones (12,6) e define o potencial

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.8)$$

em que  $\sigma$  é o diâmetro da partícula,  $r$  é a distância entre os centros das partículas e  $\epsilon$  é a energia no mínimo em  $u(r)$ , (ver Fig. 2.3). O primeiro termo descreve a repulsão e o segundo termo descreve a atração entre as partículas.

Como as forças intermoleculares são necessariamente conservativas, a força que resulta do potencial (2.8) é dada por

$$\mathbf{F}(r) = -\nabla u(r) \hat{\mathbf{r}} = -\frac{du(r)}{dr} \hat{\mathbf{r}} = 24 \frac{\epsilon}{\sigma} \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{13} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^7 \right] \hat{\mathbf{r}}. \quad (2.9)$$

Depois de ter escolhido o potencial do modelo, devemos formular as equações de movimento. Para sistemas isolados, as equações de movimento são simplesmente obtidas a partir da segunda lei de Newton, expressada pela equação 2.3, e completam a definição

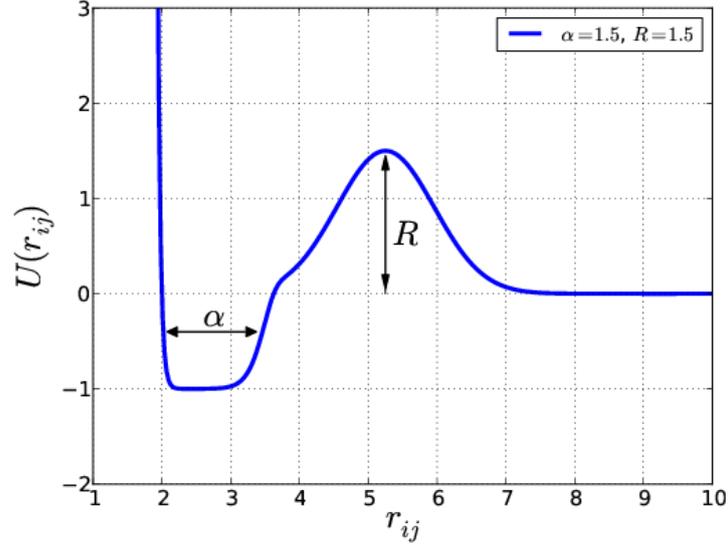


Figura 2.4: Gráfico do potencial de interação dado pela equação 2.10 para a situação particular  $\alpha = 1.5$  e  $R = 1.5$ , com  $m = 50$ ,  $n = 10$ ,  $\sigma = 2$  e  $\varepsilon = 1$ . Cortesia de Costa Campos et al [1].

do modelo.

Para finalizar esta seção falaremos brevemente do modelo de potencial utilizado neste trabalho. O potencial de interação é uma combinação de dois potenciais, uma aproximação de um poço quadrado e uma barreira de potencial em forma de gaussiana. A aproximação do poço quadrado é uma combinação de um potencial repulsivo de esfera macia com um potencial atrativo que completa o poço de potencial. Desta forma, a medida que a distância das partículas aumenta, a interação entre as mesmas passa de repulsiva para atrativa e novamente repulsiva. O potencial de interação é dado por

$$U(r) = \varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^m - e^{-\left( \frac{r-\sigma}{\alpha} \right)^n} + R e^{-\left( \frac{r-\beta}{\sigma/2} \right)^2} \right] \quad (2.10)$$

em que  $r$  é a distância entre as partículas,  $\sigma$  é o diâmetro da partícula e fixa a unidade de comprimento, e  $\varepsilon$  dá a profundidade do poço e fixa a unidade de energia. Os expoentes  $m$  e  $n$  definem o grau de declividade das margens esquerda e direita do poço de potencial, respectivamente. Encontramos um poço perfeitamente quadrado no limite  $m, n \rightarrow \infty$  com  $R = 0$  e  $\varepsilon > 0$ . O parâmetro  $\beta = 1.5(\sigma + \alpha)$  define o deslocamento da barreira gaussiana ao longo da direção radial e evita a sobreposição com o segundo termo do potencial. Finalmente,  $R$  ajusta a altura da barreira gaussiana e  $\alpha$ , a largura do poço potencial.

Na figura 2.4 mostramos uma representação do potencial de interação dado pela equação 2.10 para a situação particular  $\alpha = 1.5$  e  $R = 1.5$ , com  $m = 50$ ,  $n = 10$ ,  $\sigma = 2$  e  $\varepsilon = 1$ .

## 2.4 Sistemas Isolados por Confinamento

A seguir, descreveremos os principais tipos de potenciais externos utilizados para controlar ou confinar as dispersões coloidais [25]. Estes potenciais geralmente podem ser divididos em duas categorias: aqueles que atuam em partículas individuais e, portanto, são determinados por um potencial dependente da posição (como campos de gravidade, campos elétricos dc, gradientes térmicos), e aqueles que afetam as interações entre partículas (como campo elétrico ac e campos magnéticos).

Na representação mais simples, o confinamento é tratado como paredes rígidas com campo nulo no interior do recipiente. Frequentemente, quando as dimensões do recipiente são muito maiores do que o tamanho da partícula, os efeitos de fronteira podem ser negligenciados. Sistemas confinados nos permitem obter faixas de transição suaves em alguns regimes. Vários tipos de confinamento dependem da natureza da fronteira e das partículas, e podem ser realizados através da imposição de potencial externo e barreiras potenciais. Abaixo nos concentramos em dois tipos genéricos de confinamento: o primeiro tipo é o confinamento entre paredes rígidas para dispersões coloidais típicas, que simplesmente envolve restrições geométricas e não contém nenhuma escala de energia. Neste caso,  $V_{ext}(z)$  é dada por

$$V_{ext}(z) = \begin{cases} 0 & \text{se } -L/2 \leq z \leq L/2 \\ \infty & \text{outro caso} \end{cases} \quad (2.11)$$

em que  $z$  é a distância a origem do sistema. As paredes confinantes estão localizados em  $z = \pm L/2$  e  $L$  é a largura efetiva de separação.

O segundo tipo é o confinamento parabólico centrado na origem (que também é típico para plasmas complexos), definido pela equação

$$V_{ext}(r) = \frac{1}{2}\alpha r^2, \quad (2.12)$$

em que  $r$  denota a distância radial. A magnitude do confinamento  $\alpha$  pode normalmente ser controlado nos experimentos.

## 2.5 Dinâmica de Partículas Dissipativas

Embora este trabalho centre-se na técnica de simulação molecular a qual produziria as propriedades de equilíbrio exatas de um modelo molecular em estudo, se tivéssemos poder de computação infinita à nossa disposição, trataremos a seguir da técnica conhecida como dinâmica de partículas dissipativas que tem algumas diferenças, pois ela é, por construção, um esquema de granulação grossa aproximada. Tal modelo é utilizado quando precisamos estudar o comportamento de um sistema que contém muitas moléculas em um tempo muito longo. Por exemplo, suspensões coloidais são dispersões mesoscópicas ( $10\text{ nm} - 1\text{ }\mu\text{m}$ ) de partículas sólidas. Essas mesmas partículas consistem de milhões, ou até bilhões, de átomos. Além disso, o número de moléculas solventes por partícula coloidal pode ser comparável ou até mesmo superior. Claramente, uma simulação de dinâmica molecular que segue o comportamento de vários milhares de coloides, durante um intervalo de tempo relevante experimentalmente (milissegundos de segundos), seria proibitivamente dispendiosa. É por isso que suspensões coloidais são sempre modeladas utilizando um modelo de granulação grossa.

O modelo mais simples de granulação grossa para suspensões coloidais é o fluido de esferas rígidas. Este modelo pode ser usado para aproximar as propriedades estáticas em dispersões de coloides esféricos e descarregados, com interações de dispersão insignificantes. No entanto, se alguém está interessado na dinâmica coloidal, o solvente não pode ser ignorado. Partículas coloidais sofrem muitas colisões com o solvente e essas colisões são responsáveis pelo movimento browniano dos coloides.

Em contraste, numa simulação de dinâmica molecular de esferas rígidas, o movimento das esferas entre as colisões é puramente balístico. Isto mostra que, a fim de modelar a dinâmica coloidal, precisamos representar o efeito do solvente sobre o movimento coloidal. No entanto, sabemos que o movimento browniano de coloides descarregados não depende dos detalhes atômicos do solvente. As únicas propriedades do meio que são importantes são temperatura, densidade e viscosidade. Isto sugere que um modelo total-

mente atômico não é necessário para estudar o movimento coloidal. O que precisamos é de um modelo mais simples de solvente que tem as seguintes características: exiba um comportamento hidrodinâmico, tenha flutuações térmicas que conduzam ao movimento browniano e tenha uma forma simples para a realização de uma simulação.

Na abordagem da dinâmica de partículas dissipativas, as forças devido às moléculas individuais do solvente são agrupadas para produzir atrito eficaz e uma força flutuante por causa do movimento dos elementos no fluido. Embora esta abordagem não forneça uma descrição atomística correta do movimento molecular, ela tem a vantagem de reproduzir o comportamento hidrodinâmico em escalas de comprimento e de tempo. O algoritmo básico desta técnica é muito semelhante ao da dinâmica molecular a diferença é que, em adição à força conservadora que atua entre as partículas, a força total sobre uma partícula agora também contém uma força de dissipação e uma força aleatória.

Deve-se ressaltar, no entanto, que o método de dinâmica de partículas dissipativas não é único. Esquemas alternativos para alcançar o mesmo objetivo têm sido propostos na literatura. Além disso este método apresenta fortes semelhanças com a dinâmica molecular. Mais informações sobre esta técnica podem ser obtidas na Ref. [53].

## Capítulo 3

# Modelo Teórico e Parâmetros de Caracterização

Neste capítulo nós iniciaremos uma revisão do artigo de Costa Campos et al [1]. Esta revisão tem o propósito de servir de base para o melhor entendimento dos sistemas que investigaremos nesta dissertação.

Como primeiro passo na definição do modelo teórico falaremos da dinâmica de Langevin e da equação de movimento que se obtém dela. Em seguida abordaremos o modelo de potencial que rege a interação entre as partículas. As escalas de comprimento deste potencial estão relacionadas a uma combinação de interações repulsiva-atrativa-repulsiva. Em seguida definiremos o potencial de confinamento. Por fim, para completar o modelo teórico, trataremos do método de resfriamento simulado e da equação que gera as posições das partículas.

Uma vez obtida as configurações estáveis o passo seguinte é a caracterização das estruturas do ponto de vista microscópico e macroscópico. Isto é feito a partir de parâmetros de caracterização e discutido no final deste capítulo. Mais informações sobre o modelo teórico e os parâmetros de caracterização podem ser encontradas nas Refs. [1, 17].

### 3.1 Dinâmica de Langevin

Na física, a dinâmica de Langevin é uma abordagem que modela matematicamente a dinâmica de sistemas moleculares. Ela é caracterizada pela utilização de modelos simplificados nos quais os graus de liberdade são omitidos pela utilização de equações diferenciais estocásticas.

Um sistemas molecular real geralmente sofre os efeitos de colisões, atritos, entre outras perturbações, em seus constituintes. A dinâmica de Langevin amplia a dinâmica molecular levando em consideração estes efeitos. Além disso, ela permite controlar a temperatura, como um termostato, aproximando, assim, de um ensemble canônico.

A dinâmica de Langevin simula o aspecto viscoso de um solvente. Especificamente o modelo não leva em conta a blindagem eletrostática e os efeitos hidrofóbicos. Também deve ser notado que, para solventes densos, as interações hidrodinâmicas não são relevantes.

Para um sistema de  $N$  partículas de massa  $m$ , com coordenadas  $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t)$  que constitui uma variável aleatória dependente do tempo, a equação de Langevin é dada por

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -\nabla U(r) - \gamma m\dot{\mathbf{r}} + \mathbf{g}(t)\sqrt{2m\gamma k_B T}, \quad (3.1)$$

em que  $U(r)$  é o potencial que rege a interação entre partículas,  $\nabla$  é o operador gradiente de modo que  $-\nabla U(r)$  é a força calculada do potencial de interação, o ponto é usado para denotar a derivada temporal, de modo que  $\dot{\mathbf{r}}$  é a velocidade e  $\ddot{\mathbf{r}}$  é a aceleração,  $T$  é a temperatura,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $\mathbf{g}(t)$  é um vetor com direção aleatória e módulo obedecendo uma distribuição normal padrão. O termo  $\gamma m\dot{\mathbf{r}}$  está relacionado com a adição de atrito ao meio e o termo  $\mathbf{g}(t)\sqrt{2m\gamma k_B T}$  corresponde à forças aleatórias por causa da influência do meio no movimento das partículas.

