

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL DE SUSPENSÕES COLOIDAIAS  
DE NANOPARTÍCULAS EM SOLVENTES ORGÂNICOS

Diego Guedes Sobrinho

São Carlos  
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL DE SUSPENSÕES COLOIDAIAS  
DE NANOPARTÍCULAS EM SOLVENTES ORGÂNICOS

Diego Guedes Sobrinho\*

Dissertação de Mestrado apresentada como parte dos  
requisitos para a obtenção do título de MESTRE EM  
QUÍMICA, área de concentração FÍSICO-QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. André Farias de Moura

\* Bolsista CAPES

São Carlos  
2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

G924et Guedes Sobrinho, Diego.  
Estudo teórico computacional de suspensões coloidais de nanopartículas em solventes orgânicos / Diego Guedes Sobrinho. -- São Carlos : UFSCar, 2013.  
76 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

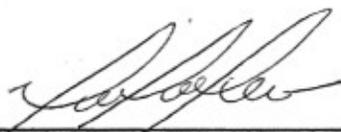
1. Física e química teórica. 2. Nanopartículas (coarse-grained). 3. Dinâmica molecular. 4. Distribuição radial de pares. 5. Potencial de força média. I. Título.

CDD: 541 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Mestrado Acadêmico**

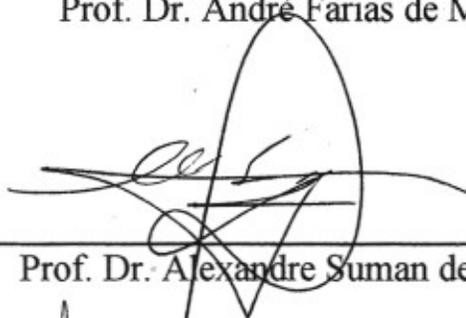
---

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico do candidato **Diêgo Guedes Sobrinho**, realizada em 12 de março de 2013:*



---

Prof. Dr. André Farias de Moura



---

Prof. Dr. Alexandre Suman de Araujo



---

Prof. Dr. Edson Roberto Leite

*Dedico este trabalho à minha mãe, Rose, por me ensinar as questões do amor; e ao meu pai,  
Ivanilton, pelas questões de honra e coragem.*

*Questions of science, science and progress, do not speak as loud as my heart - Chris Martin*

# Agradecimentos

Ao professor Dr. André Farias de Moura pela orientação e confiança.

Aos colegas do Laboratório de Química Quântica e Termodinâmica de Líquidos (LQT) pelas discussões científicas e pelo suporte técnico.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos pelos serviços prestados.

À CAPES pela bolsa e auxílios concedidos.

Agradeço aos meus pais e à minha irmã Dávila Caroline por dividir comigo essa conquista, esse trabalho também é de vocês.

Um agradecimento especial aos meus amigos Osmando Lopes e Israel Zoch pela amizade e convivência diária.

Um agradecimento mais que especial à Roberta Guimarães, por seu amor, compreensão e dedicação conjunta na realização desse trabalho, sendo um dos motivos de não me fazer desistir.

A Deus, por tudo.

# Lista de Tabelas

TABELA 3.1 - Parâmetros de Lennard-Jones do campo de força MARTINI. . . .	23
TABELA 3.2 - Parâmetros de Lennard-Jones utilizados nos sistemas estudados. .	24
TABELA 4.1 - Valores de $D_{ij}$ (nm) entre duas nanopartículas para as faces combinadas. . . . .	48
TABELA 4.2 - Valores de energias de interação entre as faces e das distâncias frontal (f) e deslocado (d) entre os centros de massa das nanopartículas. . . . .	53
TABELA 4.3 - Valores de $Z_{ij}$ para agregação frontal e deslocada (nm) em função da combinação de faces entre as 3 nanopartículas. . . . .	57
TABELA 4.4 - Correlações consideradas para as posições (nm) dos picos de $g(r)$ dos agregados de nanopartículas nos sistemas P1-P3 e P3-P1. . . . .	59

# Lista de Figuras

FIGURA 2.1	- Esquema bidimensional de um sistema com suas réplicas periódicas.	19
FIGURA 2.2	- Algoritmo para o cálculo de dinâmica molecular. . . . .	20
FIGURA 3.1	- Representação da estrutura inicial do sistema coloidal de nanopartículas. . . . .	21
FIGURA 3.2	- Representação de uma nanopartícula com seus sítios de interação e de uma molécula de solvente de Lennard-Jones com um único sítio de interação. . . . .	22
FIGURA 3.3	- Perfil do gráfico do potencial de Lennard-Jones para as interações P1 e P3. Os sistemas são descritos pelas combinações dos potenciais de interação nanopartícula-solvente, onde, P1-P1, P1-P3 e P3-P1 são dadas pela curva vermelha do potencial, e o sistema P3-P3 é descrito pela curva azul. . . . .	25
FIGURA 3.4	- Representação bidimensional de cascas esféricas em torno de uma partícula A (cor laranja). . . . .	26
FIGURA 4.1	- Representação das estruturas finais no equilíbrio dos sistemas P1-P1 e P1-P3, em (A) e (B), respectivamente. . . . .	33
FIGURA 4.2	- Energia de interação nanopartícula-solvente com <i>running average</i> (linha vermelha) - sistema P1-P1. . . . .	34
FIGURA 4.3	- Energia de interação nanopartícula-nanopartícula com <i>running average</i> (linha vermelha) - sistema P1-P1. . . . .	34
FIGURA 4.4	- Energia de interação nanopartícula-solvente com <i>running average</i> (linha vermelha) - sistema P1-P3. . . . .	36

FIGURA 4.5 - Energia de interação nanopartícula-nanopartícula com <i>running average</i> (linha vermelha) - sistema P1-P3. . . . .	36
FIGURA 4.6 - <i>Running average</i> de densidade dos sistemas P1-P1 (A) e P1-P3 (B). . . . .	37
FIGURA 4.7 - Distribuição radial nanopartícula-nanopartícula com relação aos seus centros de massa. Sistemas P1-P1 (curva vermelha) e P1-P3 (curva azul). . . . .	38
FIGURA 4.8 - Número de coordenação para nanopartículas ao redor de uma nanopartícula de referência. Sistemas P1-P1 (curva vermelha) e P1-P3 (curva azul). . . . .	39
FIGURA 4.9 - Representação das estruturas finais no equilíbrio dos sistemas P3-P1 e P3-P3 em (A) e (B), respectivamente. . . . .	40
FIGURA 4.10 - Energia de interação nanopartícula-solvente com <i>running average</i> (linha vermelha) - sistema P3-P1. . . . .	41
FIGURA 4.11 - Energia de interação nanopartícula-nanopartícula com <i>running average</i> (linha vermelha) - sistema P3-P1. . . . .	41
FIGURA 4.12 - Energia de interação nanopartícula-solvente com <i>running average</i> (linha vermelha) - sistema P3-P3. . . . .	42
FIGURA 4.13 - Energia de interação nanopartícula-nanopartícula com <i>running average</i> (linha vermelha) - sistema P3-P3. . . . .	42
FIGURA 4.14 - <i>Running average</i> da densidade dos sistemas P3-P1 (A) e P3-P3 (B). . . . .	43
FIGURA 4.15 - Distribuição radial nanopartícula-nanopartícula. Sistemas P3-P1 e P3-P3. . . . .	44
FIGURA 4.16 - Número de coordenação de nanopartículas ao redor de uma nanopartícula de referência. Sistemas P3-P1 (curva preta) e P3-P3 (curva verde). . . . .	45
FIGURA 4.17 - Representação da estrutura final dos agregados de nanopartículas pouco atrativas em <i>nanobunch</i> , (A), e atrativas em <i>nanorod</i> , (B), nos sistemas P1-P3 e P3-P1, respectivamente. . . . .	46

FIGURA 4.18 - Distâncias fixas das diferentes faces na superfície de contato entre nanopartículas em relação ao seu centro - raios aproximados em função da face considerada. . . . .	47
FIGURA 4.19 - (A) Agregação de duas nanopartículas com aproximação frontal entre os sítios da face 1. (B) Agregação de duas nanopartículas com aproximação deslocada com $d = 0,234$ nm entre os sítios da face 1. (C) Curvas das energias de interação entre as duas nanopartículas com aproximação frontal (curva vermelha) e deslocada (curva azul).	50
FIGURA 4.20 - (A) Agregação de duas nanopartículas com aproximação frontal entre os sítios da face 2. (B) Agregação de duas nanopartículas com aproximação deslocada com $d = 0,350$ nm entre os sítios da face 2. (C) Curvas das energias de interação entre as duas nanopartículas com aproximação frontal (curva vermelha) e deslocada (curva azul).	51
FIGURA 4.21 - (A) Agregação de duas nanopartículas com aproximação frontal entre os sítios das faces 2 (em cima) e 1 (em baixo). (B) Agregação de duas nanopartículas com aproximação deslocada com $d = 0,320$ nm entre os sítios das faces 2 (em cima) e 1 (em baixo). (C) Curvas das energias de interação entre as duas nanopartículas com aproximação frontal (curva vermelha) e deslocada (curva azul). . . .	52
FIGURA 4.22 - (A) Estrutura bipiramidal de base em losango. (B) Representação da distância entre as pontas (centros de massa das nanopartículas) da bipirâmide. . . . .	55
FIGURA 4.23 - (A) Estrutura bipiramidal de base quadrada com nanopartícula agregada em uma face superior da pirâmide. (B) Perspectiva bidimensional do agregado. . . . .	55
FIGURA 4.24 - (A) Estrutura bipiramidal de base quadrada com nanopartícula agregada em uma aresta superior da pirâmide. (B) Perspectiva bidimensional do agregado . . . . .	56
FIGURA 4.25 - Estrutura de um agregado de nanopartículas montado em <i>nanorod</i> .	57

FIGURA 4.26 - Distribuição radial de pares nanopartícula-nanopartícula dos agregados formados nos sistemas P1-P3 e P3-P1. . . . .	58
FIGURA 5.1 - PMF de formação de dímeros para nanopartículas pouco atrativas utilizando a média de Jarzynski para os sistemas P1-P1 (solvente pouco atrativo) e P1-P3 (solvente atrativo). . . . .	63
FIGURA 5.2 - PMF de formação de dímeros para nanopartículas atrativas utilizando a média de Jarzynski para os sistemas P3-P1 (solvente pouco atrativo) e P3-P3 (solvente atrativo). . . . .	64
FIGURA 5.3 - (A) Aproximação frontal entre os sítios da face 1. (B) Aproximação deslocada com $d = 0,234$ nm entre os sítios da face 1. (C) Aproximação frontal da face 2 da nanopartícula superior com a face 1 da nanopartícula inferior. (D) Aproximação deslocada da face 2 da nanopartícula superior com a face 1 da nanopartícula inferior . . . . .	65
FIGURA 5.4 - Curvas de PMF dos sistemas P1-P1, (A), calculado a partir da distribuição radial de pares, e do sistema P1-P3, (B), calculado utilizando o método de <i>umbrella sampling</i> para a retirada de uma nanopartícula da superfície do agregado e aplicando a média de Jarzynski. Ambos os sistemas com 10 nanopartículas. . . . .	66
FIGURA 5.5 - Representação das estruturas inicial, (A), e final, (B), do sistema P1-P3 com uma nanopartícula separada do agregado. . . . .	67
FIGURA 5.6 - Curvas do potencial de força média dos sistemas P3-P1, (A), calculado utilizando o método de <i>umbrella sampling</i> para a retirada de uma nanopartícula da superfície do agregado e aplicando a média de Jarzynski, e do sistema P3-P3, (B), calculado a partir da distribuição radial de pares. Ambos os sistemas com 10 nanopartículas. . . . .	68

FIGURA 5.7 - Representação do agregado do sistema P3-P1, (A), e de duas diferentes estruturas finais em dois processos de separação nanopartícula-agregado (B) e (C). . . . .	69
---	----

## Resumo

ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL DE SUSPENSÕES COLOIDAIIS DE NANOPARTÍCULAS EM SOLVENTES ORGÂNICOS. Neste trabalho, foram estudados sistemas coloidais de nanopartículas de óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) utilizando modelos *coarse grained* a fim de se observar a influência do potencial de interação entre as nanopartículas e o solvente na estrutura coloidal do sistema no equilíbrio químico. O método de dinâmica molecular (MD) foi utilizado para propagar as trajetórias dos sistemas a partir de uma estrutura inicial otimizada. Os valores de energia de interação permitiram avaliar quais sistemas atingiram a estabilidade coloidal e quais convergiram para agregados com diferentes morfologias apenas por mecanismos de auto-organização. A análise das funções de distribuição radial de pares permitiu relacionar a combinação das faces superficiais das nanopartículas com as morfologias dos agregados a partir das posições dos picos de correlação. Os gráficos de distribuição radial de pares e a média das energias de interação determinaram o efeito do potencial de interação do solvente na estrutura coloidal dos sistemas no equilíbrio. A estabilidade coloidal foi favorecida quando o potencial de interação das nanopartículas foi equivalente ao potencial de interação do solvente, ou seja, nanopartículas pouco atrativas em solvente pouco atrativo e nanopartículas atrativas em solvente atrativo. Por outro lado, variando o potencial de interação do solvente, com nanopartículas pouco atrativas em solvente atrativo e nanopartículas atrativas em solvente pouco atrativo, os sistemas formaram agregados de nanopartículas com diferentes morfologias dependendo da interação entre as nanopartículas. Nanopartículas pouco atrativas formaram um *nanobunch*, nanopartículas atrativas formaram um *nanorod*. A energia de Gibbs do processo de agregação das nanopartículas em cada sistema foi calculada, tendo indicado uma concordância entre a termodinâmica do processo de agregação ou de estabilização coloidal com os sistemas em equilíbrio obtidos por meio da dinâmica molecular.

## Abstract

THE COMPUTATIONAL THEORETICAL STUDY OF NANOPARTICLES COLLOIDAL SUSPENSION IN ORGANIC SOLVENTS. In this work, we studied nanoparticles colloidal systems  $ZrO_2$  using coarse grained models in order to observe the influence of the interaction potential between nanoparticles and the solvents in the system colloidal structure at chemical equilibrium. The molecular dynamics (MD) method was applied to propagate the system trajectories from an optimized initial structure. The interaction energy values allowed us to evaluate which systems reached colloidal stability and which converged to aggregates with different morphologies just by self-organization mechanisms. The analysis based on the radial distribution function allowed us to relate the nanoparticles superficial faces with the morphologies of aggregates for the correlations peak positions. The radial pair distribution plots and the average of interaction energy determined the interaction potential effect of the solvent in the colloidal systems structure at equilibrium. Colloidal stability was favored when the interaction potential of nanoparticles was equivalent to the interaction potential of the solvent, i.e., almost attractive nanoparticles in almost attractive solvent and attractive nanoparticles in attractive solvents. In other hand, the variation of solvent's interaction potential, using almost attractive nanoparticles in attractive solvent and attractive nanoparticles in almost attractive solvent, led systems to form nanoparticles aggregates with different morphologies, depending on the interaction between nanoparticles. Almost attractive nanoparticles formed a *nanobunch*, whereas attractive nanoparticles formed a *nanorod*. Gibbs energy of the nanoparticles aggregation process in each system was calculated, which indicated concordance between the thermodynamic of the aggregation process or of colloidal stabilization and the equilibrium systems obtained by molecular dynamic.

# Sumário

<b>1 - Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 - Nanociência e suas Tecnologias Aplicadas	1
1.2 - Estudos Teóricos e Estratégias Computacionais	4
1.2.1 - Estudos Teóricos de Sistemas Coloidais de Nanopartículas	6
1.3 - Objetivos	8
<b>2 - Fundamentação Teórica</b>	<b>10</b>
2.1 - Potenciais de Interação e Condição Clássica	10
2.2 - Mecânica Estatística	12
2.3 - Método de Dinâmica Molecular	13
2.3.1 - Formalismo Clássico	13
2.3.2 - Métodos de Integração Numérica	15
2.3.2.1 - Algoritmo de Verlet	16
2.3.2.2 - Algoritmo <i>Leap Frog</i>	17
2.3.3 - Condições Periódicas de Contorno	18
2.3.4 - Algoritmo de Dinâmica Molecular	20
2.3.4.1 - Implementação Computacional	20
<b>3 - Descrição do Modelo e Métodos de Análise</b>	<b>21</b>
3.1 - Sistema Coloidal de Nanopartículas	21
3.1.1 - Campo de Força MARTINI: Parâmetros de Interação	22
3.2 - Análises	26
3.2.1 - Distribuição Radial de Pares	26
3.2.2 - Cálculo do Potencial de Força Média e a Igualdade de Jarzynski	27
3.2.3 - Cálculo da energia de Gibbs para Processos Fora do Equilíbrio	29

3.2.4	- Cálculo da Energia de Gibbs para Processos no Equilíbrio . . . . .	31
<b>4</b>	<b>- Resultados: Caracterização Estrutural . . . . .</b>	<b>32</b>
4.1	- Nanopartículas Pouco Atrativas . . . . .	32
4.1.1	- Distribuição Radial de Nanopartículas Pouco Atrativas . . . . .	37
4.2	- Nanopartículas Atrativas . . . . .	40
4.2.1	- Distribuição Radial de Nanopartículas Atrativas . . . . .	43
4.3	- Morfologia dos Agregados Nanoestruturados . . . . .	45
4.3.1	- Energias de interação em função das faces das nanopartículas . . . . .	49
4.3.2	- Agregado P1-P3 Idealizado: <i>Nanobunch</i> . . . . .	54
4.3.3	- Agregado P3-P1 Idealizado: <i>Nanorod</i> . . . . .	56
4.3.4	- Morfologia dos Agregados e Correlações em $g(r)$ . . . . .	58
<b>5</b>	<b>- Resultados: Caracterização Termodinâmica . . . . .</b>	<b>62</b>
5.1	- Energia de Gibbs para a Formação de um Dímero de Nanopartículas . . . . .	62
5.1.1	- Nanopartículas Pouco Atrativas . . . . .	62
5.1.2	- Nanopartículas Atrativas . . . . .	63
5.2	- Energia de Gibbs em processos com 10 Nanopartículas . . . . .	66
5.2.1	- Grandes Sistemas: Nanopartículas Pouco Atrativas . . . . .	66
5.2.2	- Grandes Sistemas: Nanopartículas Atrativas . . . . .	67
<b>6</b>	<b>- Conclusões . . . . .</b>	<b>70</b>
	<b>Referências Bibliográficas . . . . .</b>	<b>73</b>

# 1 - Introdução

## 1.1 - Nanociência e suas Tecnologias Aplicadas

A investigação voltada para a nanociência nas mais diversas áreas do conhecimento tem seu foco principal no entendimento das propriedades da matéria em dimensões nanométricas. A potencialidade de aplicações tecnológicas tem motivado a junção interdisciplinar entre física, química, biologia, medicina e informática, entre outras áreas, na iniciativa de descrever e entender os mecanismos de funcionamento fisico-químico de nanoestruturas em geral, como por exemplo, nanoestruturas metálicas, óxidos e compósitos híbridos em combinações envolvendo substâncias orgânicas e inorgânicas. Nos últimos anos, a aplicação tecnológica de nanomateriais tem se popularizado na medida em que técnicas de síntese são aperfeiçoadas e que as propriedades desses nanomateriais, como condução elétrica, efeitos magnéticos, fotocatalise e eletrocatalise, vem sendo caracterizadas por meio de diversas técnicas experimentais, compreendendo nanoestruturas como nanofibras, nanobastões, nanofios, nanotubos e nanopartículas, até configurações bidimensionais em escala nanométricas, como filmes finos nanoestruturados, entre outros motivos estruturais.

