

THEORETISCHE BACHELORPROEF
UNIVERSITEIT ANTWERPEN
DEPARTEMENT FYSICA

Zelfassemblage van patchy deeltjes

Tom Claessen

Promotor:
Prof. Dr. F. Peeters
Copromotor
Dr. V.R. Misko

16 augustus 2015



Abstract

Self-assembly of patchy colloids is currently a growing field of study both in experiments and in simulations. Patchy colloids are colloidal particles whose surface is partially covered by other material, e.g. silica particles with gold patches. The interest to patchy particles is due to their anisotropic interactions, which can be programmed in a desired way by choosing the position, shape and size of the patches. Self-assembled patchy particles mimic the formation of atomic crystals or biological systems, e.g., cell membranes.

In this thesis, self-assembly of patchy colloids, in particular Janus colloidal particles half-covered by a metal magnetic coating, is studied numerically in two dimensions in the presence of a parabolic potential. The first goal is the calculation of stable configurations of charged colloidal particles confined in a parabolic trap. The calculated stable configurations reveal shell structures similar to those found in systems of interacting particles: vortices in superconducting disks and Wigner crystals.

The main goal of this research is the study of the formation of close-packed clusters of magnetic Janus particles and the analysis of the orientational order in the clusters observed in the experiment. In order to calculate the orientation of the Janus particles inside the cluster, the magnetic moment of each Janus particle is presented by a dipole of a certain length directed towards the metallic cap of the particle. By tuning the interacting strength, the length and the displacement of the dipoles from the center of the Janus disks, it was possible to calculate the orientational order of the clusters which compares well with that observed in the experiment. The simulations demonstrated that the complex interaction potentials (not known due to a number of unknown parameters) between magnetic Janus particles can effectively be replaced by a rather simple effective dipole representation.

Inhoudsopgave

1	Inleiding	3
2	Model	4
3	Janusdeeltjes als dipolen	5
4	Stabiele configuraties in een parabolische potentiaal	6
5	Dichtgepakte clusters	16
5.1	Dipool interactie	17
5.2	Vergelijking met experiment	21
6	Conclusie en verdere studie	25

1 Inleiding

Patchy deeltjes zijn deeltjes met afmetingen die meestal variëren tussen tien nanometer en een paar micrometer en worden ook wel colloïden genoemd. Ze bestaan typisch uit polymeren zoals polystereen, polymethyl methacrylate of silicium waarop op het oppervlak een stof is aangebracht (een patch) die een andere chemisch of fysisch karakter heeft dan de colloïde. Patchy deeltjes worden bestudeerd omdat ze zelfassemblerende eigenschappen kunnen vertonen: verschillende subeenheden vormen een geordend geheel. Dit kan interessant zijn voor onderzoeksdomeinen zoals materiaalfysica, biologie (bestuderen van proteïnen die in een cel complexe structuren kunnen vormen), geneeskunde, etc. De afgelopen jaren werden er dan ook meer en meer experimenten uitgevoerd om complexe colloïden te synthetiseren met specifieke chemische of fysische patches en niet-sferische vormen. Hieronder worden enkele voorbeelden aangehaald waar patchy deeltjes relevant zijn of succesvol als model gebruikt werden.

Systemen van interagerende colloïdale deeltjes blijken bijvoorbeeld goede macroscopische modellen te zijn voor veel fenomenen en processen op microscopisch niveau. Zo werd er een nieuw tweedimensionaal systeem van colloïdale deeltjes met absoluut gecalibreerde magnetische interactie succesvol gebruikt om de statische en dynamische eigenschappen van de faseovergang van een tweedimensionaal kristal naar vloeibare toestand te onderzoeken[1], andere voorbeelden kan men vinden in referenties [2] en [3].

Figuur 1 toont de grafische voorstelling van een sferisch patchy deeltje dat voorzien is van vier uitgestrekte patches op het oppervlak. Het belang van dit deeltje is gerelateerd aan de mogelijke toepassing om colloïdale structuren met de symmetrie van diamant te gebruiken om fotonische kristallen te vormen [4].

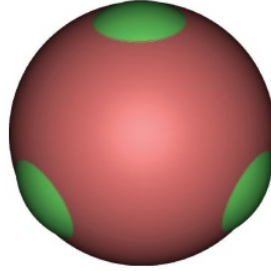
Patchy deeltjes met slechts één grote patch die gewoonlijk de helft van het oppervlak bedekt, worden Janusdeeltjes genoemd. Janusdeeltjes of Janussferen zijn hybride structuren die hydrofoob zijn aan één hemisfeer en negatief geladen aan de andere hemisfeer [5][6]. De opvallende eigenschap van Janusdeeltjes is dat ze amfiliciteit combineren met een colloïdale rigiditeit. Recent zijn Janusdeeltjes de focus van veel experimentele en theoretische studies, die gemotiveerd worden door hun potentiële toepassingen, zoals bijvoorbeeld het scheiden van binaire mengsels [7] of het autonoom pompen van passieve stoffen [8].

In [9] worden stabiele tweedimensionale clusters gevormd door interagerende Janusdeeltjes met een magnetisch moment. Het magnetisch moment is vooraf bepaald werd door evaporatie van Co/Pb- meergelaagde films op het bovenste van een dichtgepakte enkelvoudige laag van silicium deeltjes met een diameter van $d = 4.75\mu\text{m}$.

Hoewel er veel nieuwe inzichten zijn verkregen, moet men in het achterhoofd blijven houden dat de interacties slechts een idealisatie zijn en dat deze moeten behandeld worden als vertrekpunt voor de analyse van complexere en meer realistische situaties. Zelfs op de schaal van moleculen treden er anisotropische interacties op. Wanneer men naar grotere deeltjes gaat kijken, bijvoorbeeld in het mesoscopisch domein, heeft men te maken met effectieve interacties. Hier zal anisotropie in de interacties optreden door een onderliggende anisotropie

in de vorm. Wanneer men bijvoorbeeld met sferische deeltjes te maken heeft, kunnen deze geïnduceerde dipolen meedragen.

Het doel van deze theoretische bachelorthesis is het bestuderen van de vorming van patronen die teweeggebracht worden door de interactie van magnetische Janusdeeltjes in een parabolische opsluitingspotentiaal en deze te vergelijken met relevante experimentele data uit [9].



Figuur 1: Grafische voorstelling van een patchy deeltje. Het sferisch deeltje is voorzien van uitgestrekte patches op het oppervlak (groen gekleurd). Patches zijn meestal discreet en beperkt in aantal, de interactie tussen patches van verschillende deeltjes veroorzaakt de vorming van bepaalde structuren. Het deeltje dat hier getoond wordt heeft vier identieke patches die volgens een tetrahedrale geometrie georganiseerd zijn (de vierde patch bevindt zich aan de achterkant). Het belang van dit deeltje is gerelateerd aan de mogelijke toepassing om colloïdale structuren met de symmetrie van diamant te gebruiken om fotonische kristallen te vormen [4]. Bron: Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 6397–6410.

2 Model

In het begin van deze thesis worden geladen deeltjes in een parabolische potentiaal beschouwd. De kracht op het i^{de} deeltje wordt dan

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^e + \mathbf{F}_i^p \quad (1)$$

waarbij $\mathbf{F}_i^e$ de elektrostatische kracht is die het i^{de} deeltje ondervindt in het ensemble en $\mathbf{F}_i^p$ de kracht die het i^{de} deeltje voelt ten gevolge van de parabolische potentiaal.

De elektrostatische kracht dat het i^{de} deeltje in een ensemble van N deeltjes ondervindt, is dan $\mathbf{F}_i^e = \sum_{j \neq i}^{n-1} \mathbf{f}_{ij}^e$. Voor de elektrostatische interactie werd gebruik gemaakt van de Yukawa potentiaal (gescreende Coulomb): $V_{yukawa} = g^2 \frac{e^{-kmr}}{r}$ zodat $\mathbf{F}^e = -\nabla V_{yukawa}$.