Se o objetivo principal é controlar a temperatura, devemos usar um pequeno amortecimento constante  $\gamma$ . Aumentando  $\gamma$  passaremos do regime inercial para o difusivo (Browniano). A dinâmica de Langevin no limite não-inercial ( $\ddot{\mathbf{r}} = 0$ ) é comumente descrita como dinâmica browniana. Por outro lado, a dinâmica browniana pode ser considerada como dinâmica de Langevin superamortecida, ou seja, a dinâmica de Langevin onde

não ocorre aceleração média. Maiores detalhes sobre a dinâmica de Langevin podem ser encontrados nas Refs. [3, 49, 64, 65].

## 3.2 Modelo de Potencial Intermolecular

Considere um sistema formado por  $N$  coloides monodispersos confinados por um potencial parabólico isotrópico. O potencial de interação é dado por

$$U(r_{ij}) = U_{HC}(r_{ij}) + U_{PW}(r_{ij}) + U_G(r_{ij}), \quad (3.2)$$

em que  $r_{ij}$  é a distância entre os centros dos coloides  $i$  e  $j$ ,  $U_{HC}(r_{ij})$  é um potencial repulsivo de curto alcance,  $U_{PW}(r_{ij})$  é um potencial atrativo de médio alcance e  $U_G(r_{ij})$  é um potencial repulsivo que atua em longas distâncias. Estes potenciais são dados por:

$$U_{HC}(r_{ij}) = \varepsilon \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^m, \quad (3.3)$$

$$U_{PW}(r_{ij}) = -\varepsilon \exp \left[ - \left( \frac{r_{ij} - \sigma}{\alpha} \right)^n \right], \quad (3.4)$$

$$U_G(r_{ij}) = R\varepsilon \exp \left[ - \left( \frac{r_{ij} - \beta}{0.5\sigma} \right)^2 \right], \quad (3.5)$$

em que  $\sigma$  define o diâmetro do coloide,  $\varepsilon$  define a profundidade do poço de potencial e nos dá a unidade de energia. Os expoentes  $m$  e  $n$  definem o grau de declividade das laterais esquerda e direita do poço de potencial, respectivamente,  $\alpha$  é o ponto de inflexão do termo  $U_{PW}$  e define a largura do poço de potencial, enquanto  $R$  e  $\beta$  são parâmetros usados, respectivamente, para ajustar a altura e o deslocamento, ao longo da direção radial, da barreira gaussiana  $U_G$ . Neste caso definimos  $\beta = 1.5(\sigma + \alpha)$  para evitar a superposição entre os termos  $U_{PW}$  e  $U_G$ . Encontramos um poço quadrado no limite  $m, n \rightarrow \infty$ . Na figura 3.1 mostramos algumas representações do potencial de interação dado pela equação 2.10, com  $m = 50$ ,  $n = 10$ ,  $\sigma = 2$  e  $\varepsilon = 1$ , para:  $\alpha = 4.5$  e  $R = 1.5$ ,  $\alpha = 1.5$  e  $R = 1.5$ , e  $\alpha = 1.5$  e  $R = 4.5$ .

O potencial externo de confinamento é dado pelo termo parabólico:

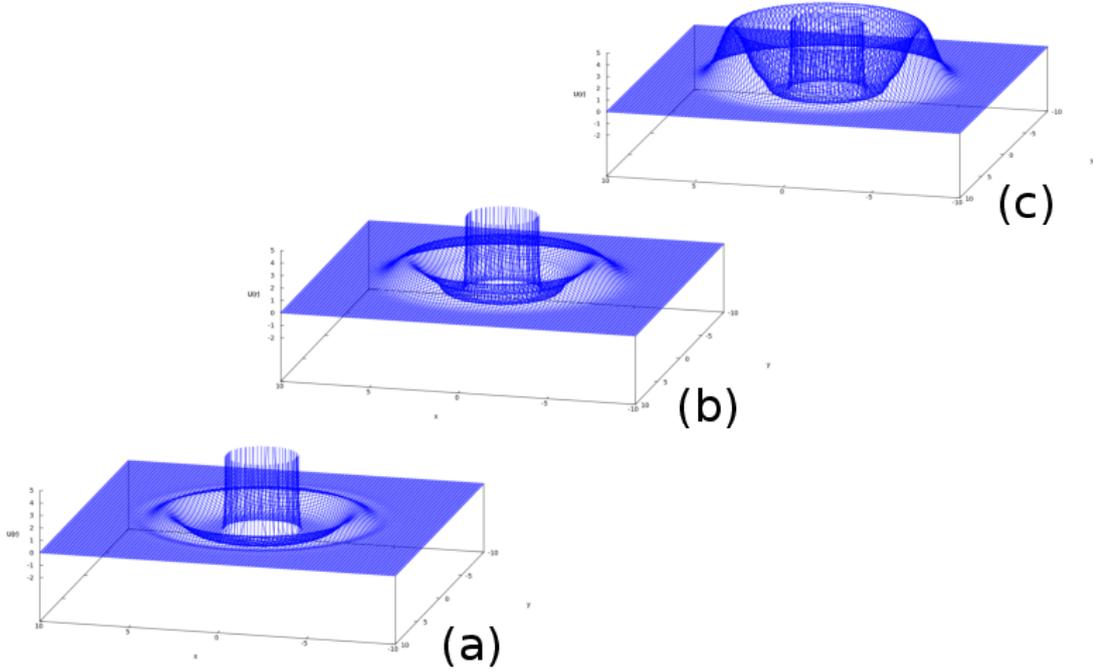


Figura 3.1: Gráficos do potencial dado pela eq. 3.2, com  $m = 50$ ,  $n = 10$ ,  $\sigma = 2$  e  $\varepsilon = 1$ , para: (a)  $\alpha = 4.5$  e  $R = 1.5$ , (b)  $\alpha = 1.5$  e  $R = 1.5$ , e (c)  $\alpha = 1.5$  e  $R = 4.5$ .

$$V(r) = \varepsilon \kappa r^2, \quad (3.6)$$

onde  $\kappa$  é usado para ajustar a sua declividade e  $r$  é a distância da partícula à origem do sistema.

Finalmente, a energia total do sistema é dada por

$$U(\mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N V(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^N U(r_{ij}). \quad (3.7)$$

### 3.3 Método de Resfriamento Simulado

Para buscar as configurações de equilíbrio dos sistemas Costa Campos et al [1] utilizaram o método conhecido como resfriamento simulado ou simulated annealing. Ele pode ser resumido da seguinte forma: inicialmente, para um certo conjunto de parâmetros, os coloides são colocadas em posições aleatórias, sem sobreposição, e o solvente é posto a uma temperatura  $T_i$ . O solvente é então resfriado lentamente até uma temperatura  $T_f$ , a

uma taxa constante.

A evolução temporal do sistema a uma temperatura  $T$  foi modelada pela equação de Langevin superamortecida. Integrando a equação 3.1 através do método de Euler [66], extrai-se o seguinte algoritmo

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{F}_i(t)\Delta t + \mathbf{g}\sqrt{2k_B T \Delta t}, \quad (3.8)$$

em que  $\mathbf{F}_i(t) = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}^N)$  é a força aplicada à partícula  $i$ ,  $\Delta t$  é o passo de tempo e  $\vec{g}$  é um vetor com direção aleatória, cujo módulo obedece uma distribuição normal padrão. O coeficiente de atrito é escolhido como  $\gamma = 1$ . Conseqüentemente, a escala de tempo é  $t_0 = \gamma\sigma^2/\varepsilon$ .

Um passo importante, antes de fazer as simulações, é encontrar a variação de tempo  $\Delta t$  para uma boa convergência do algoritmo e a taxa de variação da temperatura,  $dT/dt$ , mais adequada para realizar o processo de resfriamento.

### 3.4 Parâmetros de Caracterização

Um dos passos mais importantes é o de qualificar os resultados obtidos das simulações. Uma boa prática é definir parâmetros que identifiquem as propriedades de tal modo que seja possível diferenciar cada situação. Assim o principal objetivo desta seção é definir alguns parâmetros, os quais foram utilizados por Costa Campos et al [1], para classificar as estruturas obtidas do ponto de vista microscópico (ou local) e do ponto de vista macroscópico (ou global). Vale ressaltar que os parâmetros que serão definidos a seguir são ótimos para o estudo do modelo apresentado no caso bidimensional. No caso tridimensional, o uso de tais parâmetros requer algumas considerações, por exemplo, por causa do grande número de defeitos nas redes deve-se ter cuidado na forma como são selecionados os vizinhos de uma partícula para o cálculo do parâmetro de simetria, o qual será definido a seguir.

As propriedades microscópicas das estruturas é feita através do parâmetro de simetria. Para uma partícula  $i$  o parâmetro de simetria é definido por:

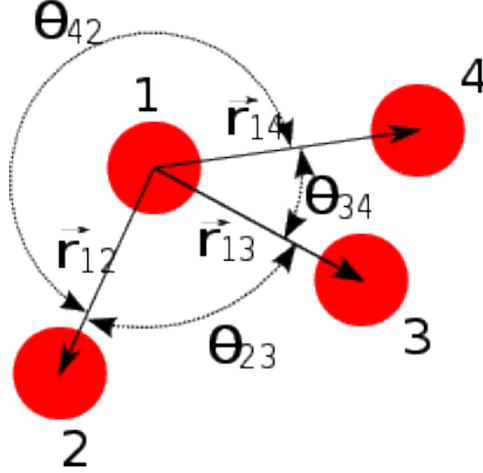


Figura 3.2: Representação esquemática de um cluster hipotético formado por quatro partículas, as quais são representadas por círculos e indexadas com números de 1 a 4. O ângulo  $\theta_{kl}^1$  representa o menor ângulo formado pelos vetores  $\vec{r}_{1k}$  e  $\vec{r}_{1l}$ , em que  $k, l = 2, 3$  e 4 com  $k \neq l$ . Somente  $\theta_{23}^1$  e  $\theta_{34}^1$  são usados para calcular o parâmetro  $\xi_1$ , pois as partículas 2 e 4 não são vizinhas entre si. Cortesia de Costa Campos et al [1].

$$\xi_i = \frac{1}{N_i} \sum_{\{k,l\}} \sin \theta_{kl}^i, \quad (3.9)$$

em que  $N_i$  é o número de primeiros vizinhos da partícula  $i$ , o símbolo  $\{k, l\}$  subscrito no somatório significa que a soma é desenvolvida somente considerando os primeiros vizinhos de  $i$ , que também são vizinhos entre si, e  $\theta_{kl}^i$  são os menores ângulos formados pelos vetores de ligação  $\vec{r}_{ik}$  e  $\vec{r}_{il}$ . No exemplo da figura 3.2, o parâmetro de simetria  $\xi_1$  da partícula 1 é dado por  $\xi_1 = (\sin \theta_{23}^1 + \sin \theta_{34}^1)/2$ .

A razão de se usar, nesta definição, o seno do ângulo de ligação ao invés do ângulo em si é para melhor distinguir, por exemplo, uma rede perfeitamente triangular de uma rede losangular. Em ambos os casos, cada partícula tem 6 vizinhos, formando 6 ligações. Então  $\frac{1}{N_i} \sum_{\{k,l\}} \theta_{kl}^i = 360^\circ/6 = 60^\circ$  resulta independentemente da simetria. Entretanto, em geral, uma rede losangular apresenta dois ângulos diferentes,  $\beta$  e  $\gamma$ , que aparecem quatro e duas vezes, respectivamente. Conseqüentemente, para uma rede losangular com, por exemplo,  $\beta = 50^\circ$  e  $\gamma = 80^\circ$  tem-se  $\xi_i = 0.839$ , enquanto que  $\xi_i = 0.866$  para a rede triangular.