Estudos experimentais tem sugerido diversas aplicações tecnológicas para nanopartículas em função das propriedades adquiridas pelos materiais em escala nanométrica, e ainda, devido às características como formato, composição e tamanho, sendo potencializadas por meio da manipulação e do controle dessas características em função da aplicação tecnológica destinada para o nanomaterial. Por exemplo, um dos interesses é o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes na otimização de processos em reações químicas com altas barreiras de ativação, proporcionando a produção de energia e produtos finais (substâncias químicas) por meio de estratégias de baixo custo. Com este objetivo, nanoligas de Pt/Rh tem sido usadas como catalisadores para a redução de  $\text{NO}_x$ , redução de

oxigênio em células de combustível de metanol bem como redução de CO.<sup>1,2</sup> O uso de catalisadores de etanol em células de combustível com baixo custo de produção e alta eficiência de desempenho tem ganhado atenção em novas estratégias para a produção de energia, assim como a produção de hidrogênio a partir de reações de nanopartículas metálicas com água, cuja eficiência é determinada pelas características morfológicas da nanoestrutura.<sup>3</sup> Na área médica, nanopartículas de platina têm sido largamente utilizadas como bactericida na prevenção de infecções. O emprego de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> junto com nanopartículas de prata em malhas de algodão, tem beneficiado o tratamento de pessoas diabéticas na manutenção do fluxo sanguíneo a partir do uso das nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> auxiliando no isolamento térmico local, enquanto que as nanopartículas de prata desenvolvem o papel antimicrobiano na prevenção de infecções locais.<sup>4</sup> A combinação de materiais em nanoescala possibilita um maior alcance de possibilidades, como o uso de nanopartículas dispersas de Pt/Co na obtenção de imagens de ressonância magnética devido suas propriedades de anisotropia magnética, assim como o uso de nanopartículas de CdTe/CdS como biomarcadores fluorescentes para uma liberação mais eficiente de drogas no local desejado durante um tratamento clínico.<sup>5,6</sup> Em muitos desses casos, o controle de dispersão de nanopartículas com morfologia homogênea é de fundamental importância na eficiência do produto final, por exemplo, a aplicação de nanopartículas de prata em produtos hospitalares como roupas, sapatos e objetos comuns de centros cirúrgicos também se condicionam à distribuição homogênea das nanopartículas e da dispersão no processo de deposição no produto final.<sup>7</sup>

Além da síntese de nanomateriais com o controle do tamanho e da forma durante o processo sintético, diversos estudos se dedicam a desenvolver estratégias que mantenham a estabilidade do sistema quanto às dimensões adquiridas pela nanopartícula. Na área de fotocatalise, com aplicação potencial em química ambiental, os óxidos semicondutores têm sido largamente empregados na forma de suspensões coloidais para degradação de espécies orgânicas, combinando atividade fotocatalítica e estabilidade coloidal no meio aquoso.<sup>8,9</sup> Nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> na fase anatase, com dimensões inferiores a 12 nm, têm sido amplamente investigadas devido a sua eficiência fotocatalítica

com base na excitação eletrônica na região do ultravioleta, combinada com a taxa de recombinação buraco/elétron em função das dimensões da partícula e da estabilização da mesma dispersa no sistema.<sup>10-12</sup> Por outro lado, a susceptibilidade de óxidos à radiação luminosa em regiões de alta energia ( $\lambda < 400$  nm) possibilitou o desenvolvimento de protetores solares mais eficientes com o uso de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e ZnO dispersos na emulsão cosmética, sendo essa propriedade aplicada na otimização de células solares como fonte alternativa de energia.<sup>13</sup>

O estudo e desenvolvimento de materiais nanoestruturados com funções elétricas e magnéticas também tem ganhado interesse na indústria eletrônica. Entre eles, uma importante frente de investigação é a obtenção de filmes finos transparentes condutores de óxidos metálicos (TCO – transparent conducting oxide), os quais têm aplicação em optoeletrônica na fabricação de dispositivos tais como células solares e displays de cristal líquido.<sup>14</sup> Em particular, existe interesse em se obter óxidos de estanho dopados com antimônio (ATO – *antimony tin oxide*), um dos TCO's mais utilizados em dispositivos optoeletrônicos, utilizando rotas químicas alternativas em termos de custo de síntese.<sup>15</sup> De uma maneira geral, busca-se trabalhar com temperaturas de processamento mais brandas, visando um maior controle do processo e a obtenção de um produto final de alta cristalinidade e pureza com um rendimento elevado. Uma problemática posterior ao melhoramento do processo de síntese de nanopartículas ou outras nanoestruturas consiste em obter filmes finos de alta qualidade a partir das nanopartículas, e uma possibilidade de se atingir este objetivo é a utilização de colóides estáveis de partículas em solventes orgânicos, pois suspensões homogêneas e diluídas permitiriam obter filmes finos e igualmente homogêneos das partículas de óxido metálico.

Em geral, nanopartículas de óxidos metálicos não se dispersam espontaneamente em diversos solventes, sendo necessário se utilizar algum tipo de agente surfactante para manter as nanopartículas na forma de suspensões coloidais estáveis. Com base no interesse de entender os mecanismos de organização molecular e interação entre as nanopartículas e o meio, estudos teóricos-experimentais têm se empenhado na compreensão dos processos de interação molecular tendo em vista o uso de estratégias que possibilitem a

síntese de nanoestruturas estáveis como uma dispersão coloidal ou como agregados nanoestruturados com morfologias projetadas, ou seja, montadas a partir de um arranjo de nanopartículas dispersas na solução. Nesse sentido, a modelagem computacional de nanopartículas, aplicando potenciais de interação descritos por funções clássicas aproximadas para a reprodução de parâmetros macroscópicos, tem possibilitado entender os fatores preponderantes na dinâmica de sistemas coloidais de nanopartículas, como será discutido na próxima seção.

## 1.2 - Estudos Teóricos e Estratégias Computacionais

Trabalhos recentes da literatura sobre a modelagem explícita de nanopartículas utilizando métodos de dinâmica molecular (MD) têm buscado estudar os mecanismos de interação entre nanopartículas no processo de agregação e de interação com o solvente na dispersão coloidal. Um dos principais interesses em uma abordagem teórico computacional é traçar um perfil das forças intermolaculares responsáveis pela dispersão, estabilidade e auto organização do sistema. O balanço de interações nanopartícula-solvente e nanopartícula-nanopartícula determina a estrutura coloidal do sistema em termos de densidade molecular, difusão e tensão interfacial das nanopartículas devido às dimensões de tamanho em escala nanométrica, sendo este último um fator importante no processo de agregação e estabilização coloidal sob um ponto de vista termodinâmico.<sup>16,17</sup> No entanto, uma característica relevante na modelagem de sistemas de nanopartículas em solvente é a quantidade de sítios de interação envolvidos no sistema, o que pode inviabilizar o tratamento computacional dependendo da abordagem que se propõe aplicar ao sistema. Um sistema coloidal necessariamente possui uma quantidade relativamente grande de nanopartículas para a caracterização das suas interações, bem como o efeito produzido na estrutura do solvente na região interfacial entre a superfície da nanopartícula e o *bulk* de solução. Para viabilizar o tratamento de sistemas coloidais com número elevado de sítios de interação foram desenvolvidos modelos simplificados tendo em vista as propriedades de interesse do sistema. Para um coloide de nanopartículas, os graus de liberdade das nanopartículas e do solvente podem ser simplificados em simulações computacionais que excluem informações

de estrutura eletrônica do sistema, possibilitando uma abordagem mais ampla em termos de número de partículas envolvidas em escalas de tempo maiores. Esses modelos simplificados, denominados *coarse grained*, vem se tornando usuais no estudo de sistemas biológicos em que a estrutura molecular pode ser representada por sítios de interação contendo grupos de átomos unificados.<sup>18-20</sup> ROZARIO et al.<sup>21</sup> estudaram a interação de nanopartículas de fulerenos (C60) com bicamadas lipídicas por meio de um tratamento *coarse grained*, e ainda, NANGIA e SURESHKUMAR<sup>22</sup> estudaram os efeitos de carga e formato de nanopartículas dentro de membranas celulares utilizando recursos de simplificação do modelo molecular.

Outros estudos teórico computacionais foram desenvolvidos utilizando estratégias de simplificação da estrutura molecular em sistemas com poucas nanopartículas. SHINTO et al.<sup>23</sup> utilizaram um modelo *coarse grained* para estudar a interação entre nanopartículas induzida por solvente. O modelo utiliza uma superfície de energia potencial bastante simplificada, ao considerar as nanopartículas como macroesferas hidrofóbicas e as moléculas de solvente como combinações de esferas hidrofílicas (mais atrativas) e hidrofóbicas (menos atrativas). Três sistemas modelo foram considerados, um tendo como solvente uma mistura binária de água (um sítio hidrofílico apenas) e um diol (um sítio hidrofílico em cada extremidade e dois sítios hidrofóbicos no meio) e outros dois com solventes puros (água ou diol). FICHTHORN e QIN<sup>17,24,25</sup> também utilizaram simulações de dinâmica molecular com potenciais clássicos para estimar as forças entre nanopartículas imersas em solvente. Os modelos utilizados foram mais realistas do que os empregados anteriormente por SHINTO et al.<sup>23</sup> por considerar nanopartículas com estrutura interna em vez de uma macroesfera, mas ainda com potenciais de interação simplificados do tipo Lennard-Jones (inclusive para o solvente, tratado como um líquido de Lennard-Jones). Os modelos investigaram partículas amorfas com diferentes tamanhos e partículas com estrutura cristalina, variando-se a forma e a face cristalográfica investigada. Como esperado de modelos prévios, observaram oscilações de forças atrativa a repulsiva em intervalos compatíveis com o diâmetro das moléculas de solvente ao se aumentar a separação entre as nanopartículas. Estas flutuações de força estão associadas às flutuações de densidade do

solvente durante o processo de afastamento, e há uma dependência clara entre estas quantidades e a face cristalográfica escolhida.<sup>24,25</sup> JENKINS et al.<sup>26</sup> utilizaram um modelo atomístico para descrever o potencial de força média entre nanopartículas de sílica em solução aquosa, variando a intensidade iônica do meio. Um importante resultado obtido das simulações de dinâmica molecular foi a caracterização da rugosidade superficial das nanopartículas, fenômeno apontado como determinante para que as interações se desviem de modelos clássicos como o de DLVO,<sup>27</sup> que assume uma competição entre forças atrativas de van der Waals e repulsivas devidas à formação da dupla camada elétrica, tratando as superfícies que interagem de forma idealizada e ignorando a estrutura molecular discreta do solvente. Este trabalho aponta tanto para a necessidade de se utilizar modelos mais realistas para descrever, por exemplo, processos reativos associados às colisões entre nanopartículas, como de modelos grosseiros para se atingir escalas de tempo e tamanho maiores, compatíveis com as observadas experimentalmente, que não são viáveis de se atingir com o uso de modelos atomísticos.

ZENG et al.<sup>28</sup> avaliaram as forças entre nanopartículas utilizando simulações de dinâmica molecular com potenciais clássicos atomísticos. Os modelos consistiram de duas nanopartículas esféricas de SiO<sub>2</sub> com diâmetros de 6,84 nm, variando-se a distância entre elas no vácuo. A principal conclusão do estudo é que as forças calculadas com detalhes atômicos são significativamente diferentes daquelas previstas pela teoria de Hamaker, o que é interpretado como sendo consequência da rugosidade atômica e das flutuações estruturais na superfície das partículas. É interessante notar que embora as partículas modelo sejam perfeitamente esféricas, há uma dependência angular nas forças calculadas, o que é razoável ao se considerar a existência de planos cristalográficos distintos com interações distintas. Ou seja, a anisotropia espacial dos átomos dentro da nanopartícula produz uma anisotropia das interações entre nanopartículas.

### **1.2.1 - Estudos Teóricos de Sistemas Coloidais de Nanopartículas**

Entre os estudos computacionais de sistemas coloidais de nanopartículas, simplificando o solvente e as nanopartículas em modelos *coarse grained*, GRETT et al.<sup>29</sup>

propuseram um modelo coloidal investigando um número variado de nanopartículas esféricas composta por sítios de Lennard-Jones em uma distribuição uniforme dentro de cada nanopartícula, entre 50 e 222 sítios, todas imersas em quantidades em torno de 4000 moléculas de solvente de Lennard-Jones. A interação entre nanopartículas é dada pelas contribuições do termo atrativo da equação de Hamaker e de um termo repulsivo  $U_{mn}(r)$  dependentes de uma constante  $A_{mn}$  em função dos valores de  $\sigma$ , termo de repulsão que dimensiona as partículas envolvidas na interação, e de  $\epsilon$ , que é o valor da energia de interação entre as nanopartículas. GREST et al.<sup>29</sup> reportam que altos valores de raio para as nanopartículas ou baixos valores de energia de interação entre elas ( $\epsilon_{mn}$ ) favorecem a dispersão coloidal, no entanto, por se tratar de nanopartículas, os resultados não seriam físicos devido ao caráter macio das nanopartículas na condição de baixa repulsividade entre elas. Fisicamente, seria equivalente à interpretação de nanopartículas recobertas por surfactantes na tentativa de evitar o processo de agregação.<sup>30</sup> Neste trabalho, GREST et al. utilizaram dinâmica molecular no tratamento computacional do sistema, variando as dimensões das nanopartículas e o parâmetro de atração entre as nanopartículas e o solvente ( $\epsilon_{ns}$ ), o que resultou em uma diminuição da correlação entre nanopartículas com o aumento das suas dimensões e da energia de interação nanopartícula-solvente, ou seja, nessas condições, o sistema se comporta como um coloide estável. De forma qualitativa, o trabalho demonstrou a importância das dimensões das nanopartículas na estabilização coloidal somado à intensidade da interação nanopartícula-solvente, ou seja, a intensidade do potencial de interação do solvente é um fator decisivo na estrutura final do coloide.<sup>29</sup>

Visando estudar os processos de agregação de nanopartículas, ZHONG HUA e XIN JIE<sup>31</sup> estudaram um modelo coloidal de nanopartículas esféricas compostas por um macro-íon central de carga negativa neutralizada com cargas pontuais (micro-íons) soltas e inicialmente distribuídas na sua superfície de maneira uniforme, cuja soma de cargas se iguala à carga do macro-íon central. No total, 12 nanopartículas imersas em 11935 moléculas de solvente com as mesmas dimensões de raio dos micro-íons na superfície do macro-íon. Tanto as nanopartículas quanto o solvente interagem por meio do potencial de Lennard-Jones para interações de curto alcance, e pelo potencial coulombiano na interação

entre as cargas. Nesse estudo, o processo de agregação ocorre em função da intensidade de um campo elétrico externo não uniforme aplicado no sistema da reorganização das cargas na superfície do macroíon, como uma polarização, criando um dipolo elétrico em cada nanopartícula que vai se agregando por meio da atração de cargas opostas polarizadas. ZHONG HUA e XIN JIE também verificaram o efeito da temperatura nesse estudo, demonstrando a instabilidade do agregado quando altas temperaturas são atingidas, indicando um favorecimento dos efeitos cinéticos com relação à força eletrostática nas nanopartículas induzida pelo campo elétrico.

### 1.3 - Objetivos

Este estudo utilizou um modelo *coarse grained* para descrever um sistema de nanopartículas imersas em solvente, avaliando a estabilidade coloidal e os processos de agregação das nanopartículas, identificando as tendências morfológicas no crescimento do agregado. Através do método de dinâmica molecular é possível propagar as trajetórias de um grande número de partículas de um sistema coloidal em um tempo relativamente grande (da ordem de  $\mu s$ ), observando a termodinâmica seguida pelo sistema a partir das condições estabelecidas para as nanopartículas, como tamanho, formato, estrutura interna e potencial de interação.

Visando estudar a convergência estrutural do coloide no tempo e seu estado no equilíbrio químico atingido, este projeto teve por objetivo principal o estudo de um modelo computacional de nanopartículas imersas em solventes orgânicos utilizando um modelo *coarse grained* por meio do método de dinâmica molecular. No capítulo 2 será apresentado o embasamento teórico em uma visão clássica para a descrição mecânica do sistema, em que equações de movimento newtonianas descrevem o movimento e a propagação das trajetórias dos átomos no tempo, que interagem por meio de um potencial clássico construído para reproduzir algumas propriedades macroscópicas do sistema. Serão utilizados conceitos de mecânica estatística na caracterização termodinâmica dos processos observados no sistema, como a formação de coloides estáveis ou de agregados em função

dos potenciais de interação utilizados. No capítulo 3 será descrita a estratégia de construção de um modelo coloidal, descrevendo a estrutura cristalina das nanopartículas e as irregularidades na superfície. Essa estratégia visa incluir no modelo *coarse grained* parâmetros que aproximam o modelo de informações experimentais sobre a estrutura cristalina nos processos de agregação ou estabilização coloidal. Ainda no capítulo 3, serão discutidas as metodologias para o cálculo da distribuição radial de pares nanopartícula-nanopartícula, assim como o método de determinação da diferença de energia de Gibbs para os processos no equilíbrio. No capítulo 4 serão discutidos os resultados de correlação do sistema, como a descrição estrutural na formação de coloides estáveis e agregados por meio das curvas de  $g(r)$ , assim como a convergência da energia de interação entre as nanopartículas e o solvente. O capítulo 5 apresenta a descrição termodinâmica dos processos de agregação entre as nanopartículas nos sistemas estudados, demonstrando as combinações de interação nanopartícula-solvente que resultarão em uma estrutura final termodinamicamente favorável. No capítulo 6 serão apresentadas as conclusões parciais obtidas nesse estudo.