Hierbij zijn g en k schaalconstanten, m is de amplitude van de potentiaal en r de afstand tussen twee geladen deeltjes. Het gebruik van de Yukawa potentiaal is gerechtvaardigd omdat een gescreende Coulombkracht experimenteel relevanter is dan een gewone Coulombkracht. Het gebruik van de Yukawa potentiaal wordt ook algemeen geaccepteerd in de literatuur.

De massa- en de schaalconstante werden gekozen zodat ze de beste overeenkomst vertoonden met het experiment. De kracht veroorzaakt door de parabolische potentiaal F^p is gelijk aan $-ar^2$, met a een evenredigheidsconstante.

Omdat de experimentele partikels zich in een vloeistof bevinden wordt er gebruik gemaakt van een overgedempte bewegingsvergelijking, deze wordt meestal gebruikt in gelijksoortige simulaties [9][10][11][12].

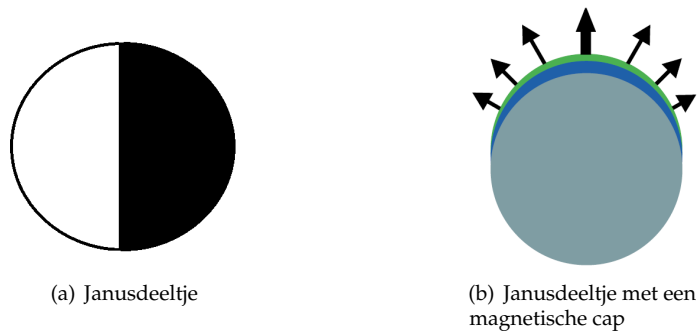
$$\eta v = - \sum_i F_i \quad (2)$$

In vergelijking (2) is η de viscositeitscoëfficiënt en F_i is de som van alle krachten in het systeem.

De simulatie voor de deeltjes in een parabolische potentiaal werd uitgevoerd voor verschillende aantallen deeltjes. Moleculaire dynamica (MD), i.e. de posities van deeltjes en dipolen worden bepaald door het numeriek oplossen van de bewegingsvergelijkingen van Newton. MD wordt gebruikt voor alle simulaties in deze thesis. De resultaten worden vergeleken met resultaten uit [10]. Deze vergelijking dient om de accuraatheid van de simulatie te controleren.

3 Janusdeeltjes als dipolen

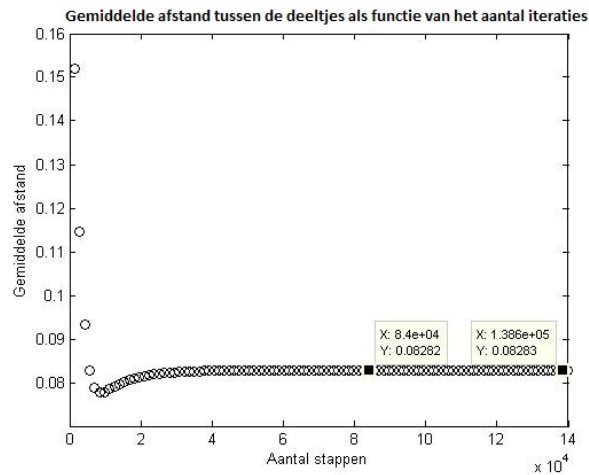
In deze thesis wordt, zoals hierboven reeds vermeld, gekeken naar een bepaald type patchy deeltjes: het Janusdeeltje. In figuur 2 (a) wordt een Janusdeeltje afgebeeld waarvan de helft van het oppervlak bedekt is met een patch, bijvoorbeeld een magnetisch materiaal. Een dergelijk deeltje zal dan een magnetisch moment hebben, zie figuur 2 (b). Deze thesis zal focussen op deze deeltjes, i.e. Janusdeeltjes met een magnetisch moment dat wordt veroorzaakt door een magnetische laag. De hardcore interactie van deze deeltjes wordt gesimuleerd door de posities constant te houden en vervolgens de interactie tussen de deeltjes in te schakelen. Uit de simulaties van de geladen deeltjes in de parabolische potentiaal zullen de posities voor de Janusdeeltjes geëxtraheerd worden. De interacties worden gesimuleerd door een dipool te gebruiken en de interactie tussen de dipolen van verschillende deeltjes zal dan bestudeerd worden.



Figuur 2: (a) Weergave van een Janusdeeltje. De rechterhelft (zwart) kan bijvoorbeeld een patch magnetisch materiaal zijn. (b) Een Janusdeeltje bedekt met magnetisch materiaal. De kleine zwarte pijlen tonen de magnetische momenten op verschillende plaatsen op het oppervlak van het deeltje. De grote zwarte pijl illustreert het resulterende magnetisch moment. De rechtse afbeelding in deze figuur werd genomen uit [9].

4 Stabiele configuraties in een parabolische potentiaal

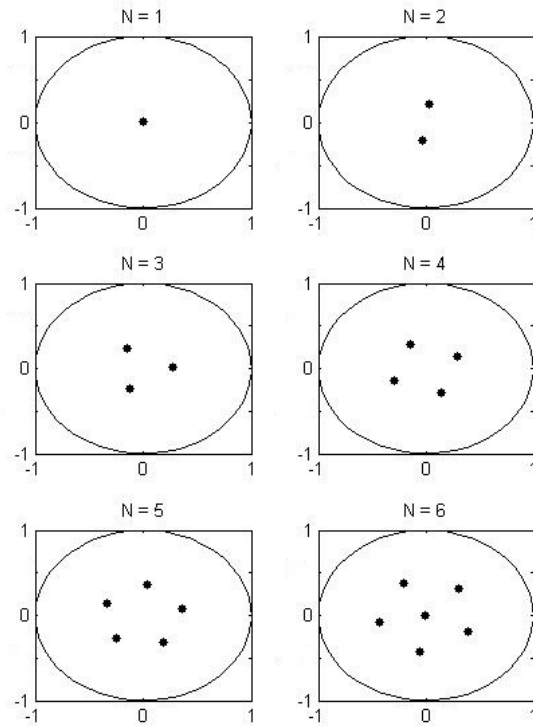
Eerst worden de resultaten getoond van de simulaties van geladen deeltjes in een parabolische potentiaal. De bekomen configuraties worden genoteerd als volgt $(k, l, m, \dots)$ waarbij k telkens de binnenste schil voorstelt, l de schil daarrond, etc. De beginposities werden willekeurig gegenereerd. Bij elke zes configuraties die in de onderstaande figuren worden weergegeven, zal telkens een geschikt aantal iteraties gekozen worden op basis van de convergentie van de configuratie met het meest aantal deeltjes van elke figuur. Dit werd gedaan om een geschikte keuze te maken tussen accuraatheid en rekentijd, daar er voor elke configuratie 20 keer een simulatie werd uitgevoerd. De bekomen grondtoestanden zullen worden vergeleken met deze gepubliceerd in de literatuur waarbij systemen met interagerende deeltjes zoals vortices[10] en Wignerkristallen [11][12][13][14][15][16] bestudeerd werden.



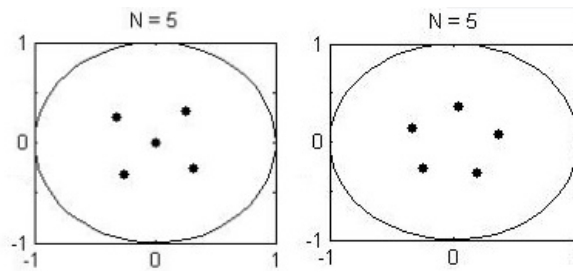
Figuur 3: Convergentie van een configuratie met zes deeltjes. De coördinaten van de punten waarvan de gemiddelde afstand 10^{-6} verschilt, worden ook getoond om een volledig beeld te krijgen van de convergentie.