As simulações realizadas no caso bidimensional revelaram que os coloides, cuja dinâmica é governada pela equação 3.2, podem automontar-se em estruturas complexas

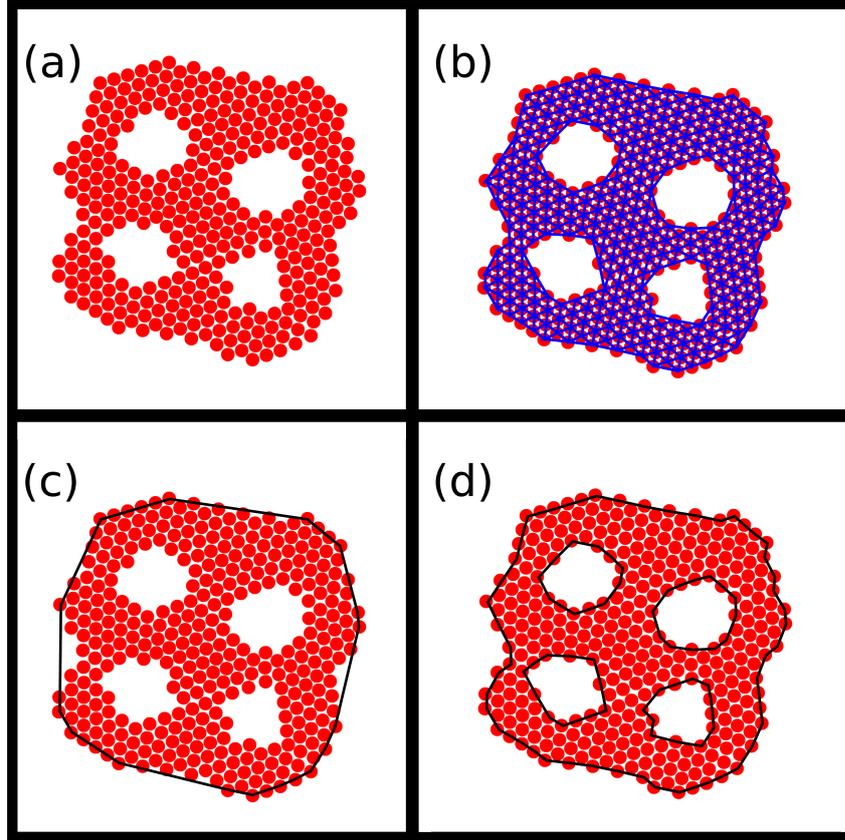


Figura 3.3: Cluster representativo obtido para  $\alpha = 4.0$  e  $R = 5.1$  em (a). Em (b) é mostrada a Triangulação Restrita de Delaunay, em (c) o Convex Hull e em (d) o  $\alpha$ -shape de tal cluster. Cortesia de Costa Campos et al [1].

que apresentam padrões macroscópicos interessantes. Alguns exemplos de estados macroscópicos são aqueles em que as estruturas podem ter uma borda exterior franjada ou uma região interna que pode ser compacta e cristalina ou perfurada por vazios.

A Fig. 3.3(a) exibe uma configuração típica obtida através do processo de auto-montagem para o caso particular de  $\alpha = 4.0$  e  $R = 5.1$ . Note que tal cluster é perfurado por quatro vazios de forma aproximadamente circular. Por outro lado, para outros valores destes parâmetros, o cluster pode ter um núcleo massivo cristalino.

Para distinguir entre estes tipos de configurações, definiu-se o parâmetro  $\eta$  como sendo a razão entre as quantidades  $A_p$  e  $A_c$  que são, respectivamente, a área ocupada pelos coloides e a área delimitada pelo menor polígono convexo que contém o cluster inteiro, isto é, o convex hull. O cálculo de  $A_p$  é realizado utilizando a triangulação de Delaunay, a qual gera um conjunto de triângulos com vértices nos centros dos coloides. Em tal cálculo os triângulos com lados maiores que duas vezes o diâmetro dos coloides são descartados

e a área total dos triângulos restantes dá o valor de  $A_p$ . Um exemplo de tal triangulação pode ser visto na Fig. 3.3(b), enquanto que a Fig. 3.3(c) mostra o convex hull de tal cluster. O cluster apresentado na Fig. 3.3 tem  $A_p = 1122.83$ ,  $A_c = 1552.87$  e  $\eta = 0.72$ . Por outro lado, clusters massivos tem  $\eta \simeq 1.0$ , desde que nesta situação  $A_p \simeq A_c$ . Assim, se a relação  $\eta = A_p/A_c < 0.90$  for verificada, pode-se considerar que se trata de um cluster franjado ou com vazios.

Entretanto, a quantidade  $\eta$  não permite distinguir entre clusters perfurados e clusters franjados. Para resolver esta questão a triangulação de Delaunay pode ser modificada ainda mais eliminando todas as arestas que são compartilhadas entre dois triângulos. Isto é feito obtendo-se o  $\alpha$ -shape dos clusters, ou seja, o conjunto formado pelas posições das partículas nas bordas dos clusters. Na Fig. 3.3(d) é mostrado o  $\alpha$ -shape da Fig. 3.3(a), o qual compreende cinco bordas, ou seja, uma fronteira externa e quatro internas.

Usando o  $\alpha$ -shape pode-se definir então dois novos parâmetros:  $\Omega$  e  $\sigma_r^2$ . O primeiro, chamado parâmetro de borda, é definido como sendo o número de partículas da segunda maior borda do cluster. Esta definição combina com a maior fronteira interna do cluster, uma vez que a fronteira externa é geralmente a maior. O segundo parâmetro,  $\sigma_r^2$ , é dado pela variância da magnitude do vetor posição das partículas na borda externa. É esperado então que um cluster franjado tenha um valor de  $\sigma_r^2$  alto. Maiores esclarecimentos sobre a definição de tais quantidades podem ser encontradas na referência [1].

# Capítulo 4

## Propriedades Estruturais de Sistemas Coloidais Bidimensionais

Neste capítulo nós continuaremos a revisão do artigo [1]. Iremos focar principalmente na apresentação e discussão dos resultados obtidos em tal trabalho. Esta revisão tem o propósito de servir de base para o melhor entendimento dos sistemas que investigaremos. De fato, a diferença entre a nossa investigação e a do artigo [1] está na dimensionalidade e no número de partículas, visto que este último investiga um sistema bidimensional enquanto que o nosso é tridimensional. Devido a esta diferença novas estruturas foram encontradas as quais serão apresentadas no capítulo 5. Ficará claro ao longo da dissertação que ambas as estruturas bidimensionais e tridimensionais possuem pontos comuns.

### 4.1 Detalhes das Simulações

Na investigação do caso bidimensional Costa Campos et al [1] consideraram sistemas com  $N = 384$  partículas e como área de simulação uma caixa de lado  $L = 25\sigma$  centrada na origem. Em seguida, na busca de configurações estáveis, foi utilizado o método de resfriamento simulado, como descrito anteriormente. O primeiro passo, antes da simulação, é configurar o ambiente de simulação. Nesta situação considerou-se que a temperatura inicial do solvente é igual a  $T_i = 5\varepsilon/k_B$ , sendo esta diminuída até  $T_f = 0$ .

Os parâmetros foram fixados da seguinte forma:  $m = 50$ ,  $n = 10$ ,  $\sigma = 2$ ,  $\varepsilon = 1$ ,  $\kappa = 0.1$  e  $\beta$  foi definido como  $1.5(\sigma + \alpha)$ .  $R$  e  $\alpha$  foram escolhidos como parâmetros de simulação variando nos intervalos  $[0.01, 5.5]$  e  $[0.01, 5.3]$ , respectivamente. Os valores de  $m$  e  $n$  foram escolhidos com o objetivo de utilizar uma aproximação de um poço quadrado.

Para uma boa convergência foi usado  $\Delta t = 10^{-5}$ . Para cada temperatura  $T$ , o sistema foi iterado  $5 \times 10^4$  vezes antes de decrescer a temperatura pelo fator de  $\Delta T = 0.05$ . Já o processo de resfriamento foi realizado utilizando passos de temperatura  $dT/dt = -2 \times 10^{-7} T_0/\Delta t$ .

## 4.2 Propriedades Estruturais dos Coloides

Os resultados obtidos na investigação da situação bidimensional mostrou que as estruturas automontadas são constituídas por um único cluster contendo todas as partículas. Este efeito está relacionado à presença do confinamento devido ao potencial externo. As partículas nestes clusters podem formar redes com uma ordenação microscópica bem definida, como as redes quadrada, triangular e mista. A rede mista é uma combinação das redes triangular e quadrada na proporção 3:2. Além de uma ordenação local as estruturas automontadas também possuem diferentes padrões globais. Por exemplo, verificou-se que clusters estáveis podem ter um núcleo maciço ou perfurado por vazios, enquanto que a sua fronteira externa pode ser compacta, franjada ou desordenada. Nas duas próximas seções será mostrado como as ordenações microscópicas e macroscópicas são influenciadas pelos parâmetros  $R$  e  $\alpha$  do potencial de interação.

### 4.2.1 Estrutura Local

Dentro dos intervalos investigados de  $\alpha$  e  $R$ , i.e,  $0.01 \leq \alpha \leq 5.5$  e  $0.01 \leq R \leq 5.3$ , foram identificadas três fases locais ordenadas: a triangular, a quadrada e um ordenamento misto de células quadradas e triangulares na proporção 3:2 [veja a Fig. 4.2(d)], a qual foi chamada de rede mista. Os valores de  $\xi$  para uma rede perfeita dos tipos triangular, quadrada e mista são, respectivamente,  $\xi = 0.866$ ,  $1.000$  e  $0.951$ .

A identificação do tipo de ordenamento local presente em um dado cluster é feita

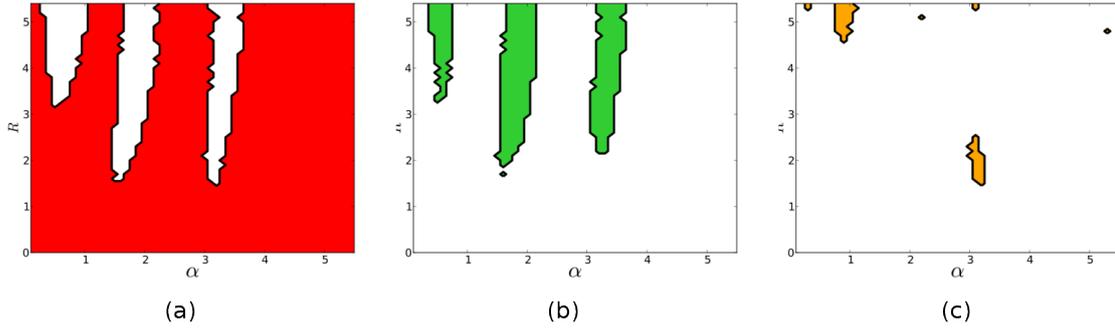


Figura 4.1: As regiões coloridas em (a) vermelho, (b) verde e (c) amarelo indicam as áreas, do diagrama de fase, nas quais  $\phi_{triangular}$ ,  $\phi_{quadrada}$  e  $\phi_{mista}$ , respectivamente, são todas maiores do que 0.35. O parâmetro  $\phi_L$  é a razão entre o número de partículas pertencendo a rede do tipo  $L$  e o número total de partículas no cluster. Foi definido que uma dada partícula pertence a uma rede dos tipos triangular, quadrada e mista se o seu valor de  $\xi$  está nos intervalos  $0.85 \leq \xi_i < 0.89$ ,  $0.98 \leq \xi_i \leq 1.00$  e  $0.89 \leq \xi_i < 0.96$ , respectivamente. Cortesia de Costa Campos et al [1].

utilizando o parâmetro  $\xi$ . Primeiro é calculado o valor  $\xi_i$  para a partícula  $i$  e se for verificado, por exemplo, que  $0.85 \leq \xi_i < 0.89$  então ela compõem uma rede triangular. Define-se então a quantidade  $\phi_{triangular}$  como sendo a razão entre o número de partículas pertencendo a rede triangular e o número total de partículas no cluster, ou seja, a taxa de partículas no cluster que tem ordenamento triangular. Uma partícula compõe uma rede quadrada se  $0.98 \leq \xi_i \leq 1.00$  e uma rede mista se  $0.89 \leq \xi_i < 0.96$ . De maneira similar são definidas as quantidades  $\phi_{quadrada}$  e  $\phi_{mista}$ , respectivamente, para as partículas numa rede quadrada e numa rede mista. Estes intervalos foram definidos devido aos defeitos existentes no ordenamento local das estruturas, uma vez que as redes presentes podem apresentar imperfeições, o que torna os resultados mais realistas.

A Fig. 4.1 mostra a presença das redes nos clusters. Nas Fig. 4.1(a), (b) e (c) estão denotadas a presença das redes triangular, quadrada e mista, respectivamente. Na figura 4.1(a) a região em vermelho indica onde foi encontrada a rede triangular, ou seja, a região colorida indica onde pode-se encontrar clusters que contém ao menos 35% de suas partículas organizadas de forma triangular. A região sem cor indica onde tal arranjo não é encontrado ou tem uma quantidade de partículas inferior a 35%. De forma semelhante a Fig. 4.1(b), indica em verde a região em que as partículas notoriamente se organizam na rede quadrada, e na Fig. 4.1(c), em laranja, onde foi encontrada a rede mista.