## 2 - Fundamentação Teórica

### 2.1 - Potenciais de Interação e Condição Clássica

Calcular a dinâmica de um sistema molecular com dimensões macroscópicas a partir de uma perspectiva quântica, considerando todos os graus de liberdade dos elétrons do sistema, é um procedimento impraticável computacionalmente devido ao tempo necessário para se resolver um número elevadíssimo de equações de mecânica quântica.<sup>32</sup> A utilização de estratégias de desacoplar a função de onda dos elétrons da função de onda dos núcleos atômicos com a aproximação de Born-Oppenheimer ainda assim não permitiu aplicar esse tipo de metodologia na modelagem de sistemas com número de partículas próximo das condições experimentais.<sup>33</sup> Sendo assim, sistemas com muitos corpos e graus de liberdade com tamanho comparável aos estudados experimentalmente em escala macroscópica é algo que ainda está distante da realidade tecnológica. Como alternativa, se desenvolveram metodologias para o tratamento computacional de grandes sistemas moleculares utilizando funções clássicas aproximadas capazes de reproduzir parâmetros macroscópicos do sistema estudado.<sup>34,35</sup> Essas funções como aproximações na descrição de todas as interações substitui a superfície de energia potencial gerada pelos elétrons no tratamento quântico, possibilitando determinar a propagação da trajetória dos átomos do sistema por meio de equações clássicas de movimento.<sup>36</sup>

Vários potenciais clássicos foram propostos para descrever superfícies de potencial associadas à distância entre os núcleos em uma ligação química e à interação entre as moléculas do sistema, sendo o conjunto de funções que descrevem todas as interações do sistema chamado de campo de força de sistema.<sup>37</sup> De modo geral, a superfície de potencial clássica aproximada é dada pela seguinte expressão resumida:

$$V_{total} = \sum V_{inter} + \sum V_{intra} \quad (2.1)$$

em que, o potencial intramolecular responsável pela variação da geometria molecular é dado por contribuições dos potenciais de ligação, angular e torção na seguinte soma:

$$V_{intra} = \sum V_{lig} + \sum V_{ang} + \sum V_{tor} \quad (2.2)$$

O potencial para as interações intermoleculares é dado pela soma da interação de curta distância - forças de van der Waals - com o potencial coulômbico de longas distâncias para átomos carregados eletricamente:

$$V_{inter} = \sum_i \sum_{j < i} \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\} \quad (2.3)$$

Esse tipo de formalismo possibilita calcular a energia interna do sistema e as energias de interações intermoleculares específicas, considerando apenas as disposições espaciais dos núcleos atômicos. Por outro lado, é um método cujo tratamento teórico é feito apenas quando os átomos do sistema são tratados seguramente de forma clássica, e para isso, é preciso considerar o valor do comprimento de onda térmico de de Broglie ( $\Lambda$ ) e sua relação com a densidade de partículas do sistema dada por:<sup>38</sup>

$$\frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{8mk_B T} \right)^{3/2} \ll 1 \quad (2.4)$$

onde,

$$\Lambda = \left( \frac{h^2}{8mk_B T} \right)^{3/2} \quad (2.5)$$

Essa condição determina o critério para o tratamento clássico de líquidos e gases monoatômicos em que  $h$  é a constante de Planck,  $m$  é a massa do átomo,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $N$  é o número de partículas,  $T$  é a temperatura e  $V$  o volume ocupado por elas. Uma partícula cujo produto dos dois termos resulta em um número muito menor que 1 pode ter sua configuração eletrônica desconsiderada no cálculo de propagação da trajetória no tempo, e o movimento do sistema pode ser determinado por meio de equações de mecânica clássica.<sup>38</sup> O ajuste desses potenciais clássicos é feito considerando parâmetros dependentes do estado do sistema em termos de propriedades termodinâmicas macroscópicas e de

estrutura molecular, como o número de coordenação entre moléculas para uma dada conformação de um líquido, reproduzindo valores experimentais de densidade e empacotamento molecular bem como a energia de solvatação de íons, e ainda, a entalpia de vaporização.<sup>37</sup>

## 2.2 - Mecânica Estatística

A termodinâmica clássica se propõe a determinar algumas relações entre as propriedades macroscópicas de sistemas em equilíbrio. Entretanto, a termodinâmica não fornece informações sobre o estado do sistema em uma visão molecular – ou seja, microscópica.<sup>39,40</sup> Parâmetros como temperatura e volume definem o estado de um sistema, e para os parâmetros medidos macroscopicamente existem inúmeros estados quânticos (da ordem de  $10^N$ ) compatíveis com o estado correspondente, tornando impossível o cálculo destes parâmetros em cada estado quântico que descreve o estado do sistema em uma perspectiva macroscópica.<sup>41</sup> Gibbs sugere que o estado de um sistema seja especificado pela sua localização em um ponto do espaço  $6N$  dimensional cujas coordenadas se combinem em termos de posição e momento - chamado espaço de fase. O sistema no espaço de fase, chamado ponto de fase, tem suas partículas determinadas por três valores de posição e três de momento para cada uma delas, que em conjunto com a lei de conservação de energia mecânica são aplicados às contribuições de energias cinética e potencial do sistema, e assim, determinarão o estado do sistema segundo aquela configuração no espaço de fase.<sup>40</sup> A trajetória deste ponto representativo do sistema no espaço de fase seria determinada por equações clássicas de movimento.

Um conceito elaborado por Gibbs é dado pela coleção de um grande número de sistemas, sendo esta coleção uma região representativa no espaço de fase e que segue sua trajetória de forma independente em relação aos outros outros conjuntos de sistemas mediante as equações de movimento da mecânica clássica. Cada conjunto de sistemas é conhecido como *ensemble*. Neste sentido, os sistemas do *ensemble* se constituem como réplicas em um nível microscópico do estado macroscópico de interesse.<sup>37,39</sup> A partir do conceito de

*ensemble* a mecânica estatística determina o postulado de que as médias calculadas sobre um número finito de configurações representativas (trajetórias dos sistemas no espaço de fase) sejam equivalentes às médias termodinâmicas do sistema macroscópico. Dessa forma, vários tipos de *ensembles* podem ser determinados segundo as condições atribuídas ao sistema em termos de variáveis que descrevem o estado macroscópico do sistema, como energia interna, temperatura, pressão, volume e número de partículas, em que tais condições conduzirão às relações entre as informações de nível microscópico com os valores reconhecidos no estado macroscópico.<sup>41</sup>

O postulado de que as médias das propriedades mecânicas do sistema serão equivalentes às propriedades termodinâmicas utiliza do conceito de *ensemble* aplicado no que é conhecido como hipótese ergódica, em que, a média das propriedades do sistema no tempo são equivalentes à média do *ensemble*, e a média do *ensemble* por sua vez corresponderá à média termodinâmica no sistema macroscópico. Nesse sentido, a mecânica estatística permite relacionar as médias dos parâmetros calculados nas trajetórias do sistema no tempo, por meio de cálculos de mecânica molecular, com as médias do *ensemble* no qual o sistema faz parte, e assim, admitir que tais propriedades correspondem às suas projeções macroscópicas pela hipótese ergódica.<sup>37,39,40</sup>

## **2.3 - Método de Dinâmica Molecular**

### **2.3.1 - Formalismo Clássico**

Dadas as condições iniciais do sistema, como número de partículas, tipo de potencial de interação entre elas e os parâmetros macroscópicos constantes e ajustáveis no tempo (volume, temperatura e pressão), a evolução temporal do sistema pode ser determinada pela propagação das posições, velocidades e acelerações de cada partícula por meio da integração das equações clássicas de movimento. A força que atua em cada partícula é calculada utilizando o formalismo newtoniano, e a partir da integração das equações de movimento é possível determinar as posições de cada partícula do sistema no

tempo.<sup>34,35,42</sup>

Considerando um sistema constituído por  $i = 1, \dots, N$  átomos nas posições correspondentes às coordenadas cartesianas

$$\begin{aligned}
 \vec{r}_1 &= \vec{x}_1 + \vec{y}_1 + \vec{z}_1 \\
 \vec{r}_2 &= \vec{x}_2 + \vec{y}_2 + \vec{z}_2 \\
 \vec{r}_3 &= \vec{x}_3 + \vec{y}_3 + \vec{z}_3 \\
 &\cdot \\
 &\cdot \\
 &\cdot \\
 \vec{r}_N &= \vec{x}_N + \vec{y}_N + \vec{z}_N
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

a equação de Newton para cálculo da força em função do potencial de interação bem como sua aplicação na equação de movimento, é dada por:

$$F_i = - \left[ \frac{\partial V(r_1, r_2, \dots, r_N)}{\partial r_i} \right] \tag{2.7}$$

Considerando a força e a aceleração dadas por:

$$F_i = m_i a_i \tag{2.8}$$

$$a_i(t) = \frac{\partial^2 x_i}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 y_i}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 z_i}{\partial t^2} \tag{2.9}$$

E assim,

$$\frac{\partial^2 x_i}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 y_i}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 z_i}{\partial t^2} = \frac{F_i}{m_i} \tag{2.10}$$

onde  $t$  representa o tempo,  $F_i$  e  $m_i$  a força sobre o átomo  $i$  de massa  $m_i$ .<sup>34,36</sup>

A partir do negativo do gradiente de potencial a força sobre cada átomo é calculada, sendo a trajetória das partículas do sistema e a sua posição no espaço de fase obtida por meio do cálculo da força na equação 2.7 e da integração da equação 2.10. Para

resolução da equação 2.10 é necessário recorrer aos métodos de aproximação numérica, determinando as velocidades e as posições propagadas no tempo.<sup>37</sup> Tomando pequenos intervalos de tempo  $\delta t$  e o conjunto de equações diferenciais aplicadas na dinâmica molecular do sistema, é possível calcular os valores médios das propriedades mecânicas do sistema a partir das disposições espaciais nos passos de trajetória evoluídos no tempo, e associar a média dessas propriedades com parâmetros termodinâmicos por meio dos postulados de Gibbs discutidos anteriormente.<sup>34,40-42</sup>

### 2.3.2 - Métodos de Integração Numérica

Um método padrão para soluções de equações diferenciais ordinárias é o método das diferenças finitas. A ideia geral é determinar as posições, velocidades e qualquer outra informação dinâmica no instante  $t + \delta t$  a partir de um conjunto de valores iniciais no instante  $t$ . No método de dinâmica molecular, a resolução desse conjunto de equações é realizada em pequenas etapas em um intervalo de tempo fixo  $\delta t$ .

O base da dinâmica molecular é considerar a soma de interações de uma partícula com todas as outras que estiverem dentro do alcance de interação dela, e assim, considerando o conjunto de interações do sistema inteiro, determinar para qual estado o sistema está evoluindo durante a variação do tempo. Após a determinação desse conjunto de forças, obtêm-se um conjunto de acelerações que são embutidas nas equações numéricas, e com a integração destas, se calculam as posições e velocidades no tempo  $t + \delta t$ , assumindo que durante o intervalo de tempo  $\delta t$ , estabelecido como passo de integração, a força permanecerá constante. A nova configuração das partículas do sistema resultará em um novo conjunto de forças, resultando em uma nova etapa de cálculo de forças, acelerações, posições e velocidades nos tempos subsequentes.<sup>34</sup>

Vários algoritmos utilizam o método de diferenças finita para as equações de movimento, e todos eles assumem que propriedades dinâmicas podem ser aproximadas por uma expansão em séries de Taylor.<sup>34</sup> Considerando que uma trajetória clássica é contínua,

temos que as equações clássicas são determinadas da seguinte forma:

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t \frac{\partial r(t)}{\partial t} + \frac{1}{2!} \delta t^2 \frac{\partial^2 r(t)}{\partial t^2} + \frac{1}{3!} \delta t^3 \frac{\partial^3 r(t)}{\partial t^3} + \dots \quad (2.11)$$

$$v(t + \delta t) = \frac{\partial r(t)}{\partial t} + \delta t \frac{\partial^2 r(t)}{\partial t^2} + \frac{1}{2!} \delta t^2 \frac{\partial^3 r(t)}{\partial t^3} + \dots \quad (2.12)$$

$$a(t + \delta t) = \frac{\partial^2 r(t)}{\partial t^2} + \delta t \frac{\partial^3 r(t)}{\partial t^3} + \dots \quad (2.13)$$

Partindo desse princípio, alguns algoritmos de integração numérica para cálculos de dinâmica molecular foram desenvolvidos a fim de minimizar o custo computacional da expansão de Taylor. Entre os algoritmos desenvolvidos, o método de Verlet e a sua variação no método *leap frog* tem grande aplicabilidade no campo da simulação computacional.<sup>34</sup>

### 2.3.2.1 - Algoritmo de Verlet

O método de Verlet é uma solução direta de equações de segunda ordem, e se baseia nas posições  $r(t)$ , acelerações  $a(t)$  e nas posições das partícula em um passo anterior, ou seja, em  $r(t - \delta t)$ .<sup>43</sup> Dadas as expansões de Taylor para um instante anterior a  $t$  e posterior a  $t$ , temos que:

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t \frac{\partial r(t)}{\partial t} + \frac{1}{2!} \delta t^2 \frac{\partial^2 r(t)}{\partial t^2} + \dots \quad (2.14)$$

$$r(t - \delta t) = r(t) - \delta t \frac{\partial r(t)}{\partial t} + \frac{1}{2!} \delta t^2 \frac{\partial^2 r(t)}{\partial t^2} - \dots \quad (2.15)$$

somando as duas equações, temos que:

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \delta t^2 \frac{\partial^2 r(t)}{\partial t^2} + \dots \quad (2.16)$$

Nota-se que na equação 2.16 as posições  $(r + \delta t)$  são determinadas a partir das posições  $(r - \delta t)$ , e ainda, que as velocidades não aparecem na equação, sugerindo que a propagação das trajetórias no tempo tempo ocorrem apenas a partir das posições iniciais das partículas no sistema. Observa-se também que a aceleração  $a(t)$  dada por  $\frac{\partial^2 r(t)}{\partial t^2}$  é determinada tomando a força  $F_i$  a partir do negativo do gradiente do potencial, como sugerido na equação 2.7. Por

outro lado, a fim de calcular parâmetros dependentes da velocidade pelo método de Verlet (como a energia cinética ou o momento), a velocidade de cada partícula é calculada por:

$$v(t) = \frac{r(t + \delta t) - r(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (2.17)$$

A equação 2.16 tem um erro da ordem de  $\delta t^4$ , enquanto as velocidades na equação 2.17 tem um erro da ordem de  $\delta t^2$ , prevendo uma eficiência maior de desempenho computacional com relação à expansão de Taylor truncada, com erros da mesma magnitude.

### 2.3.2.2 - Algoritmo *Leap Frog*

O algoritmo *leap frog* é uma variação do algoritmo básico de Verlet, e calcula as velocidades nos passos  $t - \frac{\delta t}{2}$  e  $t + \frac{\delta t}{2}$  para com elas determinar as posições no tempo  $t + \delta t$ .<sup>44</sup> Considerando a posição no tempo  $t$ ,  $r(t)$  e a posição  $r(t + \delta t)$ , e da mesma forma a posição anterior ao tempo  $t$ , ou seja,  $r(t - \delta t)$ , temos que as velocidades anterior e posterior ao tempo  $t$  sejam dadas por:

$$v\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) = \frac{r(t) - r(t - \delta t)}{\delta t} \quad (2.18)$$

$$v\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \frac{r(t + \delta t) - r(t)}{\delta t} \quad (2.19)$$

Da equação 2.20, observamos que a propagação da trajetória é calculada a partir das velocidades correspondentes à metade dos passos da posição calculada, ou seja:

$$r(t + \delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \delta t \quad (2.20)$$

No entanto, a velocidade  $v(t + \frac{\delta t}{2})$  é calculada antes da posição  $r(t + \delta t)$  e considerando a velocidade na metade do passo anterior:

$$v\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = v\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + a(t) \delta t \quad (2.21)$$

Sendo assim, o algoritmo trabalha calculando as velocidades mediante a equação 2.21 e em seguida atualizando as posições com a equação 2.20 para a propagação de trajetória. Uma

das principais vantagens do algoritmo *leap frog* é o fato de que as velocidades aparecerem no cálculo das novas posições, o que torna o sistema acoplável a um banho térmico por correções de velocidades. Como a energia potencial é determinada pelas posições das partículas e a variação delas depende da velocidade, o controle da energia cinética resulta também em um controle da energia potencial, e conseqüentemente na energia total do sistema. Por outro lado, como os valores das posições e das velocidades das partículas do sistema não são calculadas para o mesmo instante  $t$ , as energias cinéticas e potencial também não podem ser calculadas no mesmo instante. Sendo assim, para se obter a energia cinética do sistema em um instante  $t$ , é necessário se determinar a velocidade no instante  $t$  a partir da média das velocidades:

$$v(t) = \frac{v(t + \frac{\delta t}{2}) + v(t - \frac{\delta t}{2})}{2} \quad (2.22)$$

Como a energia potencial é conhecida a partir das posições no instante  $t$  dada pelo potencial de interação estabelecido para o sistema, é possível então determinar a energia total do sistema no instante mesmo com a defasagem de meio passo entre as posições e as velocidades.<sup>37</sup>

### 2.3.3 - Condições Periódicas de Contorno

Na tentativa de melhorar a eficiência computacional, a estratégia de diminuir a quantidade de partículas no sistema produziria um problema ainda maior de efeito de interface, pois para sistemas cada vez menores a concentração de partículas aumenta na interface e acentua ainda mais a influência dos efeitos de borda no *bulk*.

Uma alternativa de contornar essas limitações é o uso das condições periódicas de contorno, onde um sistema com um número reduzido de partículas é recoberto por outras réplicas dele mesmo dispostas em todas as direções, as réplicas periódicas não necessariamente possuem as coordenadas de posição para seus átomos definidas na simulação.<sup>34,35</sup> A figura 2.1 traz um esquema bidimensional de um sistema com suas réplicas vizinhas, no entanto, é preciso considerar que na simulação elas se propagam

infinitamente em todas as direções, fazendo com que o ambiente do sistema seja similar a uma pequena região no interior de um *bulk*.

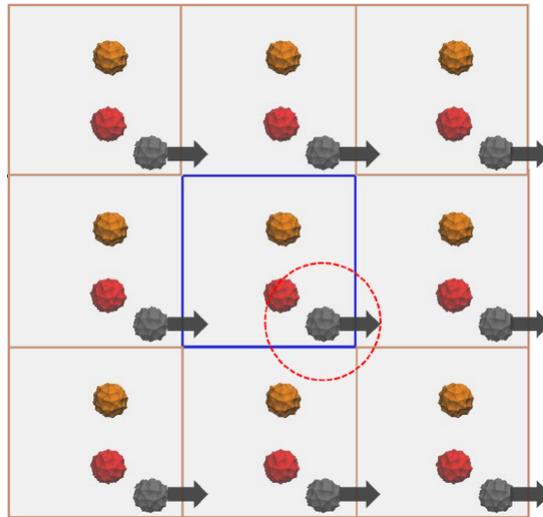


FIGURA 2.1- Esquema bidimensional de um sistema com suas réplicas periódicas.

O contato entre o sistema e as suas réplicas periódicas possibilitam manter o número de partículas constante, e em cada uma das imagens as partículas se movem da mesma maneira que o sistema onde as trajetórias estão sendo propagadas. Quando uma partícula sai por uma das seis bordas da caixa uma de suas imagens no lado oposto a ela entra na caixa com velocidade idêntica.

No mesmo esquema da figura 2.1 está representada uma região esférica em torno da partícula cinza na caixa central, correspondente ao raio de corte que estabelece a região onde ocorrem as interações intermoleculares com aquela partícula, e na representação, temos que o raio de corte considera a interação da partícula cinza com a partícula vermelha, mas exclui a interação com a partícula laranja. É preciso frisar que para cada partícula o raio de corte utilizado se limita a  $R \leq \frac{L}{2}$ , onde  $L$  é a dimensão da aresta da caixa, estabelecendo a convenção de imagem mínima, o que significa que cada partícula na caixa de simulação não deve interagir com mais de uma imagem das demais partículas em cada instante da simulação, nem com a imagem dela mesma na outra caixa.

### 2.3.4 - Algoritmo de Dinâmica Molecular

Os cálculos de Dinâmica Molecular seguindo o algoritmo da figura 2.2 foram realizados utilizando o pacote computacional Gromacs 4.5.5, conhecido pela velocidade de processamento de sistemas com número elevado de partículas, utilizando o algoritmo *leap frog* para propagação das posições e velocidades do sistema a cada intervalo de tempo ( $dt$ ) de 0,04 ps até o tempo total de 10  $\mu s$ .<sup>45-47</sup>

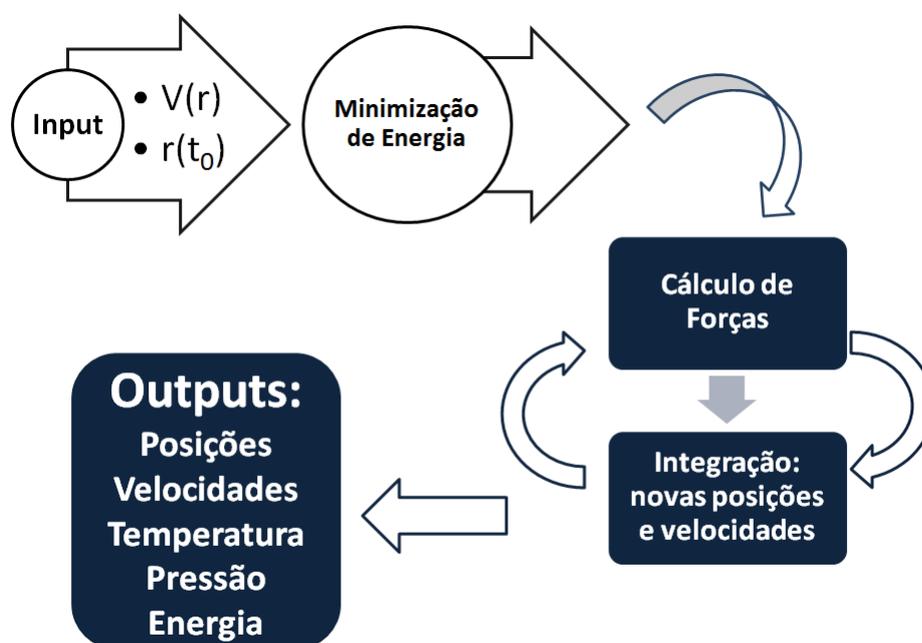


FIGURA 2.2- Algoritmo para o cálculo de dinâmica molecular.