Op figuur 3 wordt de convergentie voor een structuur met zes deeltjes weergegeven: er treedt al een redelijke convergentie op na ongeveer 100 000 iteraties. Het eerste punt waar de coördinaten bijstaan, is het laatste data punt dat 10^{-6} verschilt van het laatste punt.

In Figuur 4 worden de configuraties voor deeltjes met $N = 1$ tot 6 getoond. Er werd voor $N=1$ tot 4 telkens een structuur met één schil gevonden, voor de configuratie met vijf deeltjes werden twee toestanden bekomen: een (5)-structuur en een (1,4)-structuur. De laatste configuratie wordt niet in [10] vermeld, de overige configuraties zijn allen in overeenstemming met [10]. Voor $N=6$ wordt een configuratie met twee schillen gevonden.



Figuur 4: Configuraties voor een systeem met een aantal deeltjes van één tot en met zes.

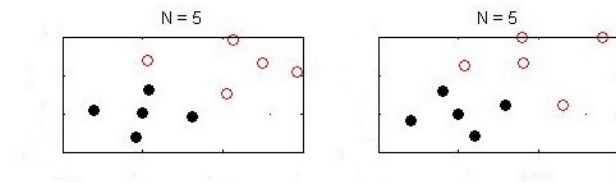


Figuur 5: De twee stabiele configuraties voor een systeem bestaande uit vijf deeltjes die resulteerden uit de simulaties.

Tabel 1: Configuraties van systemen bestaande uit één tot en met zes deeltjes.

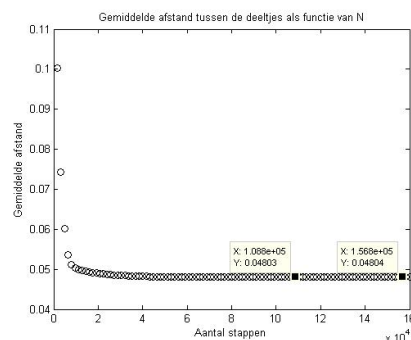
N	1	2	3	4	5	6
Configuratie	(1)	(2)	(3)	(4)	(5), (1,4)	(1,5)

Uit herhaalde simulaties lijkt het dat de twee mogelijk configuraties voor een ensemble met vijf deeltjes lijken afhankelijk te zijn van de beginposities van de deeltjes: meestal komt de gewone (5)-configuratie voor en af en toe (3 van de 20 simulaties) diegene met de (1,4)-configuratie. De (1,4)-configuratie lijkt meer op te treden als de beginpositie al wat lijkt op deze structuur, i.e. één deeltje dat duidelijk ingesloten zit door de andere vier. In figuur 6 worden twee configuraties met vijf deeltjes getoond die een (1,4)-configuratie hebben (zwart), samen met hun beginposities (rood). Hieruit blijkt dat effectief in de beginposities een deeltje al redelijk ingesloten zit. De bekomen configuratie lijkt dus vrij intuïtief.



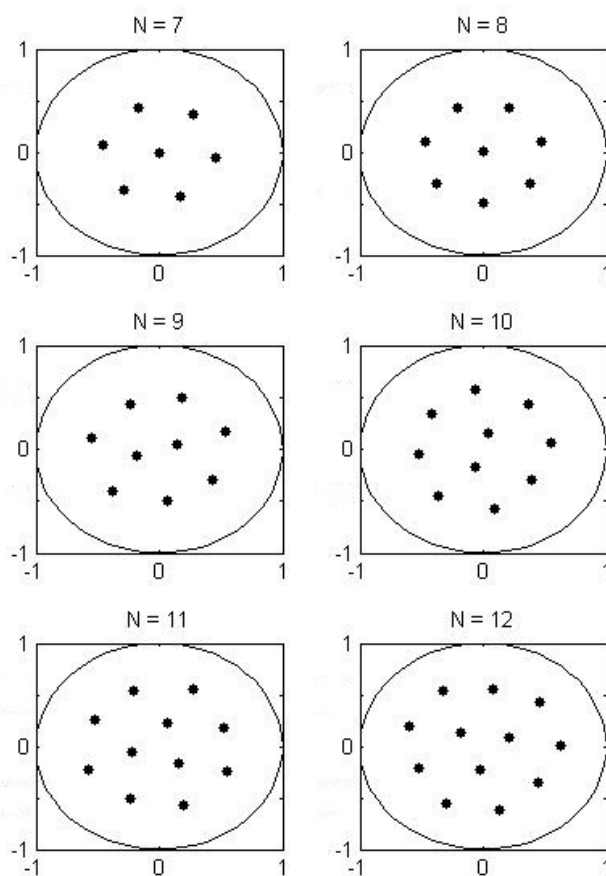
Figuur 6: De twee gevonden stabiele configuraties voor vijf deeltjes. De rode deeltjes stellen de beginposities voor en de zwarte stellen de geconvergeerde eindtoestand voor.

Deze gehele procedure, eerst het aantal iteraties bepalen en nadien de configuraties, werd herhaald voor een volgend aantal deeltjes, namelijk zeven tot twaalf. In figuur 7 wordt getoond hoe het aantal iteraties bepaald is. Het eerste aangeduide datapunt verschilt opnieuw 10^{-6} van het tweede aangeduide datapunt. Op basis hiervan wordt het aantal iteraties voor configuraties met zeven tot twaalf deeltjes op 120 000 geschat.



Figuur 7: De convergentie van de gemiddelde afstand voor een configuratie met twaalf deeltjes.

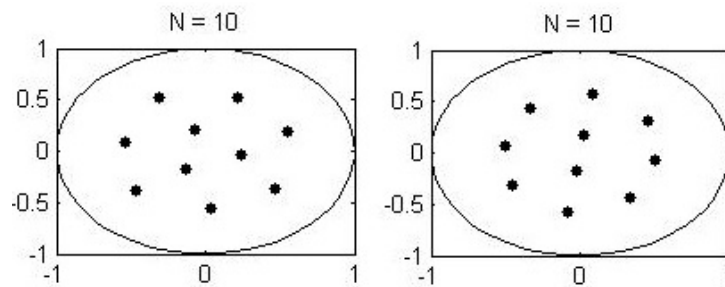
Voor configuraties met zeven tot twaalf deeltjes wordt een configuratie gevonden met twee schillen, zie figuur 8. Voor $N=7$ tot 8 bevindt er zich één deeltje in de binnenste schil, voor $N=9$ en 10 bevinden er zich twee deeltjes in de binnenste schil en voor $N=11$ en 12 zijn er drie deeltjes aanwezig in de binnenste schil. Er werd wel een tweede stabiele configuratie met tien deeltjes gevonden met drie deeltjes in de eerste schil. De andere configuraties komen overeen met [10]. Tabel 2 geeft een overzicht van de configuraties.



Figuur 8: De configuraties van systemen van zeven tot twaalf deeltjes.