Note que, para pequenos valores de  $R$ , ou seja,  $R \lesssim 1.5$ , a rede triangular está

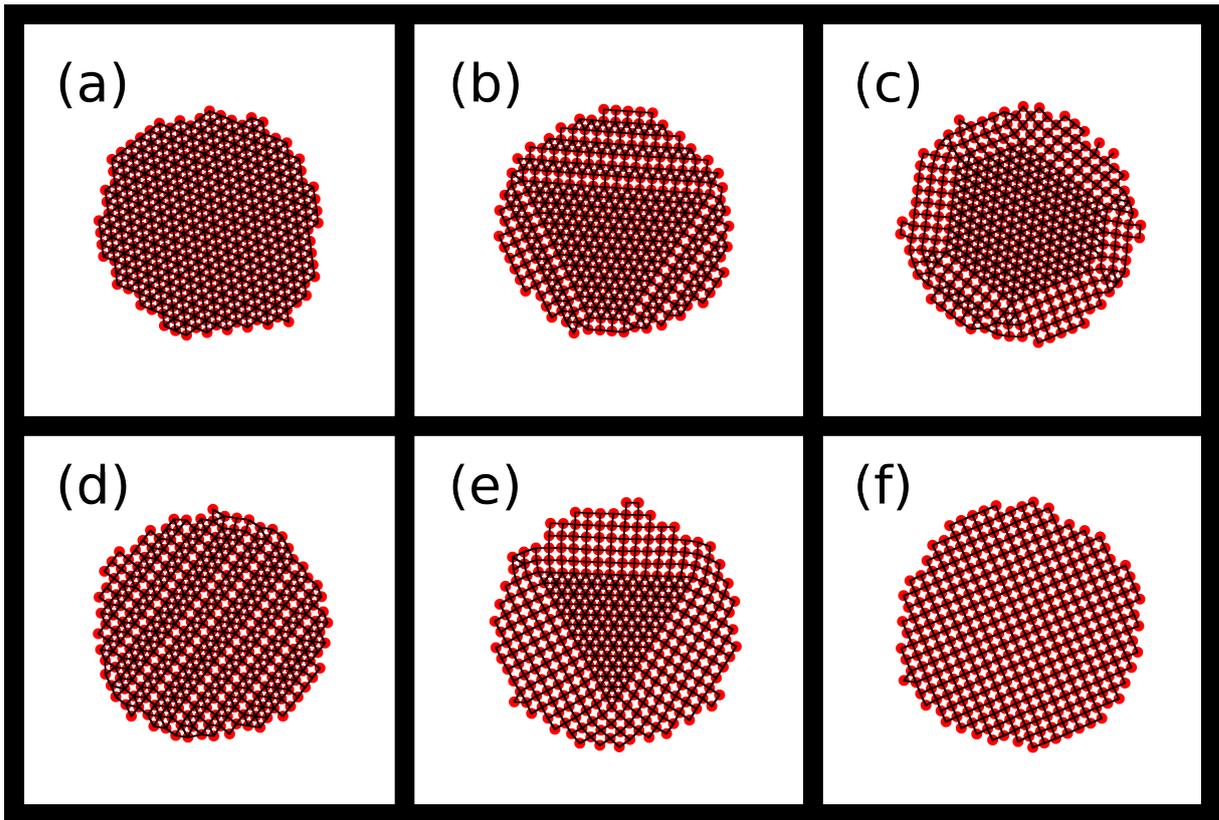


Figura 4.2: Configurações finais para vários valores de  $R$  e  $\alpha$ . (a)  $R = 0.3$ ,  $\alpha = 2.8$ . (b)  $R = 1.3$ ,  $\alpha = 3.2$ . (c)  $R = 1.5$ ,  $\alpha = 1.6$ . (d)  $R = 1.5$ ,  $\alpha = 3.2$ . (e)  $R = 2.5$ ,  $\alpha = 1.8$ . (f)  $R = 2.5$ ,  $\alpha = 3.3$ . Cortesia de Costa Campos et al [1].

sempre presente. Isto é consistente com o fato de que para pequenos valores de  $R$  a repulsão entre as partículas não é grande, e, portanto, a força de repulsão não pode compensar a força externa gerada pelo confinamento. Quando a pressão externa prevalece, as partículas se organizam em uma estrutura triangular, uma vez que este tipo de arranjo é mais compacto. Além disso, é importante perceber também que as regiões não se complementam perfeitamente. Ou seja, existem intersecções entre duas estruturas distintas. Por exemplo, para  $R = 2.5$  e  $\alpha = 1.8$  (ver Fig. 4.2(e)), o cluster pode apresentar um núcleo triangular e uma coroa quadrada.

A rede triangular é encontrada frequentemente, permeando a maior parte do diagrama  $R \times \alpha$ . De fato, observando a Fig. 4.2, encontra-se tal rede em (a), (b), (c) e (e). A estrutura quadrada também pode ser vista em tal figura, tanto perfazendo o cluster completo, como em (f), quanto somente na coroa, veja as figuras 4.2(c) e (e). Identifica-se a estrutura mista nas redes mostradas nas figuras 4.2(b) e (d). Os resultados são bastante similares aos da rede quadrada, sendo divididos em clusters com núcleos triangulares e

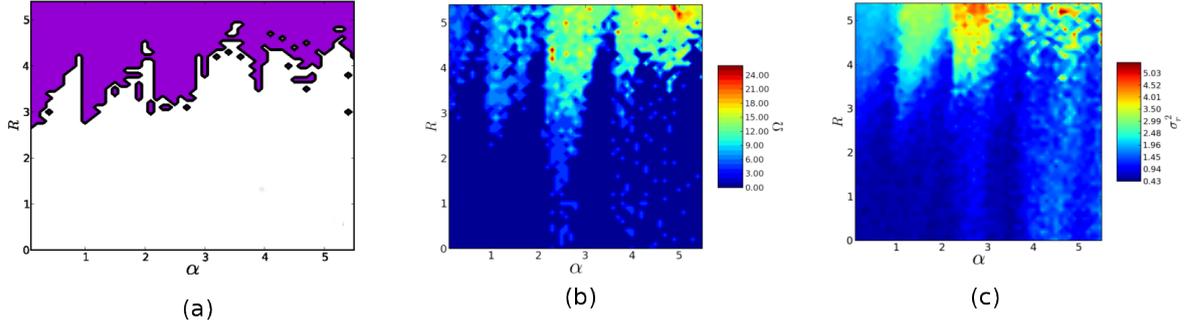


Figura 4.3: Diagramas de estados macroscópicos. Em (a) é mostrado o diagrama binário dos resultados para os quais  $\eta < 0.90$ , em roxo. Em (b) é mostrado o diagrama de clusters perfurados, isto é, os clusters para os quais tem-se  $\Omega > 15$ . Em (c)  $\sigma_r^2$  é mostrado, ou seja, onde clusters franjados são encontrados. Cortesia de Costa Campos et al [1].

bordas mistas (ver Fig. 4.2(b)) e clusters completamente mistos (ver Fig. 4.2(d)).

Finalmente, é importante notar que os ordenamentos triangular, quadrado e misto também podem ser obtidos na ausência de qualquer confinamento externo, como foi revelado em outro trabalho de Costa Campos et al [17].

## 4.2.2 Estrutura Global

Nesta seção será discutida a estrutura global dos sistemas. Como afirmado anteriormente, definimos  $\eta = A_p/A_c$ , em que  $A_p$  é a área ocupada pelas partículas enquanto que  $A_c$  é a área do convex hull. Em casos onde o cluster é massivo temos  $\eta \simeq 1.00$ , desde que nesta situação  $A_p \simeq A_c$ . Por outro lado, clusters perfurados e franjados tem valore de  $A_p$  significativamente menor do que  $A_c$ , de modo que os valores de  $\eta$  decresce a partir da unidade. Na figura 4.3(a), onde os eixos vertical e horizontal correspondem as magnitudes de  $R$  e  $\alpha$ , respectivamente, destacamos em roxo as regiões nas quais clusters tem um valor  $\eta < 0.90$ . Podemos claramente ver que isto ocorre para valores altos de  $R$ , mais precisamente, isto sempre ocorre para  $R > 4.90$ .

Para valores pequenos de  $R$ , os clusters tendem a serem circulares, já que, com  $R$  pequeno, o sistema não tem como contrabalançar a pressão exercida pelo potencial externo, e se comprime o máximo possível. Conforme aumentamos o valor  $R$ , uma gama de estruturas começam a brotar. Este comportamento pode ser observado na Fig. 4.3(a) na qual é mostrada a região onde  $\eta$  é menor que 0.90. As Figs. (b) e (c) apresentam os

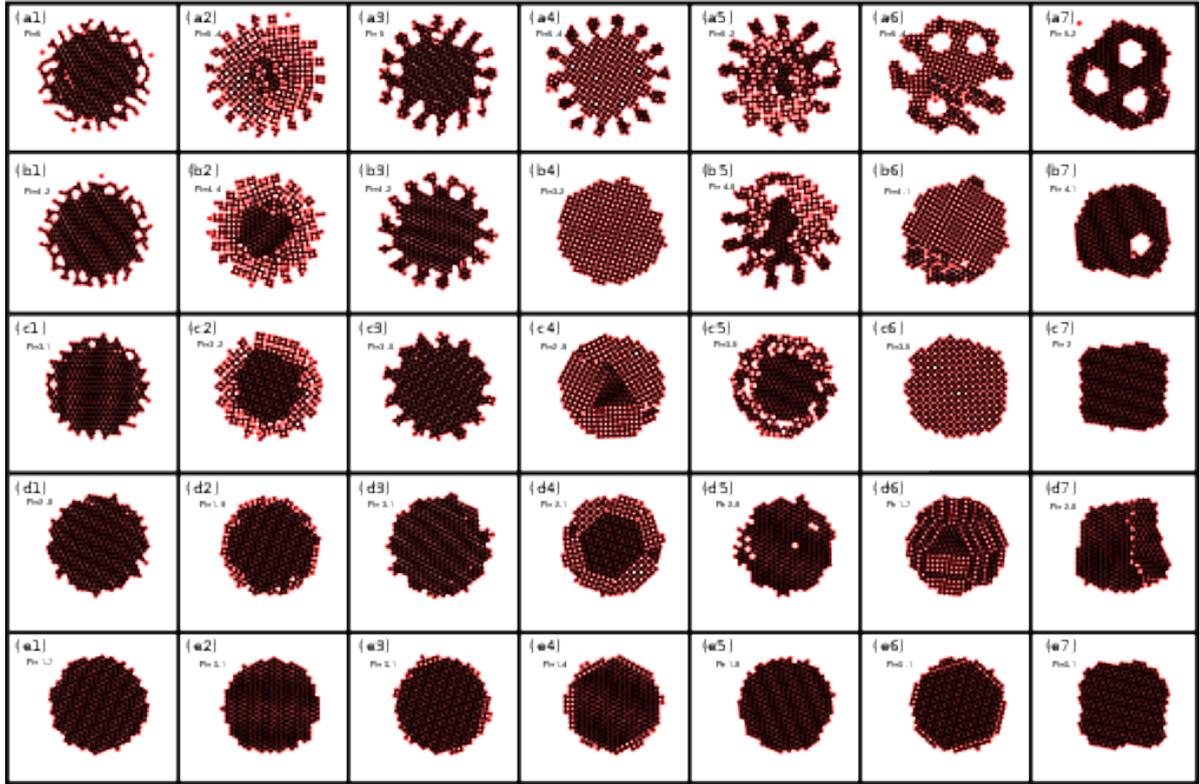


Figura 4.4: Configurações representativas para alguns valores de  $R$  e  $\alpha$ . Clusters na mesma coluna tem o mesmo valor de  $\alpha$  enquanto que os valores de  $R$  crescem de baixo para cima e são indicados ao lado de cada cluster. Os valores de  $\alpha$  são 0.1, 0.7, 1.4, 1.8, 2.2 e 3.2, respectivamente. Cortesia de Costa Campos et al [1].

valores de  $\Omega$  e  $\sigma_r^2$  para os diversos valores  $R$  e  $\alpha$  estudados. Como dito anteriormente, estes gráficos corroboram nossa intuição física de que valores de  $R$  maiores geram estruturas cada vez mais não-circulares.

Se analisarmos a Fig. 4.4, observamos que temos algumas estruturas bastante interessantes. Vemos, por exemplo, a formação de franjas (ver Fig. 4.4(a3)) e de buracos (ver Fig. 4.4(a7)). Embora ambas sejam estruturalmente diferentes, elas vêm do mesmo processo de crescimento. De fato, podemos enxergar os buracos como franjas colapsadas sobre o cluster.