#### 2.3.4.1 - Implementação Computacional

Para controle da temperatura e pressão, o termostato e barostato do sistema, respectivamente, foram aplicados com o algoritmo de Berendsen a fim de se manter a temperatura em 298 K e a pressão em 1 bar, ou seja, em condições próximas às do ambiente.<sup>48</sup> A constante de tempo para a temperatura e pressão de referência em 298 K foi de 0,1 e 0,2 ps, respectivamente. A distância de corte de 1,3 nm foi estabelecida para a lista de vizinhos ( $r_{list}$ ), e o raio de corte ( $r_{cut}$ ) para o potencial de interação em 1,2 nm. Para todas as representações gráficas do sistema foi utilizado o pacote *Visual Molecular Dynamics* (VMD).<sup>49</sup>

## 3 - Descrição do Modelo e Métodos de Análise

### 3.1 - Sistema Coloidal de Nanopartículas

O modelo computacional estudado consiste em um sistema coloidal de nanopartículas dispersas em um solvente hipotético - figura 3.1. Vários sistemas foram estudados variando apenas o potencial de interação entre os constituintes do sistema (nanopartículas e solvente), sendo atribuído para cada sistema uma combinação diferente de potenciais de interação entre as nanopartículas e o solvente. Todos os sistemas possuem a mesma composição, com 10 nanopartículas para 49990 moléculas de solvente, em uma fração molar de  $x = 0,0002$ .

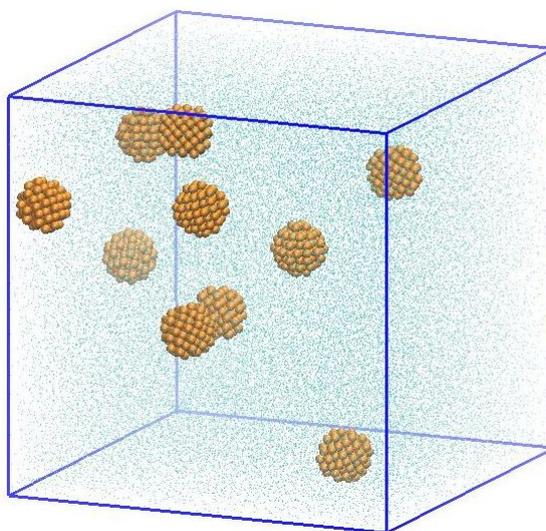


FIGURA 3.1- Representação da estrutura inicial do sistema coloidal de nanopartículas.

As nanopartículas possuem estrutura cristalina cúbica e formato aproximadamente esférico com diâmetro de 3 nm, todas constituídas por 147 sítios de interação com massa compatível com uma unidade cristalográfica de zircônia ( $ZrO_2$ ) (123,20 g/mol). Para o solvente, cada molécula é descrita por um único sítio de interação com a massa do clorofórmio (119,38 g/mol) como referência em todos os sistemas

estudados. A utilização de um modelo *coarse grained* resultou no total de 51460 sítios de interação em todo sistema, onde, cada sítio de interação é descrito por um potencial de interação de curto alcance sem carga elétrica, ou seja, a dinâmica de interação do sistema é orientada por forças de van der Waals entre as nanopartículas e o solvente.

A figura 3.2 é a representação de uma nanopartícula e dos seus sítios de interação, bem como do solvente:

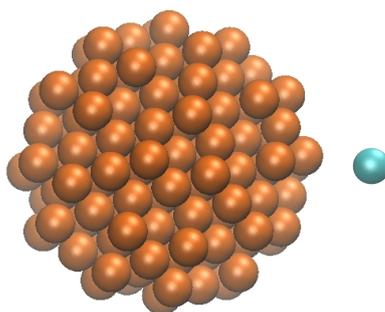


FIGURA 3.2- Representação de uma nanopartícula com seus sítios de interação e de uma molécula de solvente de Lennard-Jones com um único sítio de interação.

A estrutura simplificada do solvente é descrita por um único sítio de interação. Em cada nanopartícula os sítios de  $ZrO_2$  estão ligados por um potencial harmônico.

### 3.1.1 - Campo de Força MARTINI: Parâmetros de Interação

Qualquer sistema descrito por meio de equações de dinâmica molecular tem sua energia potencial determinada pelas interações entre todas as partículas, e dadas as contribuições relacionadas às interações ligadas (potencial harmônico de ligação, potencial harmônico angular e potencial torsional) e não ligadas (potencial de Lennard-Jones e Coulomb), o campo de força se constitui como a soma de todos os termos correspondentes às interações presentes no sistema. O campo de força MARTINI<sup>18,19</sup> foi desenvolvido para descrever sistemas biomoleculares do tipo *coarsed grained*, tomando como filosofia de parametrização a reprodução de energias Gibbs de transferência entre as fases polar e apolar de um grande número de moléculas. Entretanto, o campo de força MARTINI vem sendo utilizado para sistemas que não envolvem biomoléculas, WALLACE e SANSOM<sup>50</sup>

utilizaram o campo de força MARTINI para descrever o processo de funcionalização de nanotubos de carbono com lipídios; no estudo de nanopartículas, LIN et al.<sup>51</sup> investigaram a geração de deformações nanométricas em membranas lipídicas provocadas por nanopartículas de ouro.

O campo de força MARTINI utiliza a classificação dos grupos de interação descritos pelo potencial de Lennard-Jones para as forças de van der Waals no sistema. No entanto, como a polaridade de uma molécula é devida a existência de um dipolo, neste trabalho, não será adotada essa nomenclatura, se limitando à descrição de atratividade ou repulsividade na mesma ordem qualitativa tratada pelo campo de força MARTINI. A interação entre um par de sítios é dada pelo potencial Lennard-Jones:

$$V_{inter} = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.1)$$

Em cada sistema foi estabelecido um tipo de interação em diferentes intensidades de atratividade considerando uma combinação de valores para os parâmetros de Lennard-Jones  $\epsilon$  e  $\sigma$ . Abaixo, a tabela 3.1 lista os valores atribuídos aos parâmetros  $\epsilon$  e  $\sigma$  de Lennard-Jones na classificação de cada tipo de interação dada pelo campo de força MARTINI, e dentre eles, estão os que serão utilizados nos sistemas.<sup>19</sup>

TABELA 3.1- Parâmetros de Lennard-Jones do campo de força MARTINI.

Descrição	$\epsilon(kJ/mol)$	$\sigma(nm)$
Supra repulsivo	2,0	0,62
Repulsivo	2,0	0,47
Pouco repulsivo	2,3	0,47
Semi repulsivo	2,7	0,47
Pouco intermediário	3,1	0,47
Intermediário	3,5	0,47
Semi atrativo	4,0	0,47
Pouco atrativo	4,5	0,47
Atrativo	5,0	0,47
Muito atrativo	5,6	0,47

Entre as interações descritas pelo campo de força MARTINI foram considerados os parâmetros  $\epsilon$  e  $\sigma$  correspondentes às interações pouco atrativas e atrativas.

Na tabela 3.2 as interações estão classificadas em ordens de atratividade para as nanopartículas e solvente:

TABELA 3.2- Parâmetros de Lennard-Jones utilizados nos sistemas estudados.

Interação	Descrição	$\epsilon(kJ/mol)$	$\sigma(nm)$
P1	Pouco atrativo	4,5	0,47
P3	Atrativo	5,0	0,47

Estabelecendo uma massa de referência para o solvente compatível com o clorofórmio, a variação do potencial de interação atribuído para as nanopartículas e para o solvente é dado pelo campo de força MARTINI de forma qualitativa com referência à atratividade de alguns solventes orgânicos, classificados com cada um dos parâmetros descritos acima – P1 e P3. O potencial P1 é classificado como a atratividade do propanol, e o potencial P3 como um sistema de ácido acético.

Com os dois potenciais de interação definidos, os sistemas foram estudados nas seguintes combinações de atratividade entre nanopartículas e solvente:

P1 – P1 → nanopartículas pouco atrativas em solvente pouco atrativo;

P1 – P3 → nanopartículas pouco atrativas em solvente atrativo;

P3 – P1 → nanopartículas atrativas em solvente pouco atrativo;

P3 – P3 → nanopartículas atrativas em solvente atrativo;

As quatro combinações dos potenciais de interação para os sistemas estão representadas pelas curvas de potencial de Lennard-Jones na figura 3.3.

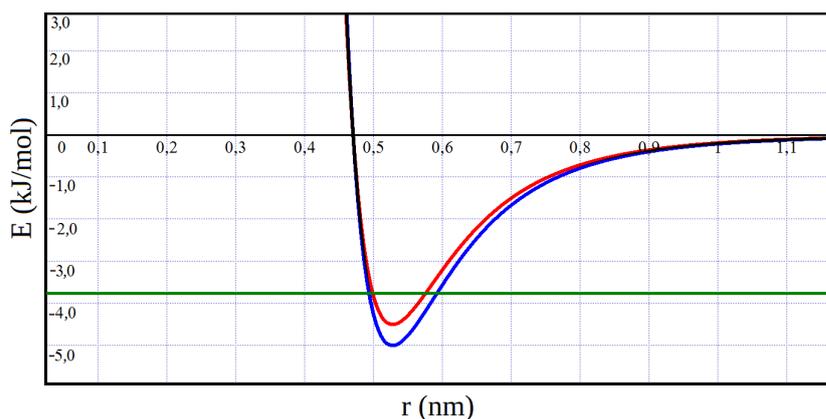


FIGURA 3.3- Perfil do gráfico do potencial de Lennard-Jones para as interações P1 e P3. Os sistemas são descritos pelas combinações dos potenciais de interação nanopartícula-solvente, onde, P1-P1, P1-P3 e P3-P1 são dadas pela curva vermelha do potencial, e o sistema P3-P3 é descrito pela curva azul.

O potencial de Lennard-Jones para a interação nanopartícula-solvente dado pela curva vermelha descreve os sistemas P1-P1, P1-P3 e P3-P1, se diferenciando entre si pela superfície de potencial que descreve cada sistema. No sistema P1-P1, as nanopartículas são pouco atrativas imersas em solvente pouco atrativo, enquanto que no sistema P1-P3, as nanopartículas pouco atrativas estão imersas em solvente atrativo, ou seja, apesar do potencial de Lennard-Jones ser o mesmo para ambos os sistemas a dinâmica do sistema se diferencia pelo potencial de interação aplicado para o solvente. Descrito pela mesma curva vermelha dos sistemas citados, o sistema P3-P1 consiste em nanopartículas atrativas imersas em solvente pouco atrativo. A curva azul descreve o sistema atrativo P3-P3, em que as nanopartículas atrativas estão imersas em solvente atrativo.

Ainda na figura 3.3, a reta que passa pelo valor de energia de aproximadamente  $-3,7$  kJ/mol corresponde em módulo à energia cinética média a temperatura de 300 K, e as curvas com mínimo abaixo desse valor demonstram que os potenciais de interação atribuídos aos sistemas estudados são mais atrativos em diferentes níveis com relação a  $\frac{3}{2}RT$  - sendo R a constante universal dada pelo produto entre a constante de Avogadro ( $N_A$ ) e a constante de Boltzmann ( $k_B$ ) a 300 K.

## 3.2 - Análises

### 3.2.1 - Distribuição Radial de Pares

Considerando uma dada partícula A imersa em um sistema com partículas B, temos que a distribuição radial de pares -  $g_{AB}(r)$  - é dada pela razão entre o valor médio de densidade das partículas B ao redor da partícula A em uma distância  $r_{ij}$  e a densidade média de B no volume total do sistema:<sup>52</sup>

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle \rho_{AB}(r) \rangle}{\langle \rho_B \rangle} \quad (3.2)$$

Na figura 3.4 temos uma representação bidimensional do sistema com um círculo de raio  $r_{ij}$  em torno da partícula A, alcançando algumas partículas B. As partículas B fora do alcance de  $r_{ij}$  não interagem com a partícula A de referência, e estão se organizando apenas em função das interações entre as partículas B no *bulk* de solução. Se a densidade de B em torno de A for maior do que a densidade de B no *bulk*, o  $g_{AB}(r)$  apresentará um pico indicando a interação atrativa entre A e B com valor maior que 1 - valor de referência constante para o  $g(r)$  de um gás ideal, onde a densidade é homogênea em todo sistema.

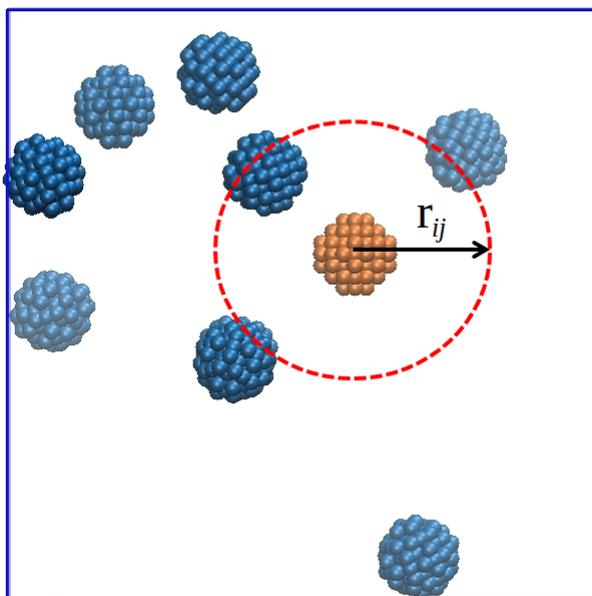


FIGURA 3.4- Representação bidimensional de cascas esféricas em torno de uma partícula A (cor laranja).

A integração da equação 3.2, correspondente aos picos de  $g(r)$ , fornece estimativas do número de vizinhos B com relação a A - número de coordenação.

### 3.2.2 - Cálculo do Potencial de Força Média e a Igualdade de Jarzynski

O cálculo de energia de Gibbs de um sistema é um importante parâmetro na termodinâmica e um desafio na ciência computacional. A diferença de energia de Gibbs ( $\Delta G$ ) entre dois estados termodinâmicos em um sistema com pressão e temperatura constantes pode ser determinada a partir da curva do potencial de força média (PMF) que descreve o processo.<sup>38</sup>

Para se obter a  $\Delta G$  do processo de agregação entre nanopartículas, o método de *umbrella sampling* é uma forma de calcular o potencial de força média (PMF) de um processo.<sup>53-55</sup> O *umbrella sampling* foi desenvolvido por TORRIE e VALLEAU<sup>53,56</sup> em seus trabalhos com Monte Carlo. Neste método, um termo de energia potencial ( $\omega_i(\xi)$ ), também chamado de potencial de *umbrella*, é adicionado em cada janela de amostragem ao longo da coordenada de reação, sendo também dependente dela, produzindo uma distribuição dos valores da coordenada de reação ( $P_i^b(\xi)$ ). Por outro lado, o método de dinâmica molecular também pode ser utilizado para calcular o PMF de um processo determinando a probabilidade de um sistema estar em determinadas conformações ao longo de uma coordenada de reação escolhida, utilizando um conjunto de janelas de amostragem ao longo de toda coordenada geradas pelo método de *umbrella sampling* utilizando cálculos de dinâmica molecular.<sup>57</sup>

O potencial de força média ao longo de uma coordenada de reação (PMF<sub>*i*</sub>) utilizando o método de *umbrella sampling*, onde *i* se refere a uma determinada coordenada de reação, é dado por:

$$PMF_i = -\frac{1}{\beta} \ln P_i^b(\xi) - \omega_i(\xi) + F_i \quad (3.3)$$

Onde  $P_i^b(\xi)$  é obtida a partir da simulação de dinâmica molecular do sistema na coordenada de reação;  $\omega_i(\xi)$  é o potencial de *umbrella* fornecido analiticamente. O termo

$F_i$  está relacionado com a minimização do erro estatístico associado ao potencial de *umbrella* adicionado às distribuições de cada janela de amostragem, e não pode ser obtido diretamente durante a dinâmica molecular na execução da simulação de *umbrella sampling*. O termo  $F_i$  da equação 3.3 pode ser calculado a partir da combinação das janelas de amostragem em uma distribuição global - ( $P_i^u(\xi)$ ) - sem o efeito da tendência imposta pelo potencial de *umbrella*.

Nesse caso, é preciso utilizar outros métodos em que, com o conjunto de amostragens em toda coordenada de reação seja possível calcular o  $F_i$  a partir da distribuição global  $P_i^u(\xi)$ , e conseqüentemente, o PMF em todo processo. Entre os métodos para analisar simulações com *umbrella sampling* o *Weighted Histogram Analysis Method* (WHAM) é um algoritmo que tem sido muito utilizado. O algoritmo WHAM, além de calcular o valor de  $F_i$ , pretende minimizar o erro estatístico associado ao potencial de *umbrella* adicionado às distribuições de cada janela de amostragens. O cálculo de  $F_i$  por meio do algoritmo WHAM é dado pela equação:<sup>58</sup>

$$e^{(-\beta F_i)} = \int P_i^u(\xi) e^{[-\beta \omega_i(\xi)]} d\xi \quad (3.4)$$

A partir da minimização do erro associado ao potencial de *umbrella* e do conjunto de amostragens na coordenada de reação, o algoritmo WHAM fornece o PMF de todo processo pela equação 3.3.

É preciso considerar que a partir do potencial de *umbrella* aplicado nas janelas de amostragens existe uma força associada à indução do processo na coordenada de reação, gerando, assim, uma quantidade de trabalho  $W$  realizado no sistema para a ocorrência do processo. Um princípio central na termodinâmica é que quando o trabalho realizado em um tempo infinito no processo que desloca o sistema de um estado A para um estado B, o trabalho total é igual à energia de Gibbs se o sistema estiver a pressão e temperatura constantes. Quando os parâmetros associados ao processo são finitos, como a quantidade de janelas na coordenada de reação e o tempo em cada uma delas, o trabalho dependerá do caminho seguido pelo sistema entre o estado inicial e o estado final.

A igualdade de Jarzynski<sup>59,60</sup> relaciona a energia de Gibbs do processo a uma média de cada trabalho realizado de forma irreversível, sendo determinado a partir de diferentes condições iniciais do sistema pela equação 3.5:

$$e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = \left\langle e^{-\frac{W}{RT}} \right\rangle \quad (3.5)$$

considerando um conjunto de N valores de W, o  $\Delta G$  a partir da igualdade de Jarzynski é dado pela equação 3.6:

$$\Delta G = -RT \ln \left( \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{-\frac{W_j}{RT}} \right) \quad (3.6)$$

### 3.2.3 - Cálculo da energia de Gibbs para Processos Fora do Equilíbrio

Os processos fora do equilíbrio são realizados utilizando o método de *umbrella sampling* para o cálculo do  $\Delta G$  de formação do dímero de nanopartículas, pois é necessário que as nanopartículas sejam aproximadas uma da outra na coordenada de aproximação, procedimento que é realizado aplicando um potencial entre as nanopartículas em cada janela de amostragem na coordenada de aproximação.