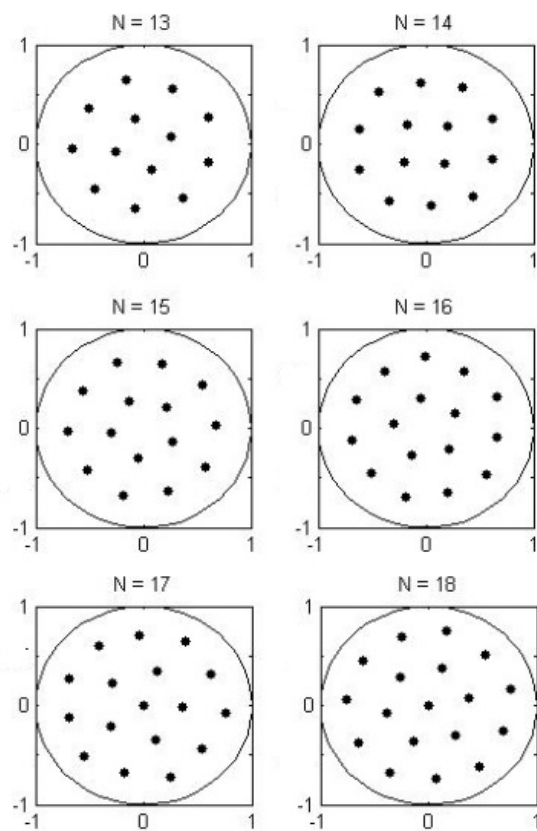
Tabel 2: De configuraties van systemen met zeven tot en met twaalf deeltjes.

N	7	8	9	10	11	12
Configuratie	(1,6)	(1,7)	(2,7)	(2,8),(3,7)	(3,8)	(1,5,11)



Figuur 9: De twee mogelijke configuraties voor een systeem met tien deeltjes.

De configuraties voor $N = 13$ tot 16 bestaan uit twee schillen, zoals te zien is op figuur 10. Voor $N = 13$ en 14 bestaat de binneste schil uit vier deeltjes en voor $N = 15$ tot 16 bestaat de binneste schil uit vijf deeltjes. Vanaf $N = 17$ wordt er een structuur met drie schillen gevonden en zowel voor $N = 17$ als voor $N = 18$ bevindt er zich één deeltje in de binneste schil. Dit alles is in overeenstemming met [10], met uitzondering voor de configuraties met 18 en 15 deeltjes. Voor $N = 18$ worden er in de tweede schil echter zes deeltjes gevonden in plaats van vijf in de literatuur en voor $N = 15$ bestaat de eerste schil uit vijf deeltjes in plaats van vier. Tabel 3 geeft een overzicht van deze configuraties.

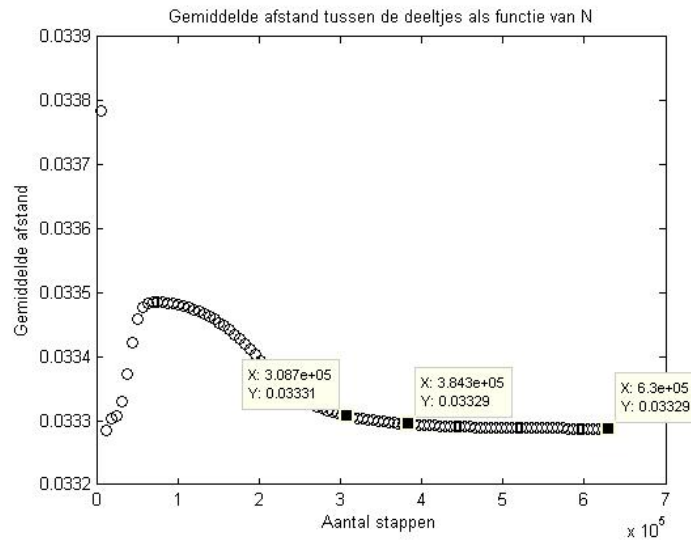


Figuur 10: De configuraties van systemen van dertien tot en met achttien deeltjes.

Tabel 3: Overzicht van de configuraties voor systemen bestaande uit dertien tot en met achttien deeltjes.

N	13	14	15	16	17	18
Configuratie	(4,9)	(4,10)	(5,10)	(5,11)	(1,5,11)	(1,6,11)

Voor een systeem bestaande uit 19 tot en met 22 deeltjes, wordt opnieuw dezelfde merkmethode aangehouden. Eerst wordt het nodige aantal iteraties bepaald, de resultaten worden weergegeven in figuur 11. Hieruit blijkt dat voor dit systeem het aantal iteraties in de volgende simulaties 500 000 bedragen.

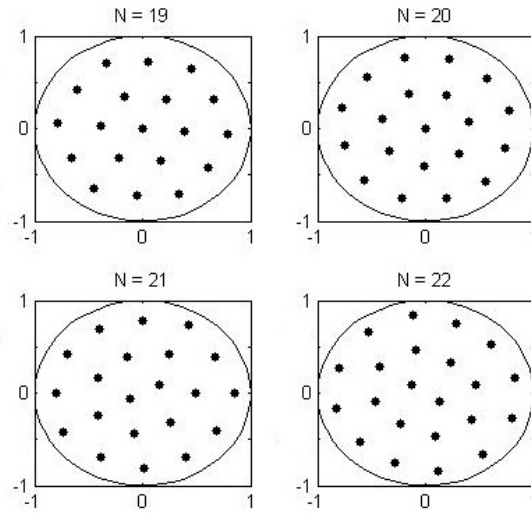


Figuur 11: De convergentie van de gemiddelde afstand van een configuratie met negentien deeltjes.

De resultaten van de simulaties om de configuratie te bepalen worden weergegeven in figuur 12. Deze zijn voor $N = 19$, 21 en 22 afwijkend van configuraties gevonden in [10]. Er werd voor $N = 19$ naast de configuratie (1,6,12) ook de (1,7,11)-configuratie gevonden; bij die laatste zit een deeltje dat zich oorspronkelijk van de buitenste schil bevond, nu in de middelste schil. Voor $N = 20$ werd dezelfde configuratie bekomen als in [10], meer bepaald (1,7,12). Voor $N = 21$ en $N = 22$ werd opnieuw een verschillend resultaat bekomen, namelijk (1,7,13) en (2,7,12) in plaats van (1,7,13) voor $N = 21$ en (2,8,12) in plaats van (1,8,13) als $N = 22$. Tabel 4 geeft een overzicht van de verschillende configuraties bij verschillende aantallen van deeltjes.

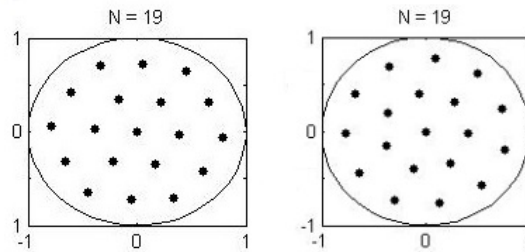
Tabel 4: Overzicht van de configuraties voor systemen bestaande uit 19 tot en met 22 deeltjes.

N	19	20	21	22
Configuratie	(1,6,12), (1,7,11)	(1,7,12)	(1,7,13), (2,7,12)	(2,8,12)



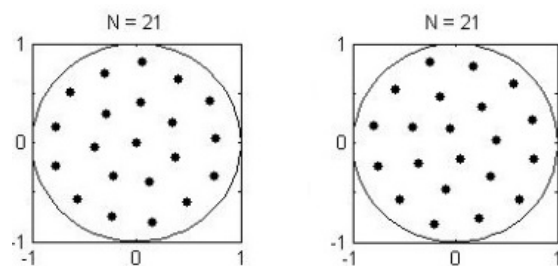
Figuur 12: De configuratie van systemen bestaande uit 19 tot 22 deeltjes.

Voor systemen met 19 en 21 deeltjes zijn twee verschillende configuraties gevonden. Beide mogelijkheden staan naast elkaar afgebeeld in respectievelijk figuur 13 en figuur 14. Het verschil tussen de configuraties van het systeem met 19 deeltjes zit in de tweede en de derde schil, terwijl het verschil in het geval met 21 deeltjes in de eerste en de derde schil zit.



Figuur 13: De (1,6,12)-configuratie (links) en de (1,7,11)-configuratie (rechts) voor $N = 19$.