Quando  $R$  é moderado e  $\alpha$  é pequeno, as franjas começam a surgir inicialmente bastante curtas, crescendo em comprimento, mas não em largura. Esta parte do processo pode ser melhor vista seguindo a primeira coluna da Fig. 4.4, de baixo para cima. Se, inversamente, tivermos  $R$  alto, e variarmos  $\alpha$ , haverá um crescimento na largura das franjas. Tal qual um prédio, quão mais largo a base, mais alto o prédio pode se erguer. Assim, vemos um crescimento no comprimento das franjas associado ao da largura da

mesma. Entretanto, chega um ponto crítico no qual mesmo a franja larga colapsa. Entre o ponto inicial e final da franja temos um buraco. Tal processo pode ser visto na última coluna da Fig. 4.4.

## Capítulo 5

# Propriedades Estruturais de Sistemas Coloidais Tridimensionais

Neste capítulo apresentaremos, em detalhes, os sistemas que investigamos neste trabalho, bem como os seus resultados e discussões. Tal investigação é uma ampliação natural do trabalho previamente desenvolvido por Costa Campos et al [1], o qual foi revisado nos dois últimos capítulos. Observamos que a diferença entre o modelo investigado por Costa Campos et al [1] e o nosso está na dimensionalidade, uma vez que o primeiro considera um sistema bidimensional enquanto que consideramos um sistema tridimensional. Apesar da diferença entre os dois sistemas ser apenas esta, alguns de nossos resultados são bem distintos daqueles encontrados para os sistemas bidimensionais.

No presente capítulo, nós investigaremos um sistema tridimensional de partículas coloidais confinadas isotropicamente por um potencial parabólico e interagindo através do potencial dado pela Eq. 3.2. Iremos demonstrar, nas próximas seções, que tal sistema pode exibir um ordenamento macroscópico, isto é, estruturas franjadas, com buracos, túneis, entre outras, como também um ordenamento microscópico, consistindo na organização em redes específicas, tais quais, a cúbica e a tetragonal de corpos centrados.

## 5.1 Detalhes das Simulações

Em nossa investigação consideramos sistemas com  $N = 1792$  partículas em uma caixa cúbica de lado  $L = 25\sigma$  centrada na origem. A busca de configurações estáveis é realizada através do método de resfriamento simulado seguindo o mesmo processo descrito na Sec. 4.5, ou seja, o solvente estará inicialmente a uma temperatura  $T_i = 5\varepsilon/k_B$  e será resfriado até a temperatura  $T_f = 0$ , com os outros parâmetros fixados com os valores:  $m = 50$ ,  $n = 10$ ,  $\sigma = 2$ ,  $\varepsilon = 1$ ,  $\kappa = 0.1$  e  $\beta = 1.5(D + \alpha)$ . Os parâmetros da simulação também são  $R$  e  $\alpha$ , e estão definidos no intervalo  $[0.1, 5.0]$ . Os valores de  $m$  e  $n$  foram escolhidos com o objetivo de utilizar uma aproximação de um poço quadrado.

Para uma boa convergência também foi usado  $\Delta t = 10^{-5}$ . Para cada temperatura  $T$ , o sistema foi iterado  $5 \times 10^4$  vezes antes de decrescer a temperatura pelo fator de  $\Delta T = 0.05$ . Já o processo de resfriamento foi feito utilizando passos de temperatura  $dT/dt = -2 \times 10^{-7} T_0/\Delta t$ .

As simulações foram realizadas em placas de vídeo GeForce GTX 650, GeForce GTX 470 e GeForce GTX 780 Ti, com 384, 448 e 2880 núcleos, respectivamente, e que possuem a arquitetura CUDA. Os diagramas apresentados neste capítulo são resultados de aproximadamente 2500 simulações, cada uma levando em torno de 4 horas.

## 5.2 Análise e Classificação das Estruturas

Nesta seção investigaremos como as estruturas automontadas se comportam em função da variação dos parâmetros do potencial de interação, isto é, dos parâmetros  $\alpha$  e  $R$  que definem, respectivamente, a largura do poço e a altura da barreira do potencial de interação (ver Fig. 3.1). Em nossa investigação mantivemos o mesmo potencial de confinamento, dado pela Eq. 3.6. Veremos que muitas das características encontradas nas estruturas automontadas poderão ser compreendidas a partir do processo competitivo existente entre o potencial de interação e o de confinamento. Em particular, analisaremos o surgimento de estruturas com franjas, buracos, túneis, entre outros, e tentaremos traçar um paralelo entre tais estruturas e aquelas obtidas anteriormente por Costa Campos et al [1] para um sistema bidimensional.

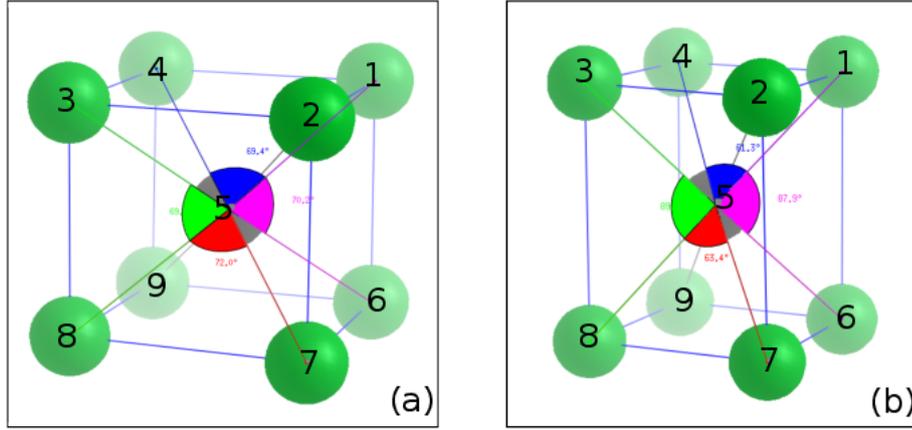


Figura 5.1: Células das redes ccc (a) e tcc (b), retiradas da Fig. 5.3, mostrando os ângulos formados por algumas partículas. Em (a) são mostrados, por exemplo, os ângulos  $\theta_{156} = 70.2^\circ$ ,  $\theta_{154} = 69.4^\circ$ ,  $\theta_{358} = 69.1^\circ$  e  $\theta_{758} = 72.0^\circ$ , e em (b) são mostrados os ângulos  $\theta_{156} = 87.9^\circ$ ,  $\theta_{154} = 61.3^\circ$ ,  $\theta_{358} = 89.6^\circ$  e  $\theta_{758} = 63.4^\circ$ . Assim, numa rede ccc, as partículas formam ângulos de aproximadamente  $70^\circ$  enquanto que, numa rede tcc, as partículas podem formar ângulos de  $60^\circ$  ou  $90^\circ$  aproximadamente.

### 5.2.1 Estruturas microscópicas

Dentro dos intervalos investigados de  $\alpha$  e  $R$ , i.e,  $0.1 \leq \alpha \leq 5.0$  e  $0.1 \leq R \leq 5.0$ , respectivamente, identificamos duas fases locais ordenadas: a cúbica de corpo centrado (ccc) e a tetragonal de corpo centrado (tcc). Na Fig. 5.1 são apresentadas duas células, uma da rede ccc [Fig. 5.1 (a)] e uma da rede tcc [Fig. 5.1 (b)], respectivamente, retiradas das redes mostradas na Fig. 5.3. Pode-se observar que tanto na rede ccc quanto na rede tcc as partículas possuem 8 partículas vizinhas, mas na rede ccc são 12 pares que podem formar ângulos de aproximadamente  $70^\circ$ , enquanto que na rede tcc são 8 pares formando ângulos de  $60^\circ$  e 4 pares formando ângulos de  $90^\circ$ , aproximadamente. Estes valores de ângulos foram observados na investigação local nas estruturas obtidas das simulações (ver Fig. 5.3). Os valores de  $\xi_i$  para uma rede perfeita dos tipos ccc e tcc são, respectivamente,  $\xi_i = 0.940$  e  $\xi_i = 0.911$ .

Em seguida para identificar o tipo de ordenamento local presente em uma dada estrutura, o valor de  $\xi$  é calculado para cada partícula. Com isso, podemos saber se uma dada partícula ajuda a compor um certo tipo de rede. Por exemplo, se o valor de  $\xi_i$  para uma dada partícula estiver no intervalo  $0.92 \leq \xi_i < 0.96$ , então consideramos que ela compõe uma rede ccc. Definimos a quantidade  $\phi_{ccc}$  como a razão entre o número

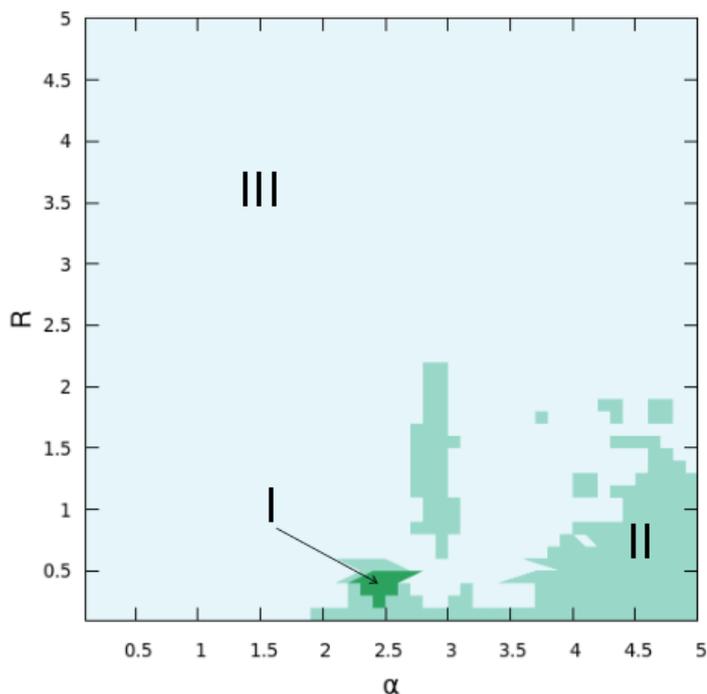


Figura 5.2: Diagrama  $R \times \alpha$  indicando as regiões onde ocorrem as fases cristalinas. Na região I indicamos onde ocorre a rede cúbica de corpo centrado (ccc), ou seja, ela indica onde pelo menos 20% das partículas se organizam nesta rede, na região II onde ocorre a rede tetragonal de corpo centrado (tcc). A região III indica onde as partículas tem algum tipo de ordenamento local inferior a 20% ou nenhum tipo de ordenamento.

de partículas pertencendo a rede ccc e o número total de partículas. Já se o valor de  $\xi_i$  para uma dada partícula estiver no intervalo  $0.89 \leq \xi_i < 0.92$ , então consideramos que ela compõe uma rede tcc e definimos a quantidade  $\phi_{tcc}$ , de forma similar a feita para  $\phi_{ccc}$ . Estes intervalos foram definidos por causa das imperfeições presentes nas redes encontradas nas estruturas.

Analisaremos, em seguida, as estruturas do ponto de vista microscópico. Na Fig. 5.2 apresentamos um diagrama de fases locais  $R \times \alpha$  indicando a região na qual o sistema pode se auto-organizar em estruturas cristalinas regulares (regiões I ou II) ou irregulares (região III). A região II indica as estruturas em que pelo menos 20% das partículas apresentam um valor de  $\xi_i$  dentro do intervalo  $0.89 \leq \xi_i < 0.92$ , ou seja, em que  $\phi_{tcc} > 0.2$ . Já a região indicada por I representa as estruturas que possuem pelo menos 20% das partículas com um valor de  $\xi_i$  dentro do intervalo  $0.92 \leq \xi_i < 0.96$ , ou seja, indica as estruturas em que  $\phi_{ccc} > 0.2$ . A Fig. 5.3 exibe alguns exemplos das redes encontradas nas estruturas obtidas nas simulações, na Fig. 5.3(a) é mostrada a presença da rede ccc, e na Fig. 5.3(b) é mostrada a presença da rede tcc.