- Sistemas com 2 nanopartículas:

Foram calculados os PMF em um processo de aproximação radial de duas nanopartículas a partir de 6 nm de separação com relação aos centros de massa. Nessa distância, as nanopartículas estão a 3 nm do contato entre suas superfícies, e um potencial harmônico foi estabelecido como potencial de *umbrella*  $\omega_i(\xi)$  com constante de força k de  $1000 \text{ kg s}^{-2}$  a cada 0,1 nm por 10 ns, somando 31 janelas de amostragem para cada curva. O tempo de 10 ns em cada intervalo é suficiente para a reorganização e equilíbrio do solvente em torno da nanopartícula, sendo o processo de aplicação da força lento o suficiente para não produzir variações bruscas no sistema.

No estudo do processo de agregação, o PMF calculado, ou seja, o trabalho

realizado sobre as nanopartículas para se aproximarem entre si, tem seu potencial  $\omega_i(\xi)$  responsável apenas por orientá-las no que pode-se chamar de coordenada de aproximação, já que o evento estudado não se trata de uma reação química mas sim da difusão forçada de duas espécies do sistema. Todos os graus de liberdade das nanopartículas são mantidos, como a rotação da nanopartícula e a vibração das ligações entre as unidades de  $ZrO_2$ , restringindo a ação de  $\omega_i(\xi)$  apenas à distância entre os centros de massa das duas nanopartículas. Para o cálculo de  $\Delta G$  utilizando a igualdade de Jarzynski (equação 3.6), cada valor de  $W$  no termo exponencial do somatório foi determinado por sistemas com diferentes estruturas iniciais entre si, tendo como objetivo diferenciar os caminhos seguidos entre os estados inicial e final. Estas estruturas iniciais foram geradas por simulações de dinâmica molecular de um sistema já otimizado, atribuindo pequenas quantidades de tempo diferentes entre os sistemas, mantendo os mesmos parâmetros de temperatura, pressão, quantidade de solvente e distância de separação entre as nanopartículas de 6 nm entre os seus centros de massas.

- Sistemas P1-P3 e P3-P1 com 10 nanopartículas agregadas

Partindo de sistemas com nanopartículas agregadas, é possível calcular o PMF do processo de remoção de uma nanopartícula com relação ao agregado. Considerando o fato de  $\Delta G$  ser uma função de estado, a estratégia consistiu em escolher uma única nanopartícula localizada na superfície do agregado e retirá-la utilizando o método *umbrella sampling* em intervalos de 0,1 nm - com tempo de 10 ns em cada um - entre o centro de massas da nanopartícula e o centro de massas do agregado. A distância entre os centros de massas da nanopartícula selecionada e o restante do agregado está condicionada à morfologia do agregado no sistema estudado. Assim, os diferentes caminhos seguidos no cálculo de cada PMF entre o estado inicial, com todas as nanopartículas agregadas, e o estado final, com a nanopartícula selecionada longe do alcance da interação com o agregado, seguiram a mesma estratégia adotada nos sistemas de duas nanopartículas, com simulações de dinâmica molecular em curtos intervalos de tempo suficientes para não modificar a morfologia do agregado, gerando uma estrutura inicial diferente para cada PMF calculado.

Como o método de *umbrella sampling* pode ser aplicado por meio de uma

dinâmica molecular, nos agregados estudados o tempo de 10 ns para cada janela de amostragem é suficiente para que ocorram mudanças na sua estrutura, fazendo com que o centro de massa do agregado sofra deslocamentos durante o cálculo de  $W$  pelo fato de que o processo tem como referência o centro de massa da nanopartícula e do agregado com todas as nanopartículas restantes. A morfologia pode ser modificada pelas contribuições da dinâmica molecular nos 10 ns e da própria força aplicada entre os centros de massa da nanopartícula e do agregado durante o processo de retirada da nanopartícula da sua superfície.

### 3.2.4 - Cálculo da Energia de Gibbs para Processos no Equilíbrio

Em sistemas com 10 nanopartículas em que não houve agregação e o sistema permaneceu como um coloide estável no equilíbrio, é possível calcular o PMF de aproximação das nanopartículas a partir do perfil da curva de  $g(r)$  entre os centros de massa das nanopartículas. Existe uma relação fundamental entre a energia de Gibbs e a constante de equilíbrio  $K$  de um sistema, e como o  $g(r)$  é uma medida de densidade média de nanopartículas em torno de si com relação à densidade global de nanopartículas no sistema, temos que o  $g(r) = K$  para um sistema onde as duas situações (agregação e dispersão) estão em equilíbrio.<sup>61</sup> O PMF do processo fica:

$$PMF(r) = -RT \ln[g(r)] \quad (3.7)$$

para  $g(r) > 0$

O  $g(r)$  considera a razão das densidades como a razão entre produtos e reagentes, ou seja, reagentes para as nanopartículas dispersas e produtos para as nanopartículas agregadas, na mesma razão dada pela constante de equilíbrio  $K$ . O  $g(r)$  tende a 1 em grandes distâncias, o que significa que o  $PMF(r)$  tende a zero para distâncias fora do alcance de interação entre as nanopartículas.

## 4 - Resultados: Caracterização Estrutural

A partir da montagem dos sistemas em termos de combinação dos parâmetros de interação, definindo o perfil de interação das nanopartículas e do solvente, os sistemas equilibrados foram analisados a fim de se determinar a estabilidade da estrutura coloidal formada. Os sistemas foram comparados entre si mantendo o tipo de interação constante para as nanopartículas, modificando apenas a atratividade do solvente; os parâmetros macroscópicos como temperatura, pressão e número de partículas constantes foram mantidos iguais para todos os sistemas.

Para a morfologia do agregado de nanopartículas entre sistemas em que houve agregação, a combinação de atratividade nanopartícula-solvente determinou tendências morfológicas para o agregado. Nas próximas seções desse capítulo serão discutidos os produtos finais desse processo de auto-organização, como a formação de coloides estáveis e estruturas de agregados em diferentes morfologias.

O objetivo de fixar o potencial atrativo das nanopartículas enquanto se varia a atratividade do solvente visa observar o efeito do solvente na configuração estrutural do coloide, ou seja, a partir do potencial de interação das moléculas de solvente com as nanopartículas determinar em quais combinações a interação nanopartícula-solvente ocorre a minimização da área total das nanopartículas pelo processo de agregação. A tensão interfacial na superfície da nanopartícula é a força termodinâmica capaz de produzir o processo de agregação a fim de minimizar a energia superficial das nanopartículas.

### 4.1 - Nanopartículas Pouco Atrativas

Considerando os sistemas com nanopartículas pouco atrativas:

P1 - P1 → nanopartículas pouco atrativas em solvente pouco atrativo;

P1 - P3 → nanopartículas pouco atrativas em solvente atrativo.

Depois de 10  $\mu\text{s}$  a partir de uma estrutura inicial com nanopartículas distribuídas aleatoriamente no sistema, a estrutura final da simulação pode ser visualizada nas representações da figura 4.1:

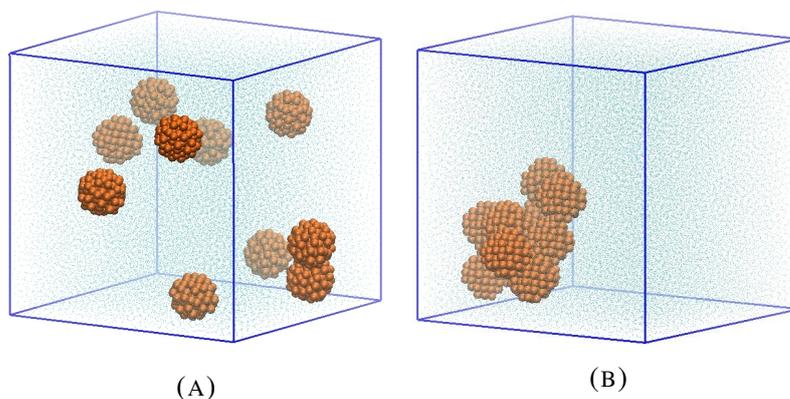


FIGURA 4.1- Representação das estruturas finais no equilíbrio dos sistemas P1-P1 e P1-P3, em (A) e (B), respectivamente.

Na representação da figura 4.1 (A) a estrutura final do sistema P1-P1 está equilibrada como um coloide estável, não ocorrendo a agregação irreversível das nanopartículas. Por outro lado, o sistema P1-P3 mostra um aglomerado de nanopartículas agregadas cujo formato varia dentro de um padrão morfológico de *bunch* na medida em que o sistema evolui mesmo no equilíbrio.

Na dinâmica molecular dos sistemas foram calculadas as energias de interação presentes no sistema, como a interação nanopartícula-nanopartícula e nanopartícula-solvente. Nas figuras 4.2 e 4.3, com duas das componentes de energias de interação média no sistema P1-P1, nanopartícula-nanopartícula e nanopartícula-solvente, o aspecto ruidoso da curva ocorre devido às pequenas dimensões da caixa cúbica do sistema que possui entre 18,2 e 18,5 nm de aresta. No entanto, calculando uma média da energia para cada 1000 pontos da energia média (linha vermelha), ou seja, uma média dos pontos do gráfico (*running average*) representativo das médias de energia de interação, é possível observar que após os primeiros instantes da simulação a energia oscila em torno de um patamar de equilíbrio.

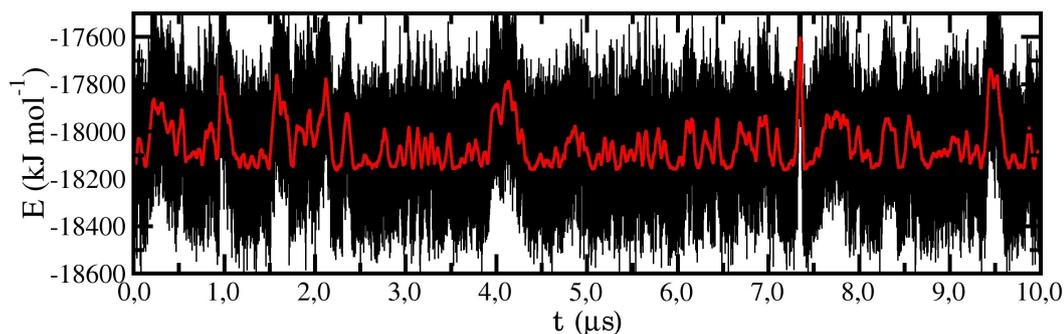


FIGURA 4.2- Energia de interação nanopartícula-solvente com *running average* (linha vermelha) - sistema P1-P1.

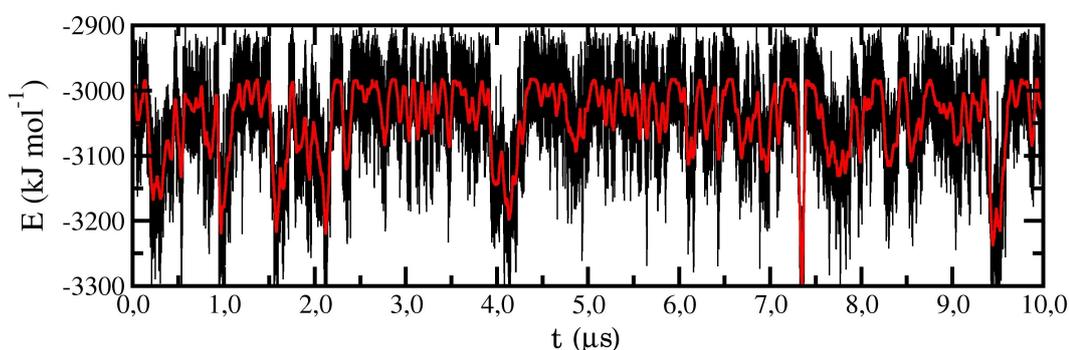


FIGURA 4.3- Energia de interação nanopartícula-nanopartícula com *running average* (linha vermelha) - sistema P1-P1.

Na figura 4.2, com a média dos pontos no gráfico, observa-se intervalos de tempo variados ao longo da simulação onde ocorrem colisões entre as nanopartículas imersas no solvente. Por outro lado, nos mesmos intervalos de tempo, para a energia de interação nanopartícula-nanopartícula na figura 4.3, é possível observar que a energia sofre uma variação atrativa, no entanto, em ambos os gráficos a energia de interação sempre retorna para um patamar médio. Esse patamar constante para as energias de interação é a representação energética da estrutura coloidal estável do sistema, em que, a oscilação negativa da energia na interação nanopartícula-nanopartícula e positiva para a interação nanopartícula-solvente indica a variação de energia envolvida no processo de colisão entre as nanopartículas. Antes dos choques, as nanopartículas estão solvatadas por camadas de solvente devido a atratividade entre eles.

Na visualização da trajetória do sistema observa-se que ocorrem colisões entre duas e três nanopartículas, formando por um curto período de tempo dímeros e

trímeros na solução. Durante esse processo, as nanopartículas solvatadas precisam expulsar o solvente presente na coordenada de aproximação para o *bulk* da solução, fazendo com que o ambiente molecular em torno das nanopartículas tenha que se reorganizar para receber as novas moléculas de solvente. O espaço entre duas nanopartículas durante a aproximação fica mais restrito durante o processo, fazendo com que o solvente seja comprimido e a energia de interação nanopartícula-solvente tenha uma variação positiva. Para a variação negativa da energia de interação nanopartícula-nanopartícula com patamar em torno de  $-3000$  kJ/mol - figura 4.3 - a oscilação ocorre devido a diminuição da área superficial das nanopartículas durante a colisão. No entanto, o retorno das componentes de energia para um patamar constante demonstra que o processo de colisão não leva à formação de dímeros ou trímeros estáveis, e conseqüentemente à agregação das nanopartículas com o tempo, mas indica que a termodinâmica do sistema favorece a estabilização coloidal e que o processo de colisão ocorre apenas por mecanismos cinéticos sob a influência do potencial de interação do sistema.

Variando o potencial atrativo do solvente, de pouco atrativo para atrativo, como propõe o sistema P1-P3, a dinâmica do sistema se altera convergindo para uma estrutura final diferente com relação ao sistema P1-P1. Observando o perfil das energias de interação das nanopartículas e do solvente nas figuras 4.4 e 4.5, o patamar de energia não ocorre nos instantes iniciais da simulação, mas atinge um patamar mais positivo para a interação nanopartícula-solvente e mais negativo para a interação nanopartícula-nanopartícula em torno de  $6 \mu s$ , com energia da ordem de  $-16500$  kJ/mol e  $-4100$  kJ/mol, respectivamente. A relação atratividade e repulsividade entre os processos ocorre de forma semelhante ao sistema P1-P1, no entanto, o sistema P1-P3 não retorna para um patamar médio constante como no sistema P1-P1, indicando a convergência estrutural em um processo de agregação das nanopartículas.

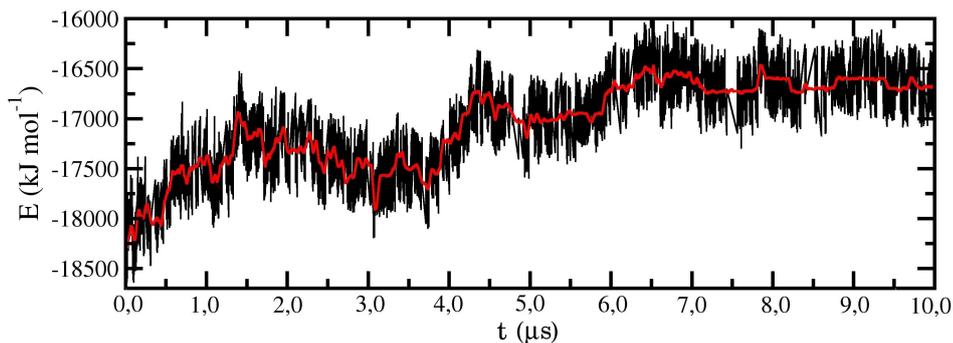


FIGURA 4.4- Energia de interação nanopartícula-solvente com *running average* (linha vermelha) - sistema P1-P3.

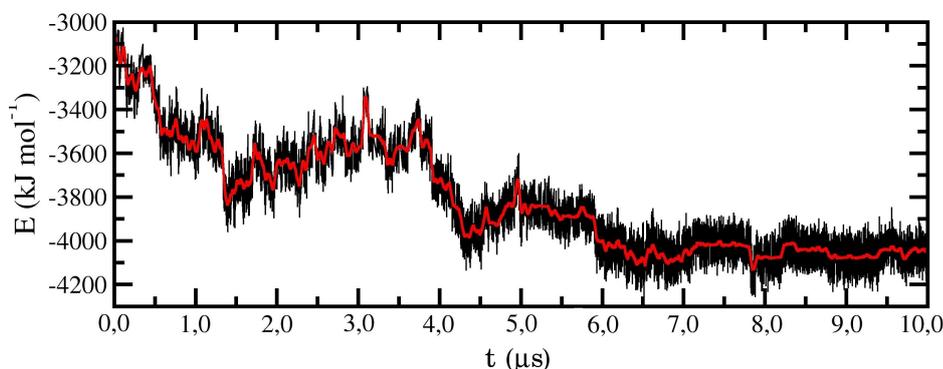


FIGURA 4.5- Energia de interação nanopartícula-nanopartícula com *running average* (linha vermelha) - sistema P1-P3.

Antes do patamar de energia em torno de  $6 \mu\text{s}$  é possível observar que a formação de outros patamares com energias mais atrativas, para o patamar nanopartícula-solvente, e patamares mais repulsivos, para o patamar nanopartícula-nanopartícula, demonstram o processo de auto-organização do sistema nos instantes em que ocorre a agregação das nanopartículas. Essas regiões indicam que a formação do agregado ocorre por mecanismos de sucessivas colisões que constrói o agregado na medida em que uma ou mais nanopartículas são alcançadas pela interação com o agregado prévio, este que foi formado por outras nanopartículas que iniciaram o processo de agregação formando os primeiros dímeros ou trímeros.

Com os gráficos de densidade é possível observar também o efeito das interações intermoleculares em termos de intensidade do potencial atrativo na expansão ou contração do sistema. A figura 4.6 apresenta o gráfico de densidade média dos sistemas P1-P1 (A) e P1-P3 (B) durante os  $10 \mu\text{s}$  de simulação. Até  $1 \mu\text{s}$  de trajetória o sistema P1-P3

tem um pequeno aumento de densidade antes de estabilizar, que é correspondente aos primeiros processos de agregação entre as nanopartículas como pode ser visto no gráfico da figura 4.3 de energia de interação entre as nanopartículas. Um outro fator, é a acomodação do solvente como resultado do caráter atrativo do parâmetro P3 do potencial de interação, com a média de densidade em torno de  $1673,8 \text{ kg m}^{-3}$ .

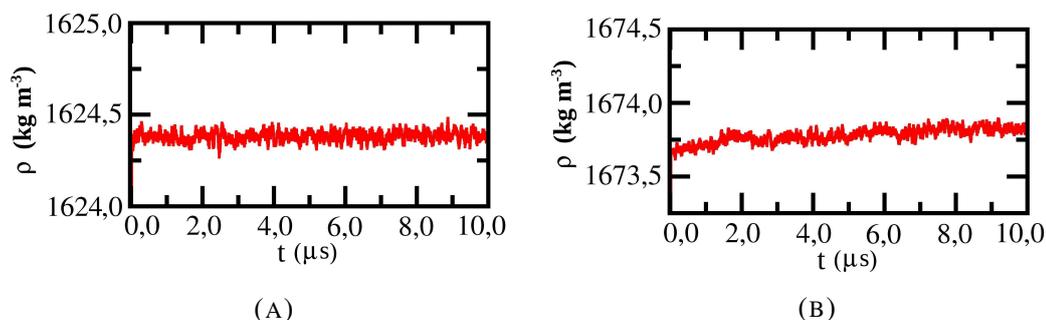


FIGURA 4.6- *Running average* de densidade dos sistemas P1-P1 (A) e P1-P3 (B).