Een algemeen overzicht van de gevonden configuraties voor alle onderzochte deeltjesaantallen wordt gegeven in tabel 15. Voor $N = 1$ tot en met 5 werd een structuur gevonden met één schil, met uitzondering van $N = 5$, hier werden twee mogelijke configuraties gevonden: een configuratie met één schil en een configuratie met twee schillen (1,4). Dit is met uitzondering van de (1,4)-configuratie in overeenstemming met [10]. Voor $N = 6$ tot en met



Figuur 14: De (1,7,13)-configuratie (links) en de (2,7,12)-configuratie (rechts) voor $N = 21$.

16 werd een structuur met twee schillen gevonden, wat ook weer volledig in overeenstemming met de literatuur is. Een structuur met drie schillen werd bekomen voor deeltjes van 17 tot 22. Hier werden ook andere configuraties gevonden dan beschreven in [10]. In het algemeen komen de structuren goed overeen met systemen van intergerende deeltjes[11][12][13][14][15][16].

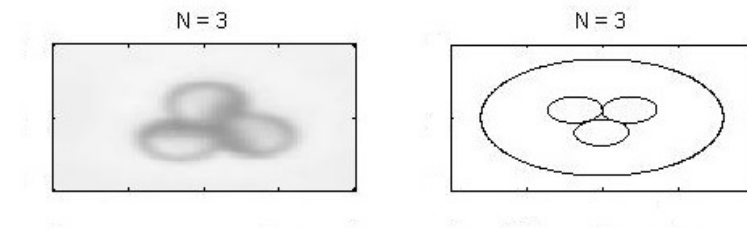
Figuur 15: Overzicht van de gevonden configuraties voor systemen met deeltjes van 1 tot en met 22.

N	1	2	3	4	5	6	7	8
Configuratie	(1)	(2)	(3)	(4)	(5),(1,4)	(1,5)	(1,6)	(1,7)
N	9	10	11	12	13	14	15	16
Configuratie	(2,7)	(2,8),(3,7)	(3,8)	(3,9)	(4,9)	(4,10)	(5,10)	(5,11)
N	17	18	19	20	21	22		
Configuratie	(1,5,11)	(1,6,11)	(1,6,12),(1,7,11)	(1,7,12)	(1,7,13),(2,7,12)	(2,8,12)		

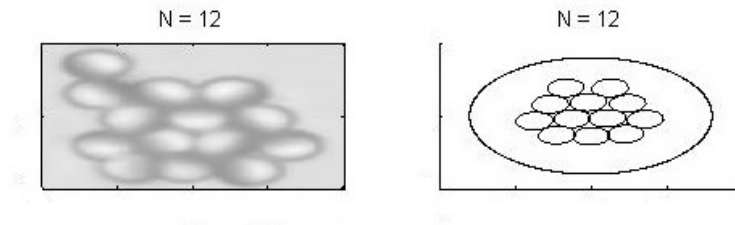
5 Dichtgepakte clusters

Nu blijkt dat de code de geladen deeltjes in een Yukawa potentiaal accuraat kan beschrijven, kan de hardcore interactie gesimuleerd worden. De posities van deze deeltjes worden bekomen door de posities te nemen uit de simulaties van hierboven en hun radius wordt gekozen zodat ze elkaar raken. Op deze manier is het alsof er hardcore interactie optreedt.

Figuur 16 toont links een dichtgepakte structuur van drie deeltjes uit een experiment met magnetische Janusdeeltjes met daarnaast (rechts) de gesimuleerde posities van deze deeltjes. Op figuur 17 wordt hetzelfde getoond, maar dan in het geval voor een systeem met twaalf deeltjes.

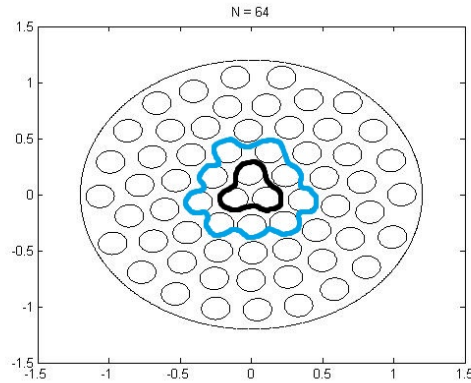


Figuur 16: De experimenteel waargenomen configuratie van drie deeltjes (links) [9] en rechts de gesimuleerde posities van deze deeltjes.



Figuur 17: De experimenteel waargenomen configuratie van twaalf deeltjes (links) [9] en rechts de gesimuleerde posities van deze deeltjes.

De configuratie met twaalf deeltjes ((3,9)) kan ook worden bekomen door de twee binnenste schillen van een $N = 27$ (3,9,15)-configuratie te gebruiken. Ook andere configuraties waarvan deeltjes op de binnenste twee schillen (3,9) zijn, komen in aanmerking, zoals bijvoorbeeld $N = 64$. Op de onderstaande figuur wordt dit principe grafisch weergegeven. In het geval dat een systeem met 64 deeltjes genomen wordt, zal de afstand tussen de deeltjes van de twee binnenste schillen ((3,9)) kleiner zijn. Dit leunt dichter aan bij de resultaten van [9] dan de andere methodes, dus zal de ' $N = 64$ '-methode bij systemen van 12 deeltjes in het vervolg van de simulaties gebruikt worden.



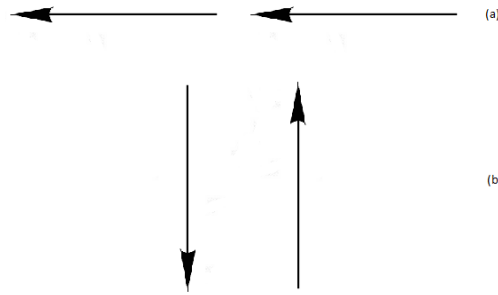
Figuur 18: (3,9)-structuur gesimuleerd aan de hand van een systeem met 64 deeltjes.

5.1 Dipool interactie

Het aanbrengen van de magnetische caps op een deeltje veroorzaakt een dipool-moment. In deze thesis wordt een dipool gesimuleerd door een positieve en een negatieve lading op elk deeltje te plaatsen, waarbij de dipool vrij kan roteren in het tweedimensionale vlak.

Eerst werd er getest of eenvoudige zaken gereconstrueerd konden worden, zoals de mogelijke oriëntaties van twee dipolen in hetzelfde vlak. Vervolgens werd gekeken of de oriëntaties gevonden in het experiment beschreven in [9] gereconstrueerd konden worden door het verschuiven van de dipool ten opzichte van het centrum en het verlengen of verkorten van dipolen.

De toestand van twee interagerende dipolen kon correct geconstrueerd worden in overeenstemming met de theorie, namelijk een toestand waarbij dipolen in elkaars verlengde liggen. Merk op dat de pijl beschouwd kan worden als de positieve kant en de staart als de negatieve kant van de dipool. De tweede mogelijke toestand voor twee interagerende dipolen, diegene waarbij de dipolen parallel aan elkaar in tegengestelde richting wijzen (zie figuur 19), werd niet gevonden. Waarschijnlijk zijn meer runs nodig dan de honderd uitgevoerde in deze simulaties om deze te kunnen vinden. Het is volgens de theorie, zie onderstaande vergelijkingen, zeker logisch dat toestand met twee antiparallelle toestanden minder voorkomt, daar de energie hiervan groter is dan de andere toestand.



Figuur 19: De mogelijke toestanden van twee dipolen die met elkaar interageren, (a) kon wel gesimuleerd worden, (b) niet.