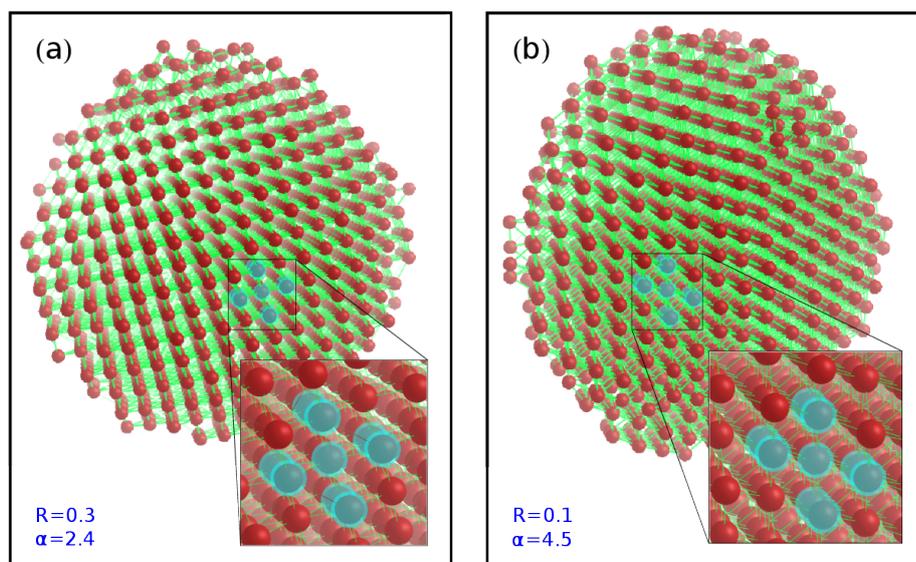


Figura 5.3: Redes cristalinas típicas. Em (a) é mostrada a presença da rede do tipo ccc, e em (b) é mostrada a presença da rede do tipo tcc. À direita de cada estrutura apresentamos uma visão ampliada das redes encontradas e, para uma melhor identificação do ordenamento local, destacamos uma célula da respectiva rede.

Observamos ainda que a identificação das estruturas cristalinas regulares obtidas em nossas simulações também pode ser feita, com um certo cuidado, através da simples visualização direta das estruturas. Vale ressaltar que, no processo qualitativo de identificação das fases cristalinas, mostrou-se bastante útil o conhecimento prévio da física relacionada aos sistemas bidimensionais, os quais revisamos nos Caps. 3 e 4. Como indicado na Fig. 5.3, podemos observar a rede ccc (ver Fig 5.3(a), para  $R = 0.3$  e  $\alpha = 2.4$ ), e a rede tcc (ver Fig. 5.3(b), para  $R = 0.1$  e  $\alpha = 4.5$ ). Em tais estruturas os coloides são representados por esferas vermelhas de raio unitário, enquanto que as linhas ligando tais esferas foram desenhadas unicamente com o objetivo de melhorar a identificação do ordenamento cristalino.

A região III na Fig. 5.2 representa a área não cristalina do diagrama de fases microscópicas, na qual a maioria das estruturas são não-compactas, como podemos ver na Fig. 5.6. Tais estruturas podem possuir um grande número de subclusters (pequenos aglomerados de coloides), por exemplo, para  $R = 1.3$  e  $\alpha = 3.1$  (ver Fig. 5.6(e7)), ou serem formados por um único cluster contendo várias perfurações, isto é, regiões dentro da estrutura em que ocorre uma ausência expressiva de coloides, como por exemplo, para  $R = 0.5$  e  $\alpha = 2.1$  (ver Fig. 5.6(a2)). Tais fases com falta de ordenamento microscópico

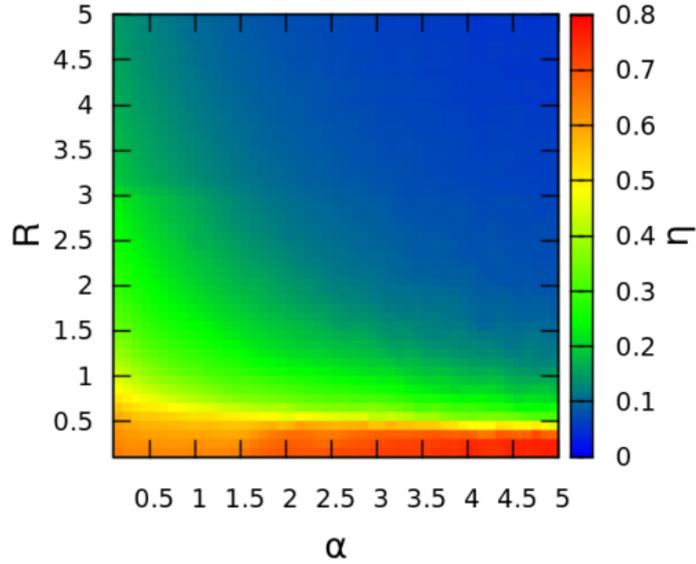


Figura 5.4: Diagrama de fases macroscópicas  $R \times \alpha$ . Na escala com os valores  $\eta$  podemos observar até 7 faixas compreendendo os tipos de estruturas encontradas, como: cluster denso ( $\eta > 0.65$ ), com buracos ( $\eta \approx 0.39$ ), tuneis ( $\eta \approx 0.47$ ), bordas ( $\eta \approx 0.29$ ), franjas ( $\eta \approx 0.21$ ), cordas ( $\eta \approx 0.17$ ) e subclusters ( $\eta < 0.10$ ).

ocorrem devido à minimização de energia num regime onde a parte repulsiva do potencial de interação é razoavelmente mais forte que a parte atrativa, ou seja,  $R \gtrsim \alpha$ . Neste caso, a estrutura automontada termina possuindo uma superfície relativamente alta se comparada com aquelas das estruturas compactas, veja a primeira linha da Fig. 5.8. Em tal situação o efeito de borda é relativamente alto, não permitindo, portanto, que o sistema se auto-organize em uma das redes de Bravais.

## 5.2.2 Estruturas macroscópicas

Na subseção anterior discutimos o surgimento de redes regulares nas estruturas automontadas. Foi possível encontrar, por exemplo, redes regulares do tipo cúbica de corpo centrado e tetragonal de corpo centrado. Nesta subseção investigaremos as estruturas do ponto de vista macroscópico, ou seja, focaremos no ordenamento global das partículas. Ao longo desta subseção iremos demonstrar a existência de uma rica variedade de estruturas obtidas do processo de automontagem. A fim de ganharmos uma visão mais ampla do comportamento do sistema, redefinimos o parâmetro  $\eta$  como sendo a razão entre o volume total das partículas e o volume do convex hull da estrutura, ou seja, o volume do

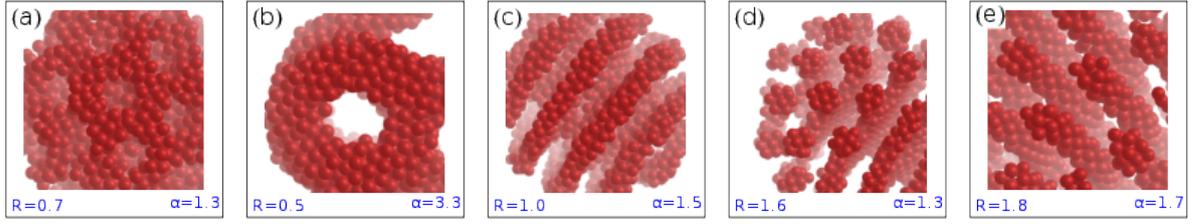


Figura 5.5: Representações típicas obtidas pelo processo de automontagem. (a) buracos, (b) tuneis, (c) bordas, (d) franjas e (e) cordas.

menor poliedro convexo que envolve completamente a estrutura. Tal parâmetro é muito sensível as transições estruturais e mostra que uma enorme gama de estruturas pode surgir quando fazemos pequenas variações nos valores dos parâmetros  $R$  e  $\alpha$  no potencial. Apresentamos na Fig. 5.4 um diagrama de fases macroscópicas indicando as diversas regiões nas quais o sistema apresenta um ordenamento global distinto. Podemos observar algumas faixas bem definidas compreendendo a formação dos tipos de estruturas: clusters densos ( $\eta > 0.65$ ), com buracos ( $\eta \approx 0.39$ ), túneis ( $\eta \approx 0.47$ ), bordas ( $\eta \approx 0.29$ ), franjas ( $\eta \approx 0.21$ ), cordas ( $\eta \approx 0.17$ ) e subclusters ( $\eta < 0.10$ ). Na Fig. 5.5 mostramos algumas representações típicas para alguns destes tipos de estruturas.

Na Fig. 5.6 mostramos mais configurações típicas obtidas pelo processo de automontagem. Embora o diagrama de fases macroscópicas, exibido na Fig. 5.4, delimite as regiões de acordo com o tipo de estrutura, é válido notar que, para valores pequenos de  $R$ , ou seja, para barreiras gaussianas baixas, as estruturas apresentam um número pequeno de clusters e são mais empacotadas (ver Fig. 5.6(a1), para  $R = 0.5$  e  $\alpha = 1.8$ ). Além disso, o empacotamento do cluster é maior quanto maior for a largura do poço de potencial, ou seja, quanto maior for a grandeza  $\alpha$  (ver Fig. 5.6(a6), para  $R = 0.5$  e  $\alpha = 3.3$ , e Fig. 5.6(a7), para  $R = 0.5$  e  $\alpha = 3.4$ ). Desta forma, para pequenos valores do parâmetro  $\alpha$  as estruturas automontadas são menos empacotadas do que para aquelas com valores maiores de  $\alpha$ . Este fato pode ser observado também entre as configurações das Figs. 5.6(b2), para  $R = 0.6$  e  $\alpha = 1.8$ , e 5.6(b7), para  $R = 0.6$  e  $\alpha = 3.2$ .

Podemos ainda observar que, para valores altos de  $R$ , a forma externa do cluster adquire um perfil mais esférico, como podemos ver na Fig. 5.6(e1), para  $R = 1.3$  e  $\alpha = 1.0$ , e na Fig. 5.6(f1), para  $R = 2.1$  e  $\alpha = 1.0$ . Por outro lado, o perfil externo da estrutura automontada ganha uma forma mais elíptica para valores menores do parâmetro  $R$ , como

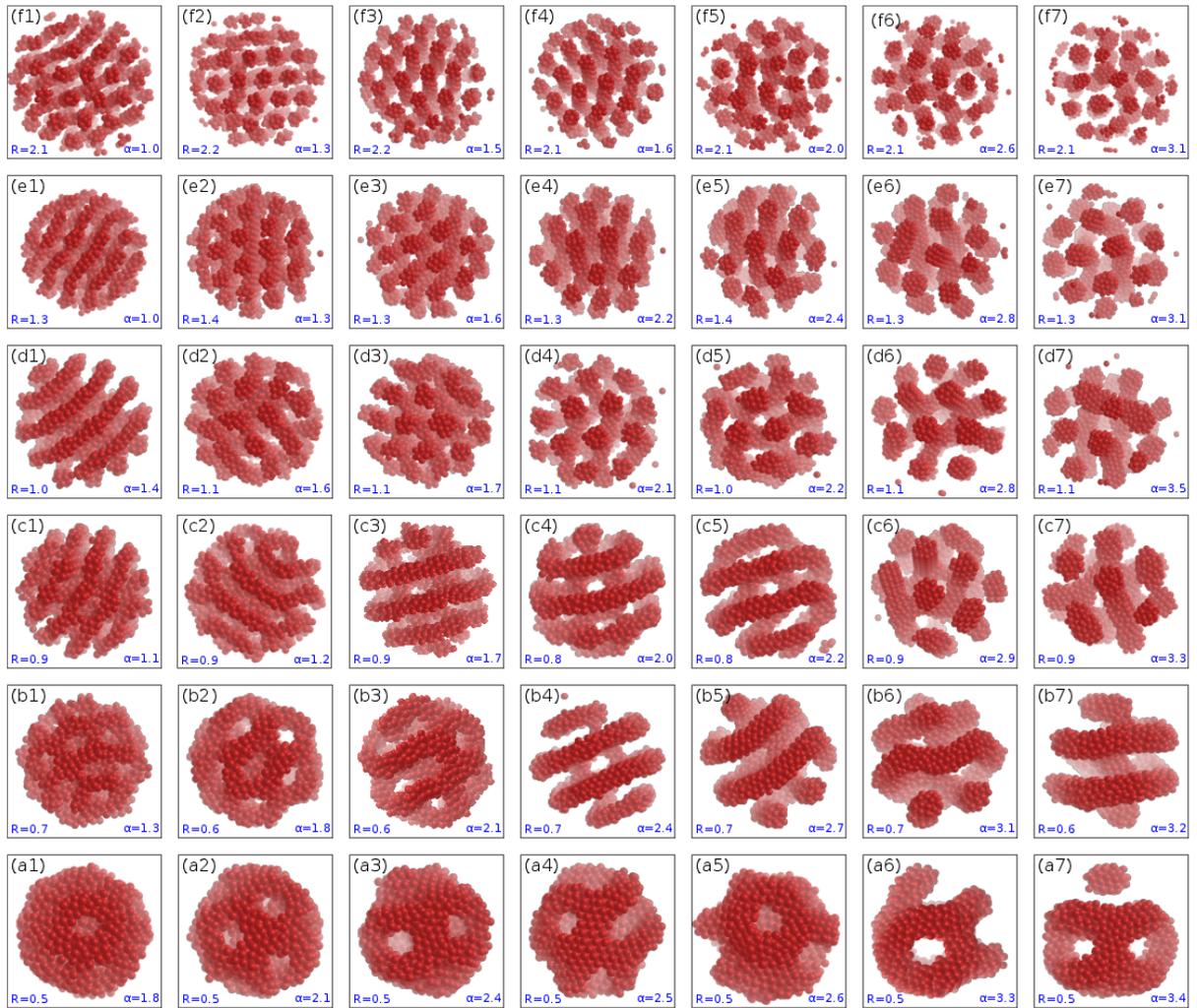


Figura 5.6: Configurações representativas para vários valores de  $R$  e  $\alpha$ . Podemos observar cluster com buracos em (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) e (b1), com túneis em (a6), (a7), (b2) e (b3), com bordas em (b4), (b5), (b6), (b7), (c1), (c2), (c3), (c4), (c5), (d1) e (e1) com franjas em (c6), (d2), (d3), (d4), (d5), (d6), (e2), (e3), e (f1), e na forma de cordas em (c7), (d7), (e4), (e5), (e6), (e7), (f2), (f3), (f4), (f5), (f6), (f7).