#### 4.1.1 - Distribuição Radial de Nanopartículas Pouco Atrativas

A distribuição radial de pares (RDF) -  $g(r)$  - determina o grau de estrutura entre duas espécies do sistema. A figura 4.7 apresenta as curvas de  $g(r)$  entre as nanopartículas para os sistemas P1-P1 e P1-P3, apresentando uma grande diferença de estrutura entre os dois sistemas em torno de 3,0 nm, que é a distância média entre os centros de massa de duas nanopartículas. Tanto o sistema P1-P1 quanto o sistema P1-P3 apresentam dois picos de correlação entre nanopartículas em torno de 3,0 e 3,3 nm, e considerando o fato de que cada nanopartícula não possui um formato perfeitamente esférico, mas sim irregularidades na sua superfície devido a estrutura cristalina cúbica e as dimensões nanométricas da nanopartícula, a largura do primeiro pico iniciando em 2,8 nm até pouco mais de 3,1 nm indica a combinação de regiões na superfície da nanopartículas cujas dimensões dos raios se diferem. Após o mínimo de  $g(r)$ , concluindo a primeira camada de correlação entre as nanopartículas, um outro pico se inicia em 3,2 nm até 3,4 nm gerando a segunda camada de correlação entre as nanopartículas. Sendo assim, seja no sistema P1-P1 ou P1-P3, a correlação entre as nanopartículas no primeiro e segundo pico corresponde a diferentes modos de agregação entre duas ou mais nanopartículas, cuja soma dos raios resultou em dois tipos de correlação: as faces onde a soma dos raios geraram o primeiro pico

e as faces que geraram o segundo pico.

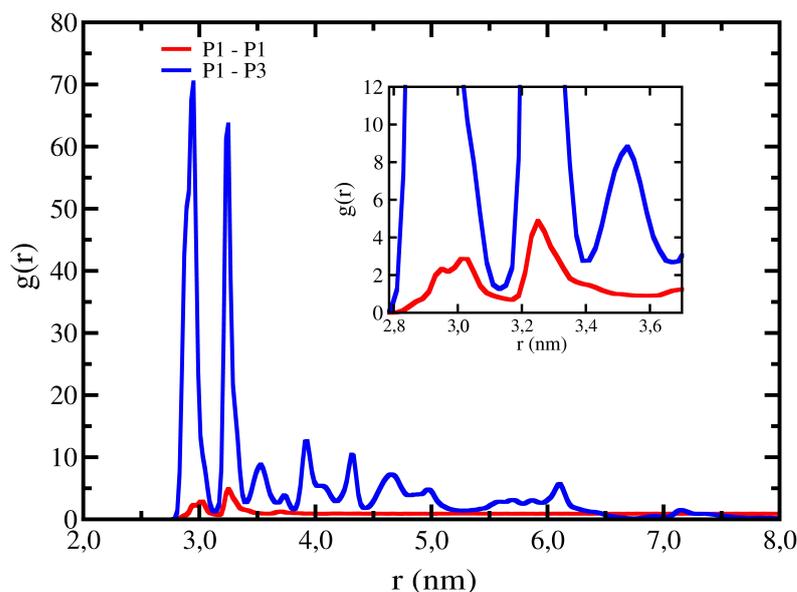


FIGURA 4.7- Distribuição radial nanopartícula-nanopartícula com relação aos seus centros de massa. Sistemas P1-P1 (curva vermelha) e P1-P3 (curva azul).

Tanto para o sistema P1-P1 como para o sistema P1-P3, os dois picos de correlação existem, mas com estruturas diferentes relacionadas com a estabilidade coloidal. É possível observar que o sistema P1-P3 é altamente estruturado com relação ao sistema P1-P1, o que caracteriza a agregação das 10 nanopartículas no sistema P1-P3 já determinado pelas energias de interação na convergência para um patamar mais atrativo entre as nanopartículas em torno de  $-4100$  kJ/mol com relação à estrutura inicial do sistema - figura 4.5. O patamar de energia de interação nanopartícula-nanopartícula de  $-3000$  kJ/mol para o sistema P1-P1 na figura 4.3 indica uma diferença de aproximadamente  $-1100$  kJ/mol com relação ao sistema P1-P3, correspondendo à energia de interação mais atrativa para as nanopartículas do sistema P1-P3. Na aproximação da figura 4.7 observa-se que o sistema P1-P1 também possui picos formados a partir do contato entre as nanopartículas, no entanto, suas energias de interação atribuem essa correlação aos choques oriundos da agitação térmica do sistema. As faces das superfícies das nanopartículas não contribuem de forma similar no momento da colisão devido à pequena diferença de estrutura entre o primeiro e o segundo pico de correlação entre as nanopartículas dos sistemas P1-P1 e P1-P3.

A alta correlação entre as nanopartículas no sistema P1-P3 nos seus dois

picos em 2,9 e 3,2 nm é a descrição do  $g(r)$  com relação à estrutura do agregado como aglomerado de nanopartículas, indicando que não existe face preferencial no processo de agregação. Um outro dado que corrobora com esse fato é a média do número de coordenação das nanopartículas em ambos os sistemas na figura 4.8.

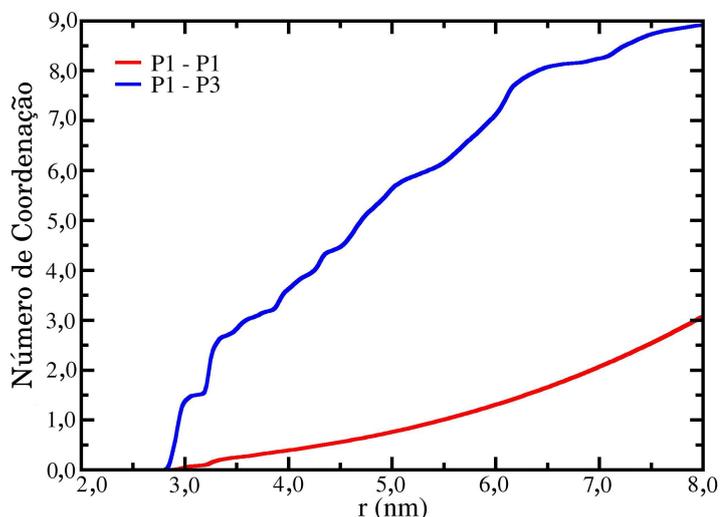


FIGURA 4.8- Número de coordenação para nanopartículas ao redor de uma nanopartícula de referência. Sistemas P1-P1 (curva vermelha) e P1-P3 (curva azul).

No primeiro máximo de  $g(r)$  para as nanopartículas do sistema P1-P3 em 3,0 nm o número de coordenação é de 1,4 com relação à nanopartícula de referência, que em todo patamar de equilíbrio está agregada a outra nanopartícula; em menos da metade do tempo uma segunda nanopartícula contribui para o valor de 1,4 no número de coordenação para essa distância. No segundo máximo de  $g(r)$  em 3,2 nm o número de coordenação é de 2,6, indicando que no patamar de equilíbrio a segunda nanopartícula agregada na nanopartícula de referência tem uma contribuição maior. Os números de coordenação para os picos de  $g(r)$  nanopartícula-nanopartícula em 3,0 e 3,2 nm no sistema P1-P3 indicam que na maior parte do tempo a nanopartícula de referência está agregada a outras 2 nanopartículas, formando um trímero que contribui para a constituição do agregado. Ainda no sistema P1-P3, no máximo em torno de 4,0 nm, distância radial onde é possível encontrar uma segunda camada de nanopartículas em torno da nanopartícula de referência, o número de coordenação é 3,6, indicando que em mais da metade do tempo, no patamar de equilíbrio, a nanopartícula está coordenada em outras 4 nanopartículas. No sistema P1-P1, o número de coordenação para a nanopartícula de referência nos máximos de  $g(r)$  em 3,0 e 3,2 nm é de

menos de 0,1, correspondendo à estabilidade coloidal do sistema P1-P1 com nanopartículas dispersas no solvente.

## 4.2 - Nanopartículas Atrativas

Sistemas com nanopartículas atrativas:

P3 - P1 → nanopartículas atrativas em solvente pouco atrativo

P3 - P3 → nanopartículas atrativas em solvente atrativo

A figura 4.9 consiste em uma representação dos sistemas com nanopartículas atrativas:

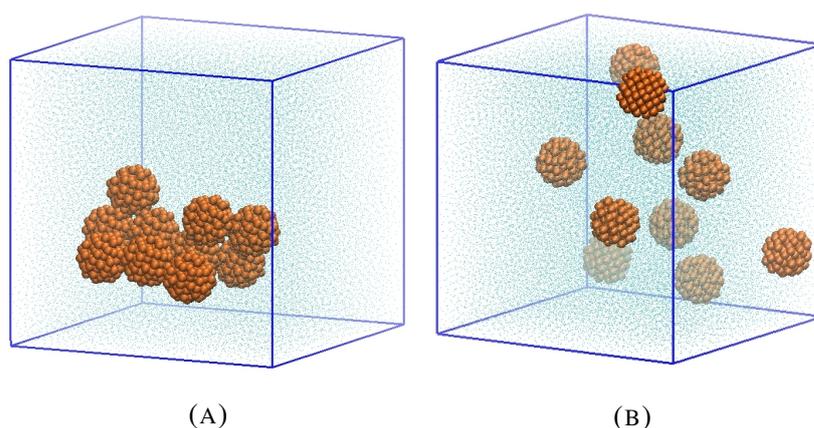


FIGURA 4.9- Representação das estruturas finais no equilíbrio dos sistemas P3-P1 e P3-P3 em (A) e (B), respectivamente.

Nas figuras 4.9 (A) e (B) as estruturas finais dos sistemas P3-P1 e P3-P3 indicam uma estabilidade coloidal para o sistema P3-P3, e um agregado de nanopartículas no sistema P3-P1 com uma morfologia diferente do sistema P1-P3 que também convergiu para um agregado de nanopartículas (figura 4.1).

As energias de interação para o sistema P3-P1 correspondem a agregação de nanopartículas pois converge para um patamar mais negativo para a energia de interação entre as nanopartículas durante o desenvolvimento da dinâmica molecular. A energia de interação nanopartícula-solvente sofre uma variação repulsiva com relação à estrutura inicial até um

patamar estável, enquanto a energia de interação nanopartícula-nanopartícula converge para um estado energético mais atrativo.

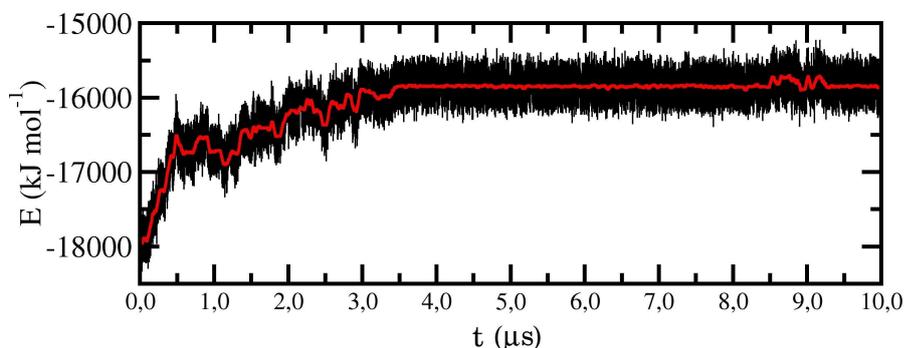


FIGURA 4.10- Energia de interação nanopartícula-solvente com *running average* (linha vermelha) - sistema P3-P1.

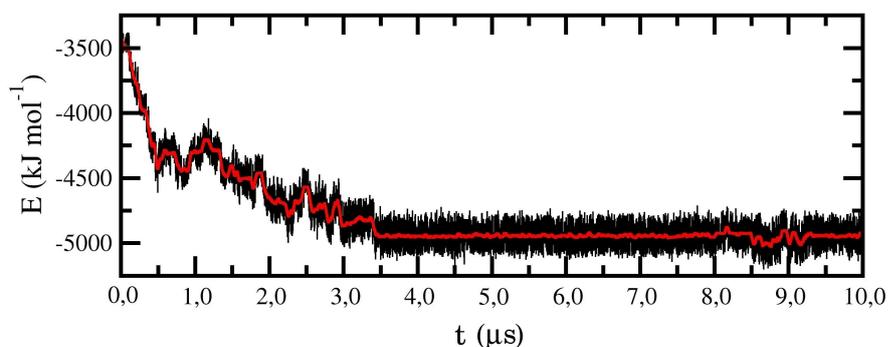


FIGURA 4.11- Energia de interação nanopartícula-nanopartícula com *running average* (linha vermelha) - sistema P3-P1.

Um fato importante nas curvas de energia de interação é quanto ao tempo de convergência para o patamar de equilíbrio no processo de agregação. O tempo de agregação das nanopartículas no sistema P1-P3 - figura 4.5 - corresponde a aproximadamente  $6 \mu\text{s}$ , enquanto que no sistema P3-P1 a agregação das nanopartícula se completa em torno de  $3,5 \mu\text{s}$ , onde o sistema atinge o patamar de equilíbrio com energia da ordem de  $-5000 \text{ kJ/mol}$ , ou seja, o agregado é mais estável por cerca de  $-1000 \text{ kJ/mol}$  que o sistema P1-P3. Pela média da energia de interação (curva vermelha) é possível observar que a estabilidade do agregado no sistema P3-P1 (figura 4.11) é maior que no sistema P1-P3 onde na estrutura do agregado equilibrado existe uma oscilação maior da energia de interação nanopartícula-nanopartícula. A visualização gráfica da trajetória do sistema permitiu observar uma estabilidade na morfologia do agregado em uma estrutura próxima à representada na figura 4.9 (A).

Somente em torno de  $9 \mu\text{s}$  uma oscilação mais acentuada ocorre devido o deslocamento de uma nanopartícula sobre o agregado, tanto para as interações nanopartícula-solvente quanto para nanopartícula-nanopartícula - figuras 4.10 e 4.11, respectivamente.

As curvas de energia de interação nas figuras 4.12 e 4.13 do sistema P3-P3 apresentam o mesmo perfil das energias de interação do sistema P1-P1 - figuras 4.2 e 4.3. Em diferentes intervalos de tempo a energia de interação nanopartícula-solvente atinge valores mais positivos referentes à expulsão do solvente no espaço entre as nanopartículas envolvidas nas colisões, enquanto que a energia de interação nanopartícula-nanopartícula atinge valores mais atrativos durante as colisões.

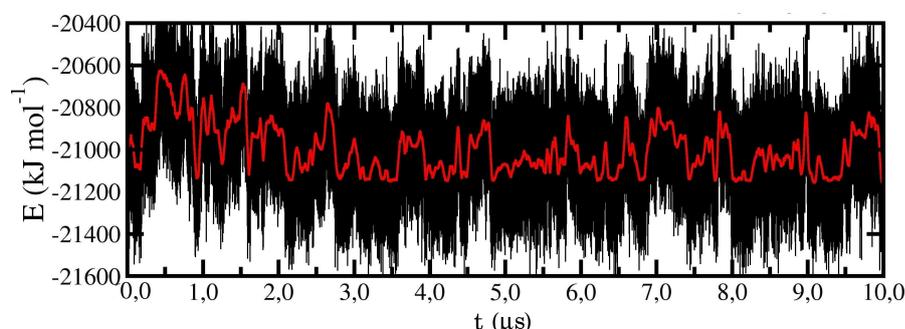


FIGURA 4.12- Energia de interação nanopartícula-solvente com *running average* (linha vermelha) - sistema P3-P3.

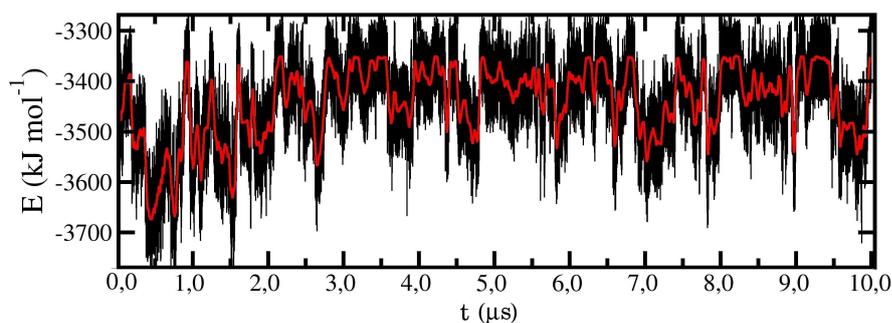


FIGURA 4.13- Energia de interação nanopartícula-nanopartícula com *running average* (linha vermelha) - sistema P3-P3.

O perfil da energia de interação nanopartícula-nanopartícula em torno de  $-3400 \text{ kJ/mol}$ , com variações em pequenos intervalos de tempo, corresponde a uma estrutura coloidal equilibrada. No entanto, é possível observar que o sistema P3-P3 atinge o equilíbrio de fato em torno de  $2 \mu\text{s}$ , quando devido ao caráter atrativo do solvente são necessários os  $2 \mu\text{s}$  iniciais para que o sistema se reestruture a partir da estrutura inicial.

A densidade do sistema P3-P3 - figura 4.14 -, com nanopartículas atrativas e solvente atrativo, também sofre um aumento com relação à estrutura inicial do sistema, no entanto, o valor de aproximadamente  $1674,8 \text{ kg m}^{-3}$ , maior que a densidade do sistema P1-P3 de  $1673,8 \text{ kg m}^{-3}$ , indica a influência da interação atrativa nanopartícula-solvente do sistema P3-P3 na densidade total do sistema. No sistema P3-P1, 4.14 (A), a densidade sofre um leve aumento durante a dinâmica molecular na medida em que as nanopartículas agregam e o solvente que as solvatava precisa ser expulso e reorganizado no *bulk* da solução, enquanto que no sistema P3-P3, (B), a densidade segue constante devido à estrutura de coloide estável do sistema.

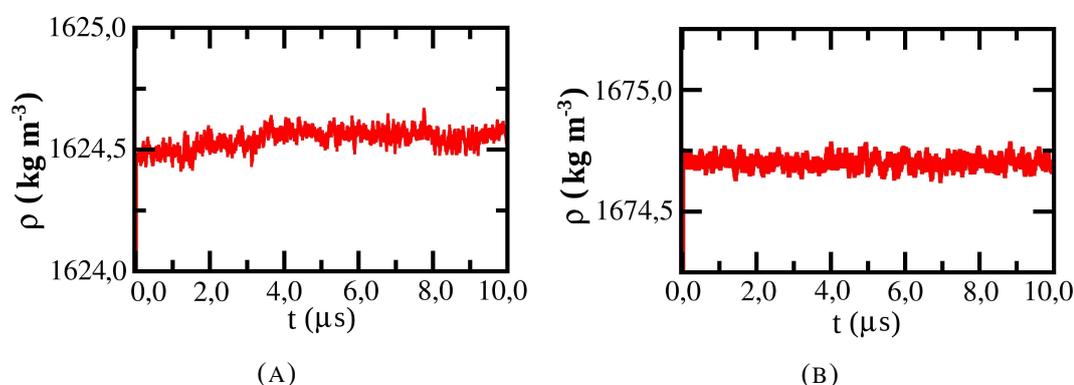


FIGURA 4.14- *Running average* da densidade dos sistemas P3-P1 (A) e P3-P3 (B).

#### 4.2.1 - Distribuição Radial de Nanopartículas Atrativas

A distribuição radial de pares para as nanopartículas dos sistemas P3-P1 e P3-P3 também apresenta uma grande diferença de estrutura em função da variação do potencial de interação do solvente. A grande diferença nas alturas dos picos de correlação em torno de 3,0 nm demonstra a formação de um agregado de nanopartículas no sistema P3-P1 e de um coloide no sistema P3-P3.