De potentiële energie van de toestand waarbij de dipolen in elkaars verlengde liggen $V_{\rightarrow\rightarrow}$ wordt gegeven door

$$V_{\rightarrow\rightarrow} = \frac{-2\mu_A\mu_B}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (3)$$

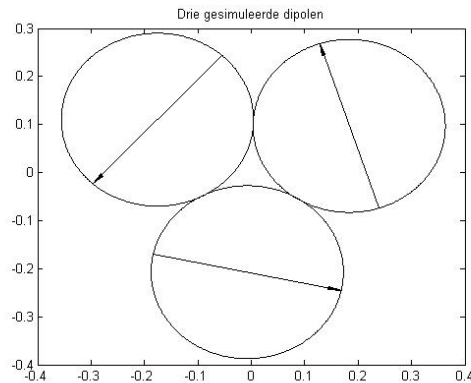
De potentiële energie van de antiparallelle toestand $V_{\uparrow\downarrow}$ wordt gegeven door

$$V_{\uparrow\downarrow} = \frac{-\mu_A\mu_B}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (4)$$

met μ het dipoolmoment en ϵ_0 de permitiviteit van het vacuüm. r is de lengte tussen de twee dipolen.

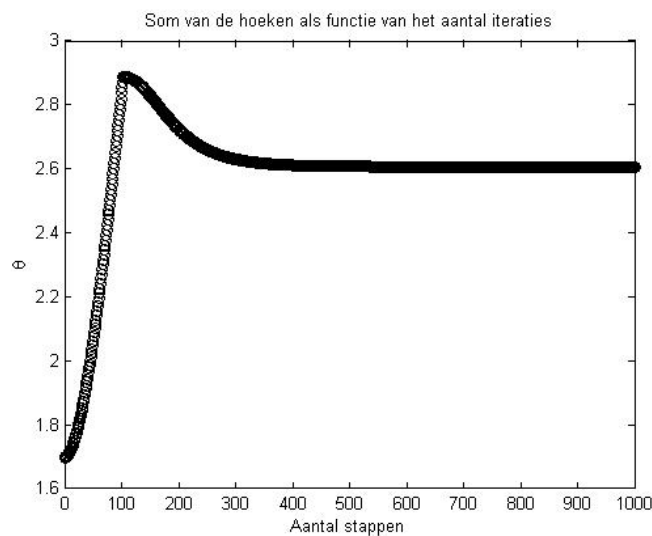
Uit de bovenstaande vergelijkingen blijkt dat de antiparallelle toestand een potentiële energie heeft die twee keer zo groot is als de andere toestand.

In figuur 20 wordt een eenvoudig systeem getoond met drie dipolen; de dipolen vormen telkens een hoek van zestig graden ten opzichte van elkaar. Dit lijkt aannemelijk en is ook in overeenstemming met wat gevonden werd voor drie Janusdeeltjes in [9]. In deze simulatie wordt er wel een dipool gebruikt die symmetrisch rond het middelpunt is verdeeld en we weten niet hoe de effectieve dipool in het experiment in [9] eruit ziet. Toch lijkt deze bekomen configuratie aannemelijk.



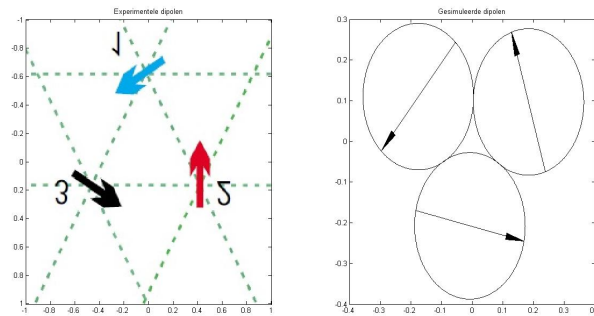
Figuur 20: Drie gesimuleerde dipolen die met elkaar interageren.

Een volgende stap in de simulaties was het bepalen van het minimum aantal iteraties om convergentie te bereiken in een systeem met drie dipolen. Convergentie wordt bereikt als de som van de hoeken van de dipolen niet meer significant veranderen bij volgende iteraties. Uit de grafiek in figuur 21 blijkt dat er slechts weinig iteraties nodig zijn om deze convergentie te bereiken. Het vervolg van de simulaties wordt daarom met 1000 iteraties uitgevoerd.



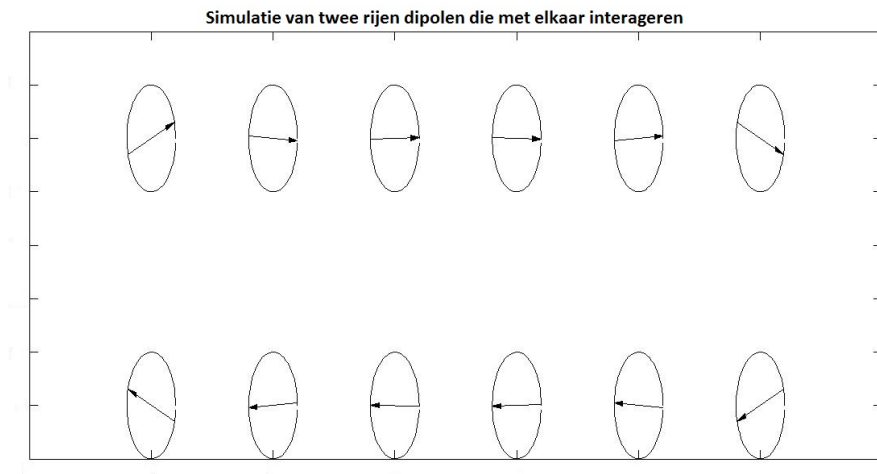
Figuur 21: De som van de hoeken van de dipolen als functie van het aantal iteraties.

Als de gesimuleerde interactie van drie dipolen vergeleken wordt met de experimentele interactie uit [2], blijkt uit figuur 22 dat de beide gevallen gelijk zijn. Zowel experimenteel als gesimuleerd bleken de hoeken tussen de drie dipolen zestig graden te zijn.



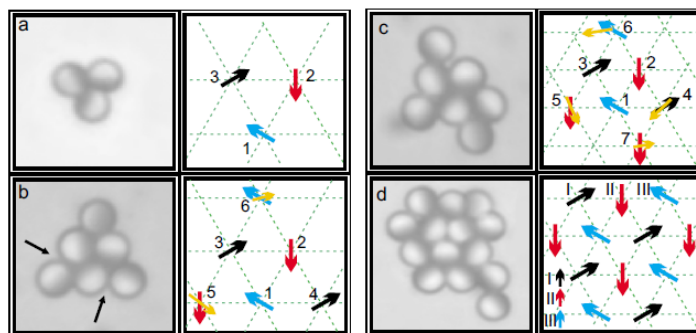
Figuur 22: Schematische voorstelling van de oriëntaties van magnetische Janus-deeltjes, experimenteel (links) [2] en rechts gesimuleerd.

Tot slot werden nog twaalf dipolen op twee parallelle lijnen geplaatst om te kijken of ook hier de code de dipool-interactie juist kan beschrijven. De resultaten hiervan worden afgebeeld in figuur 23. De bekomen configuratie is te verwachten vanuit de theorie. Merk op dat er wel randeffecten kunnen optreden, maar dit is ook zo in de realiteit.



Figuur 23: Twee parallelle rijen van telkens zes dipolen van gelijke lengte die met elkaar interageren.