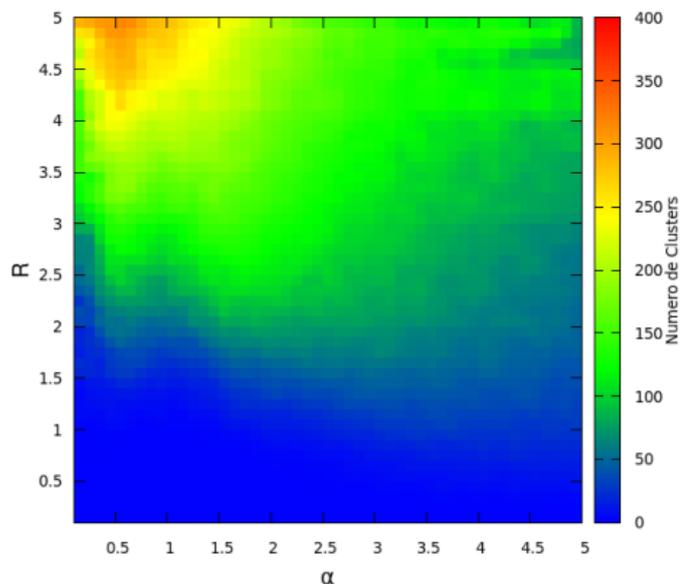


Figura 5.7: Número de clusters em função dos parâmetros  $R$  e  $\alpha$ .

exemplificado pela Fig. 5.6(b6), para  $R = 0.7$  e  $\alpha = 3.1$ , e pela Fig. 5.6(b7), para  $R = 0.6$  e  $\alpha = 3.2$ .

Notemos ainda que, para valores altos de  $R$ , o tamanho dos subclusters presentes na estrutura, possui uma forte dependência da sua distância ao centro do sistema e do parâmetro  $\alpha$ . De fato, é visível que o tamanho dos subclusters diminui à medida que estão mais distantes do centro da estrutura, como pode ser verificado na Fig. 5.6(e7), para  $R = 1.3$  e  $\alpha = 3.1$  ou na Fig. 5.6(f7), para  $R = 2.1$  e  $\alpha = 3.1$ . Em outras palavras, clusters com tamanhos maiores são mais internos enquanto que os menores se encontram na parte mais externa da estrutura (para mais exemplos ver Fig. 5.8). Além disso o tamanho dos subclusters aumenta quando  $\alpha$  cresce.

Uma classe de configurações macroscópicas distintas daquelas obtidas para valores de  $R$  relativamente altos ou baixos pode ocorrer quando  $R$  assume valores intermediários. Por exemplo, a configuração apresentada na Fig. 5.6(c1), para  $R = 0.9$  e  $\alpha = 1.1$ , é formada por um núcleo central compacto rodeado por um conjunto de aglomerados de partículas organizadas em bordas. Uma outra estrutura interessante ocorre para a configuração apresentada na Fig. 5.6(c6), para  $R = 0.9$  e  $\alpha = 2.9$ , a qual também é formada por um núcleo central e por um conjunto de franjas e subclusters ao redor de tal núcleo. Note também que a configuração apresentada na Fig. 5.6(a7), para  $R = 0.5$  e

$\alpha = 3.4$ , que ocorre para valores relativamente baixos de  $R$ , é formada por uma estrutura vazada por túneis, ou seja, vacâncias alongadas conectando duas regiões distintas da superfície externa do cluster.

Finalmente, para ter uma compreensão mais abrangente do processo de formação das estruturas, realizamos uma análise considerando o número de subclusters presentes nas configurações. A Fig. 5.7 apresenta a dependência do número de subclusters em função dos parâmetros  $R$  e  $\alpha$ . Note-se que a faixa azul é caracterizada por sistemas que apresentam um número pequeno de subclusters e aumentando os valores dos parâmetros  $R$  e  $\alpha$  ocorre um crescimento do número de subclusters presentes nas estruturas. Uma visualização mais detalhada da formação de subclusters pode ser observada na Fig. 5.8. Observa-se que o número de subclusters aumenta com  $R$  e diminui com  $\alpha$ , ou seja, o número de subclusters é proporcional a  $R$  e inversamente proporcional a  $\alpha$ . Além disso, o crescimento do número de subclusters é mais dependente de  $R$  do que de  $\alpha$ . Outro aspecto que pode ser observado é compactação das partículas coloidais nas estruturas. Observa-se que a dispersão ou compactação está ligada ao parâmetro  $\alpha$ , para pequenos valores de  $\alpha$  ocorre a dispersão enquanto que para  $\alpha$  grande ocorre a compactação.

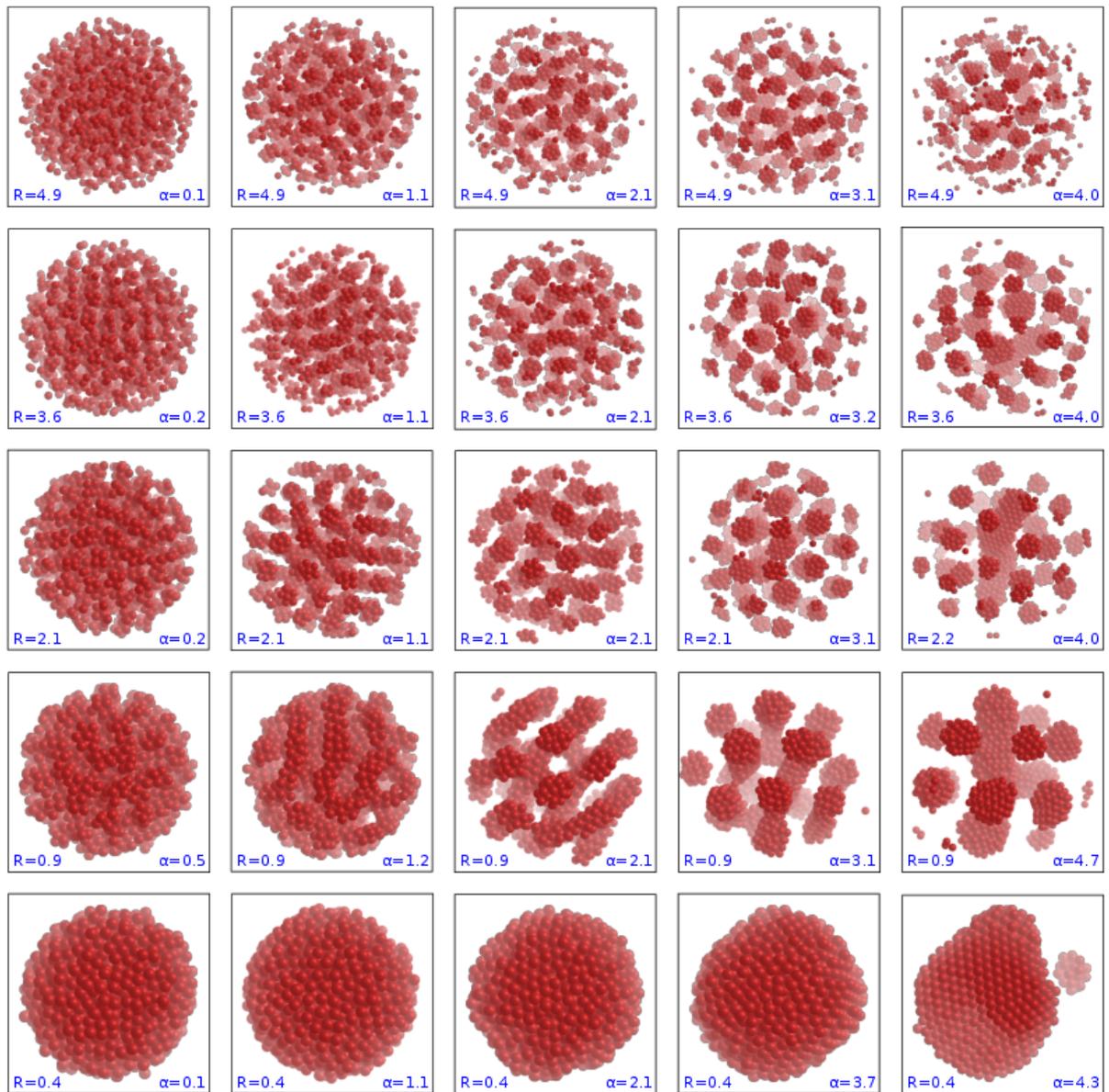


Figura 5.8: Configurações representativas mostrando como varia o número de clusters para alguns valores de  $R$  e  $\alpha$ .

# Capítulo 6

## Conclusões e perspectivas

Nesta dissertação investigamos um sistema monodisperso tridimensional de partículas coloidais interagindo através de um potencial competitivo e confinadas por um potencial parabólico isotrópico. A nossa investigação foi inspirada pelo trabalho realizado por Costa Campos et al [1], o qual abordou a automontagem de sistemas coloidais bidimensionais confinados. Seus resultados mostraram que as partículas podem se organizar nas redes triangular, quadrada e mista. Além disso, as regiões onde tais redes foram encontradas não eram complementares, de modo que uma estrutura podia exibir mais de um tipo de organização como, por exemplo, uma coroa quadrada e um núcleo triangular ou uma borda mista com um núcleo triangular. As propriedades globais das estruturas também se mostraram bastante interessantes por conta da competição envolvida no processo de interação das partículas. Costa Campos et al [1] observaram que as estruturas, em geral, podiam formar um único cluster com franjas ou buracos.

Visto que o cenário bidimensional se mostrou muito rico, resolvemos investigar o processo de automontagem para sistemas tridimensionais. Na busca por estruturas estáveis realizamos simulações utilizando a dinâmica de Langevin e o método de resfriamento simulado. Novamente a competição devido a interação das partículas revelou uma gama de estruturas bastante rica e interessante, sendo algumas extensões naturais daquelas obtidas por Costa Campos et al [1] e outras não.

Obtivemos estruturas com ordenação local nas redes cúbica e tetragonal de corpos centrados, cujas regiões de ocorrência são complementares. Percebemos também que

algumas regiões não apresentam uma organização local bem definida. Para valores pequenos de  $R$  e valores grandes de  $\alpha$ , o sistema se auto-organiza predominantemente na rede tetragonal de corpo centrado. Porém pudemos observar no diagrama de fases microscópicas da Fig. 5.2 que a configuração  $R = 0.6$  e  $\alpha = 2.2$  pode se auto-organizar em uma rede bcc.

Encontramos que as estruturas que formavam um único cluster podiam apresentar franjas, buracos, túneis e bordas (franjas contínuas). Em algumas situações também podia apresentar bordas com túneis perfurando o centro da estrutura. Além destas formas de auto-organização, para valores elevados de  $R$  e  $\alpha$ , o sistema também pode se auto-organizar em subclusters. Observamos o surgimento de subclusters tanto no formato esférico quanto em forma de cordas.

A dependência do número de subclusters do sistema com relação aos valores dos parâmetros  $R$  e  $\alpha$  também foi investigada. Embora o número de subclusters aumente com  $R$  e diminua com  $\alpha$ , ou seja, o número de subclusters é proporcional a  $R$  e inversamente proporcional a  $\alpha$ , observamos que ele é mais dependente de  $R$  do que de  $\alpha$ . Outro aspecto interessante investigado é como as partículas coloidais são dispersadas ou compactadas nas estruturas. Observamos que a dispersão ou compactação está ligada ao parâmetro  $\alpha$ . Para pequenos valores de  $\alpha$  ocorre a dispersão enquanto que para  $\alpha$  grande ocorre a compactação.