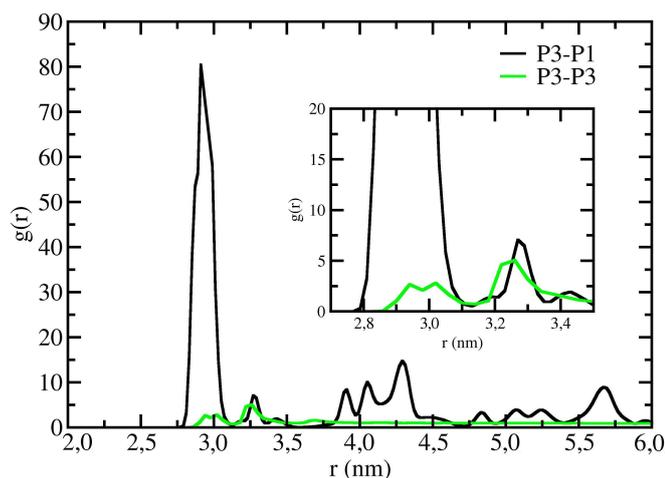


FIGURA 4.15- Distribuição radial nanopartícula-nanopartícula. Sistemas P3-P1 e P3-P3.

Na figura 4.15, a distribuição radial nanopartícula-nanopartícula para o sistema P3-P1 demonstra uma correlação predominante entre as faces das nanopartículas cuja a soma dos raios variam entre 2,8 nm e 3,1 nm, no entanto, ainda é possível observar uma estrutura entre 3,2 nm e 3,3 nm da mesma ordem de grandeza das estruturas formadas no coloide P3-P3. No sistema P3-P3, as correlações entre as faces das nanopartículas que contribuem para o conjunto de picos entre 2,9 nm e 3,1 nm e após 3,2 nm são atribuídas às colisões entre as nanopartículas.

Com relação ao número de coordenação do agregado e do coloide, sistemas P3-P1 e P3-P3, respectivamente, a figura 4.16 apresenta o número de coordenação para 1 nanopartícula no sistema P3-P3 somente em aproximadamente 5,5 nm com relação à nanopartícula de referência, ou seja, em uma distância maior do que a soma dos raios entre duas nanopartículas que condiz com a estabilidade coloidal desse sistema.

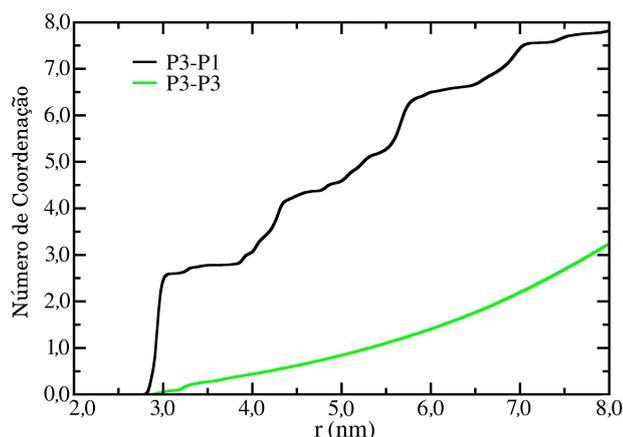


FIGURA 4.16- Número de coordenação de nanopartículas ao redor de uma nanopartícula de referência. Sistemas P3-P1 (curva preta) e P3-P3 (curva verde).

O número de coordenação das nanopartículas é de 0,7 para o sistema P3-P1 na distância de 2,9 nm, referente ao máximo do pico em torno de 3,0 nm mais estruturado do  $g(r)$  entre as nanopartículas, ou seja, na maior parte do tempo uma nanopartícula está agregada a outra nesta distância entre os centros de massa das nanopartículas. No entanto, já em 3,0 nm o número de coordenação da nanopartícula de referência no sistema P3-P1 é de 2,6, indicando a coordenação da nanopartícula com outras 3 maior parte do tempo no patamar de equilíbrio.

A morfologia dos agregados de nanopartículas nos sistemas P1-P3 e P3-P1 se diferem a partir da atratividade das nanopartículas no processo de auto-organização, sendo também influenciada pela relação entre o acoplamento preferencial das faces superficiais das nanopartículas e o potencial de interação entre elas.

### 4.3 - Morfologia dos Agregados Nanoestruturados

Os agregados de nanopartículas obtidos nos sistemas P1-P3 e P3-P1 se diferenciam pelo potencial de interação entre as nanopartículas - pouco atrativas e atrativas, respectivamente - e conseqüentemente convergiram para diferentes estruturas no processo de auto-organização do sistema. Na figura 4.17, a representação das estruturas finais de cada trajetória dos sistemas (omitindo o solvente) sugerem duas morfologias diferentes para os

agregados de nanopartículas.

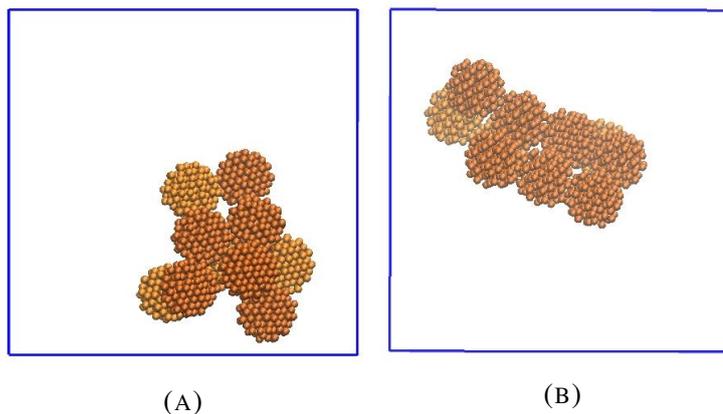


FIGURA 4.17- Representação da estrutura final dos agregados de nanopartículas pouco atrativas em *nanobunch*, (A), e atrativas em *nanorod*, (B), nos sistemas P1-P3 e P3-P1, respectivamente.

No sistema P1-P3 na figura 4.17 (A), o potencial atrativo do solvente determina a atração preferencial das moléculas de solvente entre si, fazendo com que as nanopartículas se aglomerem formando um agregado. Para sugerir uma separação de fase entre as nanopartículas e o solvente (como uma precipitação das nanopartículas no coloide) seria necessária uma dinâmica molecular com um número muito maior de nanopartículas, considerando a possibilidade do sistema se comportar como um coloide estável formado por um aglomerado de nanopartículas agregadas em determinadas quantidades de monômeros, formando uma suspensão coloidal de aglomerados de nanopartículas agregadas. A mesma limitação de quantidade de nanopartículas se aplica para o sistema P3-P1, não sendo possível afirmar que o agregado continue crescendo em uma estrutura seja ela linear ou de uma rede tridimensional de nanopartículas agregadas em *nanorods*. Novamente, seria necessária uma dinâmica molecular com muitas nanopartículas se organizando por um longo período.

Considerando as morfologias dos agregados formados nos sistemas em equilíbrio, figura 4.17, e os  $g(r)$  dos sistemas com nanopartículas agregadas, P1-P3 e P3-P1, figuras 4.7 e 4.15, respectivamente, observou-se que o caráter pouco atrativo das nanopartículas no sistema P1-P3 contribuiu para que a agregação acontecesse aglomerando as nanopartículas no formato de um *nanobunch*. No sistema P3-P1, o potencial atrativo das nanopartículas imersas no solvente pouco atrativo orientou as nanopartículas na formação de

agregados lineares, em uma estrutura próxima de um *nanorod*.

A figura 4.18 representa o modelo de nanopartícula presente nos sistemas estudados, sendo possível observar um padrão de arestas na sua superfície junto com a linha tracejada que aproxima a nanopartícula de um formato esférico. A figura 4.18 apresenta quatro possibilidades de raios para a nanopartícula em função de cada face superficial, fixando esses valores e desconsiderando a pequena variação de distância descrita pelo potencial harmônico aplicado para as ligações entre os sítios de interação de  $ZrO_2$ .

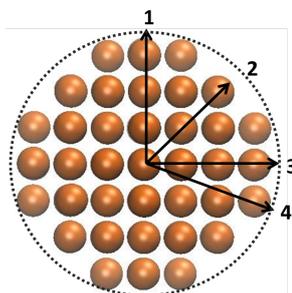


FIGURA 4.18- Distâncias fixas das diferentes faces na superfície de contato entre nanopartículas em relação ao seu centro - raios aproximados em função da face considerada.

Para o modelo de nanopartícula foram medidos diferentes raios em função da face superficial da nanopartícula devido à estrutura cristalina cúbica simples, em que as unidades dos sítios de  $ZrO_2$  na superfície formam arestas que diferem o formato da nanopartícula de uma esfera, resultando na formação de faces superficiais com diferentes distâncias até o seu centro, ou seja, gerando diferentes valores de raios em função das faces consideradas. Como os raios foram medidos do centro da nanopartícula até o centro do sítio de interação localizado nas superfícies consideradas, aos valores dos raios foi somado o valor de  $0,5\sigma$  (com  $\sigma = 0,47$  nm) referente ao valor do parâmetro repulsivo do potencial de Lennard-Jones descrito pela figura 3.3, cujas curvas descrevem o potencial de interação entre dois sítios com parâmetros  $\epsilon$  e  $\sigma$  dados pela tabela 3.2. Os valores dos raios para as faces da nanopartícula indicadas na figura 4.18 são:

- Face 1 = 1,64 nm;

- Face 2 = 1,56 nm;

- Face 3 = 1,65 nm;

- Face 4 = 1,72 nm.

As distâncias das faces 1 e 3 são para duas faces idênticas, podendo ser considerada somente a face 1 para os cálculos envolvendo a face 3; a face 2 corresponde à face entre as faces 1 e 3, e a distância 4 que é o raio com relação à aresta entre duas faces. Somando esses valores para duas faces no agregado é possível estimar quais são combinações (distância  $D_{ij} = r_i + r_j$ ) entre os raios das nanopartículas que estão contribuindo para as correlações indicadas no gráfico de distribuição radial de pares nanopartícula-nanopartícula, sendo necessário estabelecer alguns critérios de *attachment* para a soma dos raios de duas nanopartículas em contato. As nanopartículas podem gerar um conjunto de possibilidades de formação de um dímero que resultarão em uma soma de raios que justifiquem a correlação em torno de 3,0 nm tanto para nanopartícula pouco atrativas como atrativas. Por exemplo, a distância  $D_{11}$  corresponde à soma dos raios por meio do contato da face 1 de uma nanopartícula com a face 1 de outra nanopartícula; a distância  $D_{12}$  corresponde ao contato da face 1 de uma nanopartícula com a face 2 de outra nanopartícula, e assim sucessivamente para todas as outras combinações - tabela 4.1.

TABELA 4.1- Valores de  $D_{ij}$  (nm) entre duas nanopartículas para as faces combinadas.

Face 1	Face 2	Face 4
$D_{11} = 3,29$	$D_{22} = 3,12$	$D_{44} = 3,44$
$D_{12} = 3,21$	$D_{24} = 3,36$	-
$D_{14} = 3,36$	-	-

Entre as combinações serão considerados alguns critérios de *attachment* entre as faces, como as distâncias  $D_{14}$  e  $D_{24}$ , que não serão consideradas nas correlações do  $g(r)$  por se tratar do contato entre faces planas (faces 1, 2 e 3) com uma aresta (face 4) que liga as faces 1 e 2, estabelecendo que a interação entre os sítios das nanopartículas forçarão esse tipo de combinação com a aresta a procurar uma posição de melhor encaixe, já que o agregado possui uma mobilidade no equilíbrio do sistema com tempo suficiente para realizar um encaixe face com face. As combinações com o raio envolvendo a distância 4 é incluída por questões geométricas da nanopartícula, mas é considerada como uma forma menos importante nas combinações de faces por se tratar de uma região de área muito menor com relação às demais.

Como as nanopartículas não são rígidas, as distâncias medidas para as faces e combinadas na tabela 4.1 podem sofrer uma variação. As nanopartículas são agregadas e pressionadas umas contra as outras, podendo diminuir ainda mais a distância entre os centros de massas de duas nanopartículas agregadas, e assim, diminuir os valores da tabela 4.1 medidos apenas por métodos geométricos. As combinações de faces consideradas possuem diferentes mínimos de energias interação para a soma dos raios entre duas nanopartículas agregadas, e ainda, diferentes distâncias mínimas entre os centros de massa em função do termo repulsivo  $\sigma$  de Lennard-Jones dos sítios superficiais nas faces das nanopartículas que estão em contato - esse termo repulsivo do potencial de interação permite a soma de valores mais baixos para os centros de massa das nanopartículas do que os valores listados na tabela 4.1.

### **4.3.1 - Energias de interação em função das faces das nanopartículas**

Para o cálculo da energia de interação entre duas nanopartículas em função das faces indicadas na figura 4.18, duas nanopartículas atrativas (P3) foram aproximadas no vácuo a partir de uma distância entre os centros de massa em que não há interação entre as duas. Como não há efeito de solvente na energia de interação entre as duas nanopartículas, somente a interação atrativa foi considerada, pois no potencial pouco atrativo (P1) a diferença só ocorre na ordem de grandeza dos valores que compõem as curvas de energia de interação devido à diferença no valor de  $\epsilon$  para as interações P1 e P3.

A figura 4.19 (A) e (B) representa duas formas de aproximação entre duas nanopartículas agregadas pela face 1: (A) aproximação frontal entre os sítios de interação da face; (B) aproximação com deslocamento lateral  $d = 0,234$  nm suficiente para que os sítios da nanopartícula superior se encaixem entre os sítios da nanopartícula inferior. A figura 4.19 (C) descreve as curvas de energia de interação em função da aproximação das nanopartículas nos dois tipos de agregação em (A) e em (B). A curva vermelha corresponde à energia de interação para a aproximação frontal entre os sítios superficiais da face 1, com mínimo de energia em torno de  $-41$  kJ/mol na distância de aproximadamente  $3,32$  nm entre os centros de massa das nanopartículas. A curva azul corresponde à energia de interação para a

aproximação dos sítios superficiais das nanopartículas deslocados na horizontal em 0,234 nm entre as duas nanopartículas, com o mínimo de energia em torno de -52 kJ/mol na distância de aproximadamente 3,28 nm entre os centro de massa das duas nanopartículas.

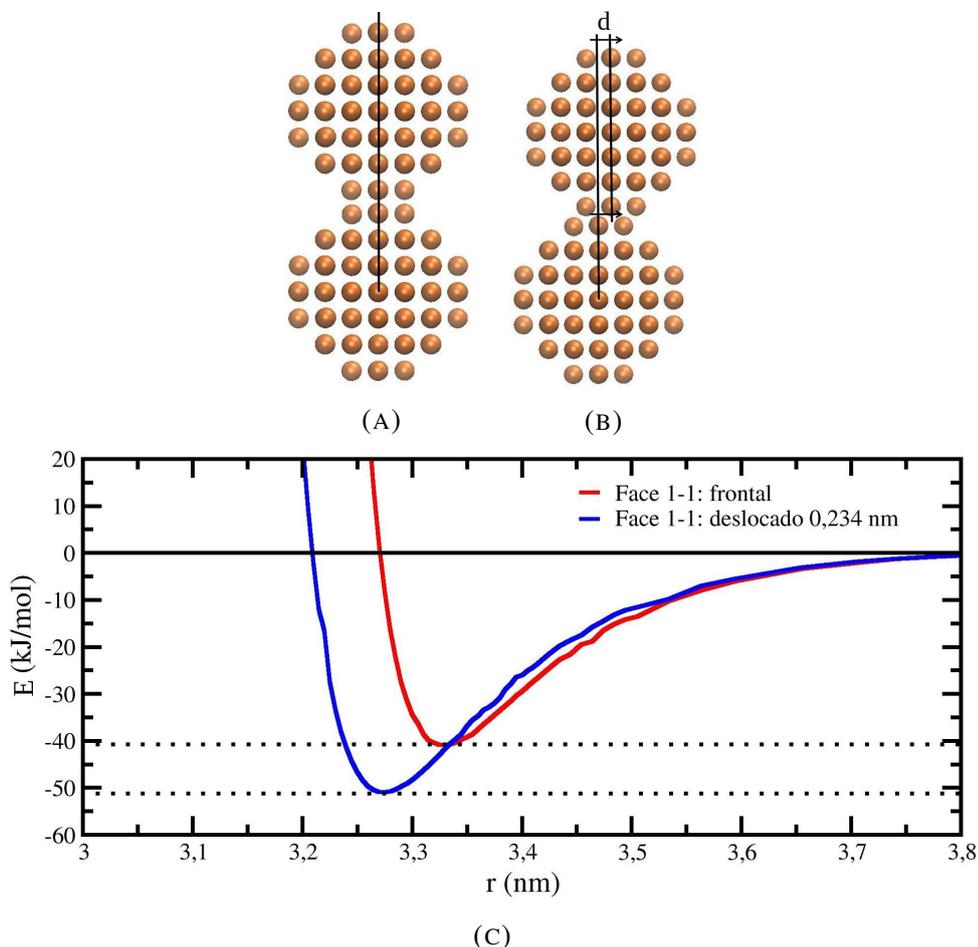


FIGURA 4.19- (A) Agregação de duas nanopartículas com aproximação frontal entre os sítios da face 1. (B) Agregação de duas nanopartículas com aproximação deslocada com  $d = 0,234$  nm entre os sítios da face 1. (C) Curvas das energias de interação entre as duas nanopartículas com aproximação frontal (curva vermelha) e deslocada (curva azul).

A diferença entre os mínimos de energia de interação para a aproximação frontal, com -41 kJ/mol, e para a aproximação deslocada, com -52 kJ/mol, é de -11 kJ/mol, indicando que a agregação entre duas nanopartículas pela face 1 é mais estável quando os sítios de interação na superfície estão deslocados, como indicado na figura 4.19 (B), e ainda, correspondendo à menor distância entre os centros de massa para a agregação envolvendo a face 1 nas duas nanopartículas. A curva azul sugere que valores inferiores à distância de 3,28 nm para o mínimo de energia de interação podem ser atingidos dependendo da intensidade com que o solvente empurra as nanopartículas entre si no agregado.

A figura 4.20 (A) e (B) representa a agregação de duas nanopartículas ocorrendo pela face 2 em uma disposição frontal e deslocada em  $d = 0,350$ , respectivamente. As curvas de energia de interação então apresentadas na figura 4.20 (C) para a aproximação frontal (curva vermelha) e para a aproximação deslocada (curva azul).