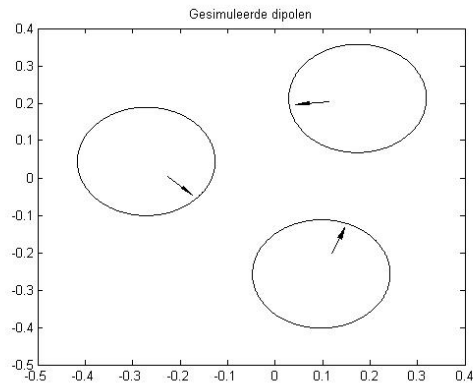
In figuur 24 worden de bekomen experimentele resultaten uit [9] getoond. De afbeeldingen rechts (afbeeldingen met de pijlen) tonen het schematisch overzicht van de ordening van de macrospin op een rooster. Zwarte, rode en blauwe pijlen zijn de experimenteel gevonden oriëntaties en de gele pijlen staan voor de oriëntaties van de magnetische momenten die afwijken van de geprefereerde richtingen. (a) toont de initiële nucleus die drie deeltjes bevat. De ordening van de magnetische momenten van de deeltjes correspondeert met de minimale energie. (b) toont de laagste energie ordening voor zes deeltjes. Het bovenste deeltje is lichtjes uit het vlak getild. Op (c) worden de oriëntaties van de magnetische caps voor een structuur met zeven deeltjes weergegeven. (d) is een structuur met veertien deeltjes: twaalf deeltjes in de cluster zijn dichtgepakt en de additionele twee deeltjes rechts vanonder hebben geen invloed op de gevormde magnetische ordening.



Figuur 24: De experimentele interagerende magnetische Janusdeeltjes [9].

5.2 Vergelijking met experiment

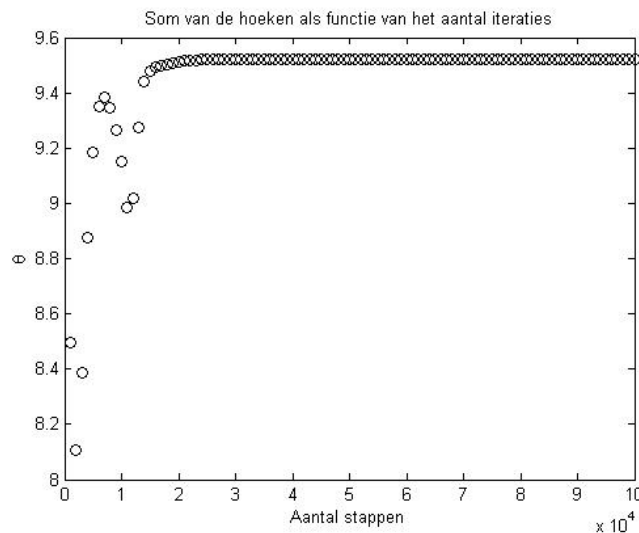
De structuur met twaalf deeltjes in [9] kon niet meer gesimuleerd worden voor deeltjes met een dipool die symmetrisch rond het deeltje verdeeld is. Er werd daarom geprobeerd om via een asymmetrische dipool, i.e. een dipool die verschoven is ten opzichte van het middelpunt, deze structuren te bekomen en simulaties uit te voeren voor verschillende lengten van dipolen. Eerst werd gekeken naar welke dipolen alvast de configuratie in figuur 24 (a) opleverden. Op figuur 25 is een voorbeeld weergegeven van asymmetrische dipolen die voldoen aan figuur 24 (a). Dit werd gedaan omdat er voor bepaalde dipolen zelfs deze configuratie al niet bekomen kon worden. Deze werden dan ook uitgesloten. Vanuit diegenen die wel al aan figuur 24 (a) voldeden, werd gekeken of ze 24 (d) konden vormen. Inderdaad voor sommige dipolen werd een gelijkaardige configuratie gevonden. Figuur 27 toont een voorbeeld van een bepaalde dipool die voldoet aan 24 (a) en de structuur met twaalf deeltjes redelijk kan reproduceren. In deze figuur zijn de zwarte pijlen de gesimuleerde oriëntaties van de dipolen en de rode pijlen de afwijking van deze zwarte pijlen ten opzichte van deze in figuur (d). De parameters van de dipolen in het model (sterkte van de interactie, lengte en hun positie) werden gekozen zodat ze het best overeenkwamen met de experimentele configuraties. Er kan enkel sprake zijn van een kwalitatieve overeenkomst omdat de experimentele parameters die nodig zijn om alle parameters van het model te specificeren, niet gekend zijn.



Figuur 25: Drie gesimuleerde asymmetrische dipolen die met elkaar interageren, de toestand is in overeenstemming met [9].

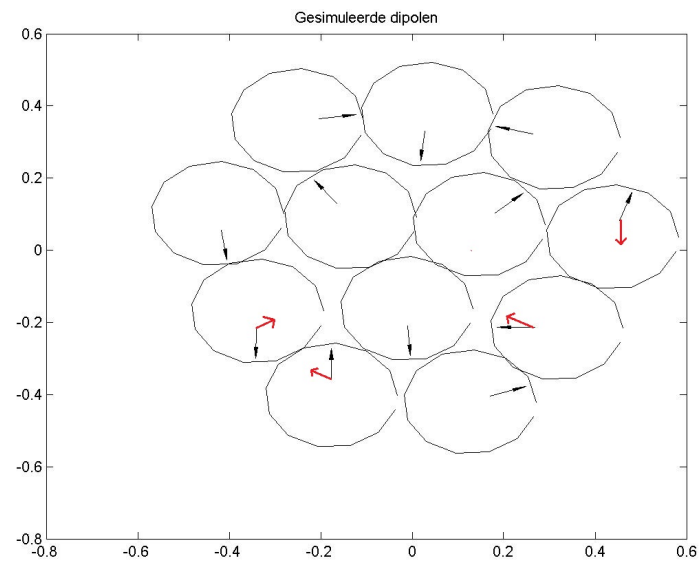
Er werd ook geprobeerd om eerst de binnenste drie dipolen te laten interageren en dan de ring van de resterende dipolen daarrond aan te brengen, omdat er in het experiment misschien de deeltjes één voor één aangebracht werden. Hier werd echter geen verschillend resultaat bekomen dan wanneer de Janusdeeltjes allemaal met elkaar mogen interageren.

Ook voor de simulatie met twaalf dipolen werd nagegaan hoeveel iteraties er nodig zijn om geen significante verandering van de som van de hoeken tussen de dipolen waar te nemen. In figuur 26 wordt van deze test het resultaat weergegeven. Op basis hiervan werd het aantal nodige iteraties op 50 000 geschat.

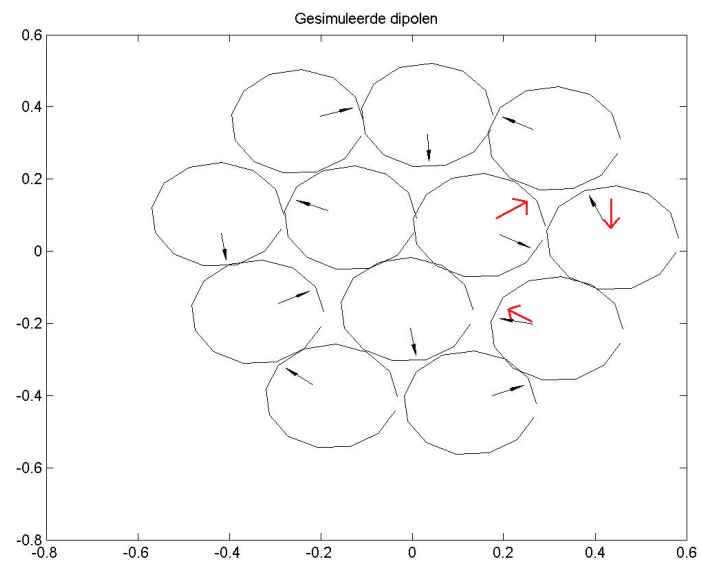


Figuur 26: Indicatie voor het aantal nodige iteraties voor experimenten met twaalf dipolen.