Assim, podemos concluir que, a automontagem de sistemas tridimensionais de partículas coloidais interagindo através de um potencial competitivo e confinados em uma armadilha parabólica, pode apresentar estruturas com um ordenamento global bem complexo. Além disto, vimos que o sistema pode se auto-organizar em estruturas cristalinas distintas.

Como perspectivas, pretendemos realizar a investigação do modelo admitindo mais parâmetros variáveis no potencial de interação, além dos parâmetros  $R$  e  $\alpha$ . Também pretendemos investigar como as estruturas são afetadas quando o potencial de confinamento é alterado, por exemplo, do ponto de vista paramétrico ou funcional, ou seja, alterando o parâmetro  $\kappa$  ou a forma do potencial de confinamento. Além disso, para ampliar ainda mais a compreensão das propriedades estruturais de sistemas coloidais complexos, pretendemos investigar como os sistemas são afetados quando alteramos a equação que rege a

dinâmica das partículas, adicionando outros efeitos, como os efeitos hidrodinâmicos, por considerar mais termos na equação de Langevin ou até mesmo num regime inercial, com aceleração não nula.

# Referências

- [1] L. Q. Costa Campos, S. W. S. Apolinario, and H. Löwen. Structural ordering of trapped colloids with competing interactions. *Phys. Rev. E*, 88:042313, Oct 2013.
- [2] W. Norde. *Colloids and interfaces in life sciences*. CRC Press, 2003.
- [3] R. C. Desai and R. Kapral. *Dynamics of Self-organized and Self-assembled Structures*. Cambridge University Press, 2009.
- [4] J. Zhang. *Self-assembled nanostructures*, volume 2. Springer, 2003.
- [5] C. J. Olson Reichhardt, C. Reichhardt, and A. R. Bishop. Structural transitions, melting, and intermediate phases for stripe- and clump-forming systems. *Phys. Rev. E*, 82:041502, Oct 2010.
- [6] J. Goodwin. *Colloids and interfaces with surfactants and polymers*. John Wiley & Sons, 2009.
- [7] H. N. W. Lekkerkerker and R. Tuinier. *Colloids and the depletion interaction*, volume 833. Springer, 2011.
- [8] Y. H. Liu, L. Y. Chew, and M. Y. Yu. Self-assembly of complex structures in a two-dimensional system with competing interaction forces. *Phys. Rev. E*, 78:066405, Dec 2008.
- [9] J. M. Haile. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA, 1st edition, 1992.
- [10] M. Engel and H.R. Trebin. Self-assembly of monatomic complex crystals and quasicrystals with a double-well interaction potential. *Physical Review Letters*, 98(22):225505, 2007.

- [11] S. C. Glotzer, M. J. Solomon, and N. A. Kotov. Self-assembly: From nanoscale to microscale colloids. *AIChE Journal*, 50(12):2978–2985, 2004.
- [12] A. B. Pawar and I. Kretzschmar. Fabrication, assembly, and application of patchy particles. *Macromolecular rapid communications*, 31(2):150–168, 2010.
- [13] A. J. Williamson, A. W. Wilber, J. P. K. Doye, and A. A. Louis. Templated self-assembly of patchy particles. *Soft Matter*, 7(7):3423–3431, 2011.
- [14] W. B. Rogers and J. C. Crocker. Direct measurements of dna-mediated colloidal interactions and their quantitative modeling. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(38):15687–15692, 2011.
- [15] L. Di Michele, F. Varrato, J. Kotar, S. H. Nathan, G. Foffi, and E. Eiser. Multistep kinetic self-assembly of dna-coated colloids. *Nature communications*, 4, 2013.
- [16] G. Malescio and G. Pellicane. Stripe phases from isotropic repulsive interactions. *Nature materials*, 2(2):97–100, 2003.
- [17] L. Q. Costa Campos, C. C. de Souza Silva, and S. W. S. Apolinario. Structural phases of colloids interacting via a flat-well potential. *Physical Review E*, 86(5):051402, 2012.
- [18] A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, A. Scala, S. Havlin, and H. E. Stanley. Quasicrystals in a monodisperse system. *Physical Review E*, 60(3):2664, 1999.
- [19] G. Malescio and G. Pellicane. Stripe patterns in two-dimensional systems with core-corona molecular architecture. *Phys. Rev. E*, 70:021202, Aug 2004.
- [20] Y. Huang and J. Yang. *Novel colloidal forming of ceramics*. Springer, 2010.
- [21] A. Weddemann, I. Ennen, A. Regtmeier, C. Albon, A. Wolff, K. Eckstädt, N. Mill, M. K-H Peter, J. Mattay, C. Plattner, et al. Review and outlook: from single nanoparticles to self-assembled monolayers and granular gmr sensors. *Beilstein journal of nanotechnology*, 1(1):75–93, 2010.
- [22] K. J. Wilkinson and J. R. Lead. *Environmental colloids and particles: behaviour, separation and characterisation*, volume 10. John Wiley & Sons, 2007.
- [23] C. Micheletti. *Models with competing interactions*. PhD thesis, University of Oxford, 1996.

- [24] P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan. *Principles of Colloid and Surface Chemistry, revised and expanded*, volume 14. CRC Press, 1997.
- [25] H. Löwen. Colloidal soft matter under external control. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(24):R415, 2001.
- [26] H. Löwen. Melting, freezing and colloidal suspensions. *Physics Reports*, 237(5):249–324, 1994.
- [27] A. R. Denton and H. Löwen. Stability of colloidal quasicrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 81:469–472, Jul 1998.
- [28] Steffen Fischer, Alexander Exner, Kathrin Zielske, Jan Perlich, Sofia Deloudi, Walter Steurer, P. Lindner, and S. Förster. Colloidal quasicrystals with 12-fold and 18-fold diffraction symmetry. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(5):1810–1814, 2011.
- [29] P. Bolhuis, M. Hagen, and D. Frenkel. Isostructural solid-solid transition in crystalline systems with short-ranged interaction. *Phys. Rev. E*, 50:4880–4890, Dec 1994.
- [30] C. N. Likos, Z. T. Nemeth, and H. Löwen. Density-functional theory of solid-to-solid isostructural transitions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(50):10965, 1994.
- [31] Peter Bolhuis and Daan Frenkel. Isostructural solid - solid transitions in systems with a repulsive ‘shoulder’ potential. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(2):381, 1997.
- [32] A. R. Denton and H. Löwen. Isostructural solid - solid transitions in square-shoulder systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(1):L1, 1997.
- [33] S. Mossa, F. Sciortino, P. Tartaglia, and E. Zaccarelli. Ground-state clusters for short-range attractive and long-range repulsive potentials. *Langmuir*, 20(24):10756–10763, 2004.
- [34] A. Stradner, H. Sedgwick, F. Cardinaux, W. C. K. Poon, S. U. Egelhaaf, and P. Schurtenberger. Equilibrium cluster formation in concentrated protein solutions and colloids. *Nature*, 432(7016):492–495, 2004.
- [35] Y. Norizoe and T. Kawakatsu. Particle monte carlo simulation of string-like col-

- loidal assembly in two and three dimensions. *The Journal of Chemical Physics*, 137(2):024904, 2012.
- [36] H. Totsuji, T. Kishimoto, C. Totsuji, and T. Sasabe. Structure of yukawa dusty plasma mixtures. *Phys. Rev. E*, 58(6):7831, 1998.
- [37] V. Nosenko, S. K. Zhdanov, A. V. Ivlev, C. A. Knapek, and G. E. Morfill. 2d melting of plasma crystals: equilibrium and nonequilibrium regimes. *Physical review letters*, 103(1):015001, 2009.
- [38] M. Karplus, G. A Petsko, et al. Molecular dynamics simulations in biology. *Nature*, 347(6294):631–639, 1990.
- [39] M. Terrones, H. Terrones, F. Banhart, J-C Charlier, and P. M. Ajayan. Coalescence of single-walled carbon nanotubes. *Science*, 288(5469):1226–1229, 2000.
- [40] T. Werder, J. H. Walther, R. L. Jaffe, T. Halicioglu, and P. Koumoutsakos. On the water-carbon interaction for use in molecular dynamics simulations of graphite and carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(6):1345–1352, 2003.
- [41] M. Yang, V. Koutsos, and M. Zaiser. Interactions between polymers and carbon nanotubes: a molecular dynamics study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(20):10009–10014, 2005.
- [42] H. Zhong and J. R. Lukes. Interfacial thermal resistance between carbon nanotubes: molecular dynamics simulations and analytical thermal modeling. *Physical Review B*, 74(12):125403, 2006.
- [43] D. Rigby and R-J Roe. Molecular dynamics simulation of polymer liquid and glass. i. glass transition. *The Journal of chemical physics*, 87(12):7285–7292, 1987.
- [44] R-J Roe. Short time dynamics of polymer liquid and glass studied by molecular dynamics simulation. *The Journal of chemical physics*, 100(2):1610–1619, 1994.
- [45] J-L Barrat, J. Baschnagel, and A. Lyulin. Molecular dynamics simulations of glassy polymers. *Soft Matter*, 6(15):3430–3446, 2010.
- [46] T. Zykova-Timan, J. Horbach, and K. Binder. Monte carlo simulations of the solid-liquid transition in hard spheres and colloid-polymer mixtures. *The Journal of chemical physics*, 133(1):014705, 2010.

- [47] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces: revised third edition*. Academic press, 2011.
- [48] J. L. Klepeis, K. Lindorff-Larsen, R. O. Dror, and D. E. Shaw. Long-timescale molecular dynamics simulations of protein structure and function. *Current opinion in structural biology*, 19(2):120–127, 2009.
- [49] T. Schlick. *Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide: An Interdisciplinary Guide*, volume 21. Springer, 2010.
- [50] A. Pérez, F. J. Luque, and M. Orozco. Frontiers in molecular dynamics simulations of dna. *Accounts of chemical research*, 45(2):196–205, 2011.
- [51] C-L Cheng and G-J Zhao. Steered molecular dynamics simulation study on dynamic self-assembly of single-stranded dna with double-walled carbon nanotube and graphene. *Nanoscale*, 4(7):2301–2305, 2012.
- [52] K. Lindorff-Larsen, N. Trbovic, P. Maragakis, S. Piana, and D. E. Shaw. Structure and dynamics of an unfolded protein examined by molecular dynamics simulation. *Journal of the American Chemical Society*, 134(8):3787–3791, 2012.
- [53] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, volume 1. Academic press, 2001.
- [54] D.C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, 2004.
- [55] J. J. Erpenbeck and W. W. Wood. Molecular dynamics techniques for hard-core systems. In *Statistical Mechanics, Part B*. Plenum Press, 1977.
- [56] Y. A. Houndonougbo, B. B. Laird, and B. J. Leimkuhler. A molecular dynamics algorithm for mixed hard-core/continuous potentials. *Molecular Physics*, 98(5):309–316, 2000.
- [57] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Studies in molecular dynamics. i. general method. *The Journal of Chemical Physics*, 31(2):459–466, 2004.
- [58] G. Foffi, K. A. Dawson, S. V. Buldyrev, F. Sciortino, E. Zaccarelli, and P. Tartaglia. Evidence for an unusual dynamical-arrest scenario in short-ranged colloidal systems. *Physical Review E*, 65(5):050802, 2002.

- [59] E. Bianchi, J. Largo, P. Tartaglia, E. Zaccarelli, and F. Sciortino. Phase diagram of patchy colloids: towards empty liquids. *Physical review letters*, 97(16):168301, 2006.
- [60] G. Wahnström. Molecular-dynamics study of a supercooled two-component lennard-jones system. *Physical Review A*, 44(6):3752, 1991.
- [61] T. I. Zohdi. *An introduction to modeling and simulation of particulate flows*, volume 4. Siam, 2007.
- [62] W. Krauth. *Statistical mechanics: algorithms and computations*, volume 13. Oxford University Press, 2006.
- [63] D. Frenkel. Soft condensed matter. *Physica A: statistical mechanics and its applications*, 313(1):1–31, 2002.
- [64] I. Snook. *The Langevin and generalised Langevin approach to the dynamics of atomic, polymeric and colloidal systems*. Elsevier, 2006.
- [65] W. Coffey, Y. P. Kalmykov, and J. T. Waldron. *The Langevin equation: with applications to stochastic problems in physics, chemistry, and electrical engineering*, volume 14. World Scientific, 2004.
- [66] H. Gould, J. Tobochnik, and W. Christian. *An introduction to computer simulation methods: applications to physical systems*. Addison-Wesley Pearson, 2007.