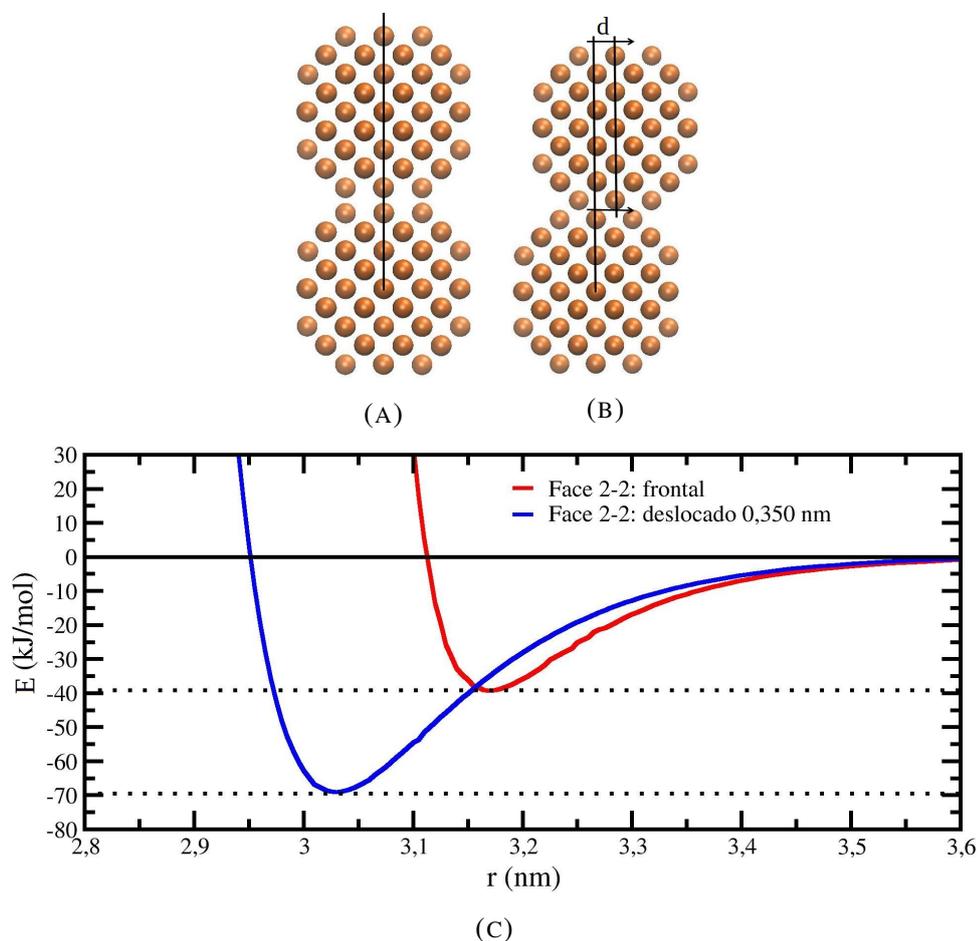


FIGURA 4.20- (A) Agregação de duas nanopartículas com aproximação frontal entre os sítios da face 2. (B) Agregação de duas nanopartículas com aproximação deslocada com  $d = 0,350$  nm entre os sítios da face 2. (C) Curvas das energias de interação entre as duas nanopartículas com aproximação frontal (curva vermelha) e deslocada (curva azul).

O mínimo de energia de interação para a aproximação frontal da face 2 é de  $-39$  kJ/mol, e para a aproximação deslocada horizontalmente em  $0,350$  nm - distância suficiente para encaixar os sítios da superfície da nanopartícula superior entre os sítios da superfície da nanopartícula inferior - o mínimo corresponde a aproximadamente  $-70$  kJ/mol. A diferença entre os mínimos de energia é de  $-31$  kJ/mol, sendo a distância entre os centros de massa para a aproximação frontal em torno de  $3,16$  nm, e para a aproximação deslocada em torno de  $3,03$  nm, ou seja, com mínimo de energia de interação de  $-70$  kJ/mol a

agregação das nanopartículas pela face 2 é mais estável com a interação deslocada entre os sítios da superfície das nanopartículas agregadas. A diferença de  $-30$  kJ/mol entre os mínimos de energia sugere que a aproximação de nanopartículas pela face 2 tende a se ajustar para o deslocamento dos sítios de interação representado na figura 4.20 (B), indicando que para uma aproximação frontal entre faces 2 das nanopartículas a energia de interação é minimizada com a mudança de acoplamento das nanopartículas de frontal para deslocado durante a dinâmica molecular.

A energia de interação entre a face 1 de uma nanopartícula e a face 2 de outra nanopartícula também foi calculada para a aproximação frontal e deslocada entre as nanopartículas, como representado na figura 4.21 (A) e (B).

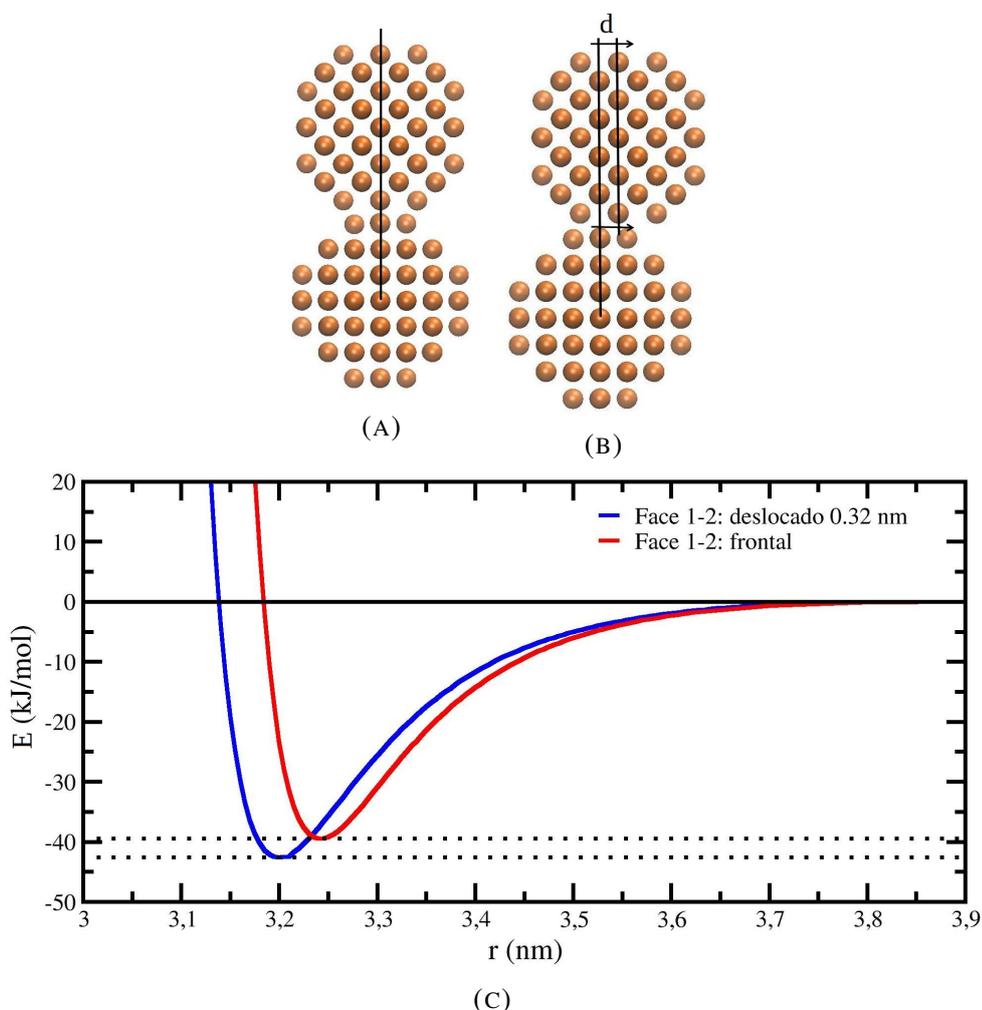


FIGURA 4.21- (A) Agregação de duas nanopartículas com aproximação frontal entre os sítios das faces 2 (em cima) e 1 (em baixo). (B) Agregação de duas nanopartículas com aproximação deslocada com  $d = 0,320$  nm entre os sítios das faces 2 (em cima) e 1 (em baixo). (C) Curvas das energias de interação entre as duas nanopartículas com aproximação frontal (curva vermelha) e deslocada (curva azul).

A figura 4.21 (A) representa a aproximação frontal entre duas nanopartículas, com a nanopartícula superior pela face 2 se aproximando da face 1 da nanopartícula inferior. A figura 4.21 (B) apresenta um deslocamento de 0,320 nm na horizontal para a mesma disposição entre as faces da nanopartículas, face 2 da superior interagindo com a face 1 da inferior. Nos gráficos de energia de interação entre as nanopartículas - figura 4.21 (C) - a aproximação frontal entre as faces 1 e 2 tem mínimo de energia em torno de -39 kJ/mol na distância de aproximadamente 3,24 nm entre os centros de massa; a aproximação deslocada tem mínimo de energia em torno de -42 kJ/mol com distância de aproximadamente 3,20 nm entre os centros de massa.

A tabela 4.2 apresenta os valores dos mínimos de energia de interação e das distâncias entre os centros de massa das nanopartículas correspondentes aos mínimos de energia.

TABELA 4.2- Valores de energias de interação entre as faces e das distâncias frontal (f) e deslocado (d) entre os centros de massa das nanopartículas.

Face	Deslocamento (nm)	Mínimo de Energia (kJ/mol)	$D_{ij}$
$D_{11-f}$	0	-41	3,32
$D_{22-f}$	0	-39	3,16
$D_{12-f}$	0	-39	3,24
$D_{11-d}$	0,234	-52	3,28
$D_{22-d}$	0,350	-70	3,03
$D_{12-d}$	0,320	-42	3,20

É possível observar que o valor mais baixo de energia de interação é para a agregação das duas nanopartículas deslocadas com a face 2, com valor de -70 kJ/mol e uma distância de 3,03 nm entre os centros de massa, a aproximação frontal pela face 2 tem seu mínimo em -39 kJ/mol, ou seja, a agregação é mais estável com o encaixe deslocado dos sítios da superfície da face 2 das nanopartículas. Para o mínimo de energia entre as faces 1, a energia para a agregação frontal tem seu mínimo em -41 kJ/mol, atingindo o valor mais negativo de -52 kJ/mol para o deslocamento de 0,234 nm na horizontal. Essa diferença de -11 kJ/mol entre os mínimos de energia da aproximação frontal e deslocada pela face 1 é maior do que o valor de -3,7 kJ/mol referente à energia térmica do sistema, indicando que a interação mais estável pela face 1 é a agregação feita pelo encaixe dos sítios de interação da superfície da face 1 de

uma nanopartícula entre os sítios da superfície da face 1 da outra nanopartícula. No entanto, para as interações da face 1 de uma nanopartícula com a face 2 da outra nanopartícula, com mínimo de energia referente a interação frontal de -39 kJ/mol, e deslocado com -42 kJ/mol, a diferença em 3,0 kJ/mol entre os dois mínimos é menor do que o valor de -3,7 kJ/mol para energia térmica do sistema. Essa pequena diferença entre os mínimos de energia de interação indica que para a agregação de duas nanopartículas utilizando a face 1 acoplada na face 2, ambas as formas, frontal e deslocada, podem variar dentro da flutuação da energia térmica do sistema.

Os valores dos mínimos de energia obtidos em função das faces das nanopartículas acopladas serão considerados nos critérios de *attachment* para os agregados formados nos cálculos de dinâmica molecular para os sistemas P1-P3 e P3-P1. Para uma melhor descrição dos agregados formados nos sistemas P1-P3 e P3-P1, foram construídos modelos de agregados idealizados no formato de *nanobunch* - P1-P3 - e *nanorod* - P3-P1 - no objetivo de justificar a correlação apresentada nas curvas de  $g(r)$ , já que a distribuição radial é calculada como uma estrutura média. Na próxima seção, as curvas de  $g(r)$  nanopartícula-nanopartícula dos sistemas P1-P3 e P3-P1 nas figuras 4.7 e 4.15, respectivamente, auxiliarão nos critérios de combinação de faces pelas regiões de correlação entre as nanopartículas nos agregados, observando ausências de correlação e estrutura formada com relação aos picos de  $g(r)$ .

### 4.3.2 - Agregado P1-P3 Idealizado: *Nanobunch*

- Estrutura bipiramidal com base em losango

Entre os agregados construídos, a figura 4.22 representa duas perspectivas de uma estrutura bipiramidal com base no formato de um losango, em que duas nanopartículas se acoplam em faces opostas da base no centro do losango. Todas as nanopartículas vizinhas envolvidas na estrutura estão em contato entre si obedecendo os critérios de *attachment* para a combinação de faces a partir das energias de interação entre elas listadas na tabela 4.2 para determinação das correlações apresentadas nas curva de  $g(r)$  de nanopartículas agregadas.

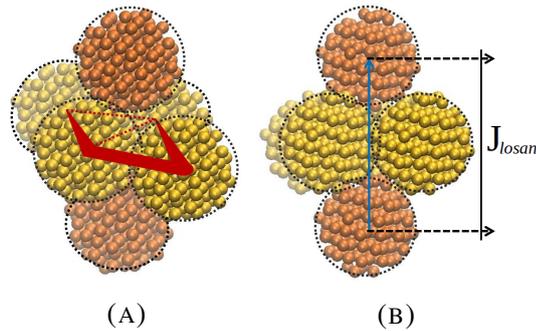


FIGURA 4.22- (A) Estrutura bipiramidal de base em losango. (B) Representação da distância entre as pontas (centros de massa das nanopartículas) da bipirâmide.

A representação das nanopartículas acopladas nas faces opostas do losango se correlacionam entre si com uma distância de  $J_{losan} = 3,70$  nm - figura 4.22 (B). A distância  $J_{losan}$  está condicionada à morfologia do agregado formado pelo plano de 4 nanopartículas no formato de um losango representado na figura 4.22 (A).

- Estrutura bipiramidal de base quadrada

A figura 4.23 representa duas perspectivas de um *nanobunch* no formato de uma estrutura bipiramidal com uma nanopartícula agregada em uma das faces superiores. As setas indicam as correlações entre duas nanopartículas da base da bipirâmide e a nanopartícula na face da estrutura, com uma nanopartícula em uma distância maior, de  $M_{face} = 5,36$  nm, e outra correlação está em uma distância menor, considerando ainda o contato entre a nanopartícula da base e a nanopartícula agregada na face da estrutura em bipirâmide, correspondendo a  $K_{face} = 3,52$  nm tendo incluso o valor de  $0,5\sigma$ .

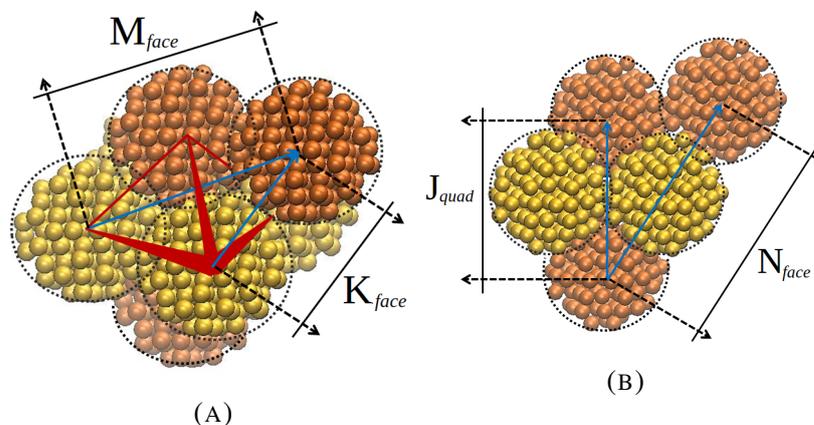


FIGURA 4.23- (A) Estrutura bipiramidal de base quadrada com nanopartícula agregada em uma face superior da pirâmide. (B) Perspectiva bidimensional do agregado.

Outras duas correlações são apresentadas na figura 4.23 (B), uma correspondendo à distância de  $J_{quad} = 4,00$  nm entre as duas nanopartículas nas faces opostas da base da bipirâmide, e outra, da distância de  $N_{face} = 5,41$  nm entre a nanopartícula agregada na parte inferior da base da bipirâmide e a nanopartícula agregada na face da bipirâmide na parte superior do agregado.

Uma outra possibilidade de conformação para estrutura bipiramidal de base quadrada é a agregação de uma nanopartícula em uma das arestas superiores da bipirâmide. A figura 4.24 (A) indica as distâncias entre as duas nanopartículas da base da bipirâmide e a nanopartícula da aresta correspondentes a  $M_{aresta} = 5,89$  nm e  $K_{aresta} = 4,77$  nm.

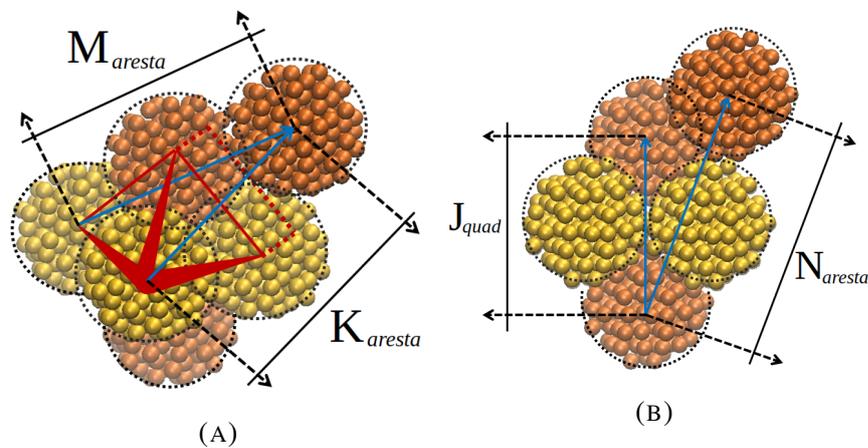


FIGURA 4.24- (A) Estrutura bipiramidal de base quadrada com nanopartícula agregada em uma aresta superior da pirâmide. (B) Perspectiva bidimensional do agregado

Nessa estrutura, a distância entre as nanopartículas nas faces opostas da base da bipirâmide permanece inalterada com relação à distância na figura 4.24 (B), por outro lado, da distância a nanopartícula agregada na base inferior da bipirâmide e a nanopartícula agregada em uma das arestas superior do agregado se altera para  $N_{aresta} = 5,91$  nm.

### 4.3.3 - Agregado P3-P1 Idealizado: *Nanorod*

Uma outra estrutura idealizada corresponde ao agregado formado no sistema P3-P1, apresentando uma tendência na formação de uma estrutura linear de nanopartículas agregadas, considerando os mesmos critérios para o *attachment* entre nanopartículas vizinhas a partir do cálculo de energia entre as faces da nanopartícula - tabela 4.2. A figura 4.25

representa um agregado em *nanorod* idealizado com correlações em relação à nanopartícula de referência no vértice do ângulo reto do triângulo equilátero.

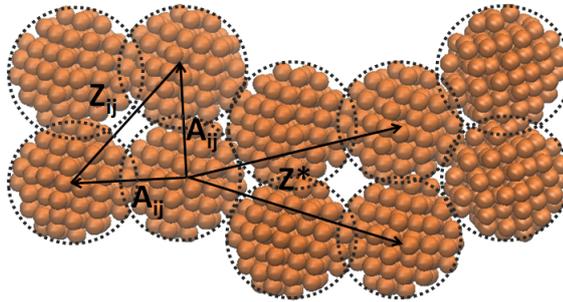


FIGURA 4.25- Estrutura de um agregado de nanopartículas montado em *nanorod*.

Dois tipos de correlações foram consideradas:

O primeiro tipo é a correlação diagonal  $Z_{ij}$  correspondente a um trímero de nanopartículas formando um ângulo de  $90^\circ$  determinado pelo teorema de Pitágoras

$$Z_{ij} = \sqrt{2A_{ij}^2} \quad (4.1)$$

em que cada  $A_{ij}$  é a soma dos raios de duas nanopartículas envolvidas na formação dos catetos do triângulo de lados iguais, formado pelas 3 nanopartículas nos vértices do triângulo com distâncias entre os centros de massa nos catetos seguindo a relação de combinação de faces. Por exemplo,  $Z_{11}$  corresponde à correlação entre as nanopartículas na diagonal do triângulo como relação das faces das nanopartículas em contato formando os catetos, ou seja, as 3 nanopartículas estão em contato pela face 1 entre si -  $A_{11}$ . A correlação  $Z_{12}$  corresponde à combinação da face 1 com a face 2 das nanopartículas nos catetos, e assim, seguindo essa estratégia para todas as combinações de faces que resultarão nas correlações em  $Z_{ij}$ . Sendo assim, em todas as combinações de faces o comprimento do cateto A será igual ao cateto B, justificando a equação 4.1. Os valores de  $Z_{ij}$  foram calculados utilizando as posições dos mínimos de energia na tabela 4.2, e estão listados na tabela 4.3:

TABELA 4.3- Valores de  $Z_{ij}$  para agregação frontal e deslocada (nm) em função da combinação de faces entre as 3 nanopartículas.

Face 1 (3)	Face 2	Face 1-2
$Z_{11-f} = 4,70$	$Z_{22-f} = 4,42$	$Z_{12-f} = 4,58$
$Z_