Uit figuren 28 en 27 blijkt dat een vrij goede kwalitatieve overeenstemming met het experiment: de zwarte pijlen zijn de gesimuleerde oriëntaties van de dipolen en de rode pijlen in beide figuren tonen de afwijkingen ten opzichte van het experiment van [9]. Er zijn slechts respectievelijk vier en drie deeltjes die niet helemaal georiënteerd zijn als in [9]. Merk op dat de twee getoonde afbeeldingen de experimentele configuratie het beste benaderde, dit als gevolg van een selectie van de beste parameters voor de dipool (lengte en verschuiving).



Figuur 27: Twaalf gesimuleerde dipolen die met elkaar interageren.



Figuur 28: Twaalf gesimuleerde dipolen die met elkaar interageren.

6 Conclusie en verdere studie

In deze thesis werd zelfassemblage van patchy colloïden, in het bijzonder Janusdeeltjes die gedeeltelijk bedekt zijn met een magnetische coating en die opgesloten zijn in een parabolische potentiaal, numeriek bestudeerd in twee dimensies. Als eerste stap werden de grondtoestanden van geladen colloïdale deeltjes die interageren via de Yukawa potentiaal in een parabolische potentiaal bestudeerd. De berekende stabiele configuraties tonen schilstructuren die erg gelijkaardig zijn aan structuren die eerder gevonden werden in systemen met interagerende deeltjes, bijvoorbeeld vortices in supergeleidende schijven en wignerkristallen. Voor systemen van $N = 1$ tot en met 4 werd slechts één schil gevonden. Systemen met vijf deeltjes kunnen zowel een één-schilstructuur als een structuur met twee schillen vormen. Voor $N = 6$ tot en met 16 is het systeem georganiseerd in een twee-schilstructuur. Vanaf dat een systeem met 17 deeltjes bevat, wordt een structuur met drie schillen gevormd. De analyse is gebeurd tot $N = 22$.

Vervolgens werd de formatie van clusturs van magnetische Janusdeeltjes bestudeerd en werd de oriënterende orde in de clusters geanalyseerd. In een al bestaand experiment werden clusters van magnetische Janusdeeltjes geobserveerd, dus om die condities te kunnen simuleren werd er geopteerd om dichtgepakte configuraties te beschouwen; i.e. Janussferen (i.e. schijven in twee dimensies) die elkaar raken. Op deze manier werd er een eindige radius voor de deeltjes geïntroduceerd en werden ze geplaatst op posities die gevonden werden voor symmetrische configuraties van geladen deeltjes.

Om de oriëntatie van de Janusdeeltjes in de cluster te berekenen werd een methode gevolgd die in het experimentele werk werd voorgesteld, i.e. behandel elk Janusdeeltje als een elementaire dipool. Inderdaad, het magnetisch moment van elke Januscolloïde kan effectief worden voorgesteld door een dipool met een bepaalde lengte die gericht is langs de magnetische cap van het deeltje. Via het aanpassen van de interactiesterkte, de lengte en de verschuiving van de dipolen ten opzichte van het centrum is het gelukt om de oriënterende orde van de clusters te berekenen die kwalitatief vrij goed overeenkomt met deze die geobserveerd werd in het experiment.

Er werd opgemerkt dat wanneer meer deeltjes werden toegevoegd aan de simulatie (in het experiment werden enkel kleinere clusters, van bijvoorbeeld twaalf deeltjes bestudeerd) er een betere overeenstemming is met het de posities van de deeltjes in het experiment. Er werd dus gevonden dat als een grote cluster ($N = 64$) werd gesimuleerd en vervolgens het centrale deel werd vergeleken, de posities van de deeltjes beter overeenstemmen met het experiment.

Het lijkt ook aannemelijk dat een analoog verschijnsel zal optreden voor de oriëntaties van de dipolen, i.e. dat de extra aanwezige dipolen in een systeem van 64 deeltjes de oriëntatie van de binnenste twaalf dipolen mee sturen, om zo een betere overeenkomst tussen simulaties en experiment te verkrijgen. Dit kan in elk geval in de toekomst getest worden.

De simulaties demonstreren dat de complexe interactiepotentialen (die net gekarakteriseerd worden door een groot aantal onbekende parameters) tussen magnetische Januspartikels efficiënt vervangen kunnen worden door een vrij eenvoudige dipoolrepresentatie. De berekende patronen die tot stand zijn gekomen door deze benadering te gebruiken zijn in goede kwalitatieve overeenstemming met de experimenteel geobserveerde clusters.

Als verdere stap kan worden voorgesteld de parameters van de dipolen verder te optimaliseren. Als verdere doelstelling wordt gepland om de symmetriebreking van de clusters (te wijten aan een extra veld in het vlak) en dan de mogelijke hysteresis te analyseren tijdens de herstructurering van de deeltjes in de cluster. Ook kunnen meer realistische parameters berekend worden +9*+ers- resdie uit het experiment bekomen kunnen worden in plaats van de parameters van het huidige eenvoudige model.

Referenties

- [1] K. Zahn, R. Lenke, and G. Maret. Two-stage melting of paramagnetic colloidal crystals in two dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, 82:2721–2724, Mar 1999.
- [2] A. B. Schofield, P. N. Pusey, and P. Radcliffe. Stability of the binary colloidal crystals aB_2 and aB_{13} . *Phys. Rev. E*, 72:031407, Sep 2005.
- [3] A. Schofield P. N. Pusey U. Gasser, E. R. Weeks and D. A. Weitz. Real-space imaging of nucleation and growth in colloidal crystallization. *Science*, 292, 2001.
- [4] Martin Maldovan and Edwin L. Thomas. Diamond-structured photonic crystals. *Nat Mater*, 3(9):593–600, Sep 2004.
- [5] Q. Chen et al. *Science*, 331(199), 2011.
- [6] E. Luijten S. Granik L. Hong, A. Cacciuto. Using self-driven microswimmers for particle separation. *Langmuir*, (621), (2008).
- [7] K. Nelissen M. Kong W. Yang, V. R. Misko and F. M. Peeters. Using self-driven microswimmers for particle separation. *Soft Matter*, 8 (19)(199):5175 – 5179, 2012.
- [8] Pulak K. Ghosh, Vyacheslav R. Misko, Fabio Marchesoni, and Franco Nori. Self-propelled janus particles in a ratchet: Numerical simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 110:268301, Jun 2013.
- [9] Larysa Baraban, Denys Makarov, Manfred Albrecht, Nicolas Rivier, Paul Leiderer, and Artur Erbe. Frustration-induced magic number clusters of colloidal magnetic particles. *Phys. Rev. E*, 77:031407, Mar 2008.
- [10] V. R. Misko, B. Xu, and F. M. Peeters. Formation and size dependence of vortex shells in mesoscopic superconducting niobium disks. *Phys. Rev. B*, 76:024516, Jul 2007.
- [11] E. Wigner. On the interaction of electrons in metals. *Phys. Rev.*, 46:1002–1011, Dec 1934.
- [12] V.M. Bedanov and F.M. Peeters. *Phys. Rev. B*, 49(205208):2667, 1994.
- [13] G. Piacente, I. V. Schweigert, J. J. Betouras, and F. M. Peeters. Generic properties of a quasi-one-dimensional classical wigner crystal. *Phys. Rev. B*, 69:045324, Jan 2004.
- [14] G. Piacente and Phys. Rev. B F. M. Peeters. *Eur. Phys. J. B.*, 72(205208), 2005.
- [15] J. E. Galván-Moya, V. R. Misko, and F. M. Peeters. Generic ordering of structural transitions in quasi-one-dimensional wigner crystals. *Phys. Rev. B*, 90:094111, Sep 2014.
- [16] A. A. Vasylenko and V. R. Misko. *Eur. Phys. J. B.*, 88(105), 2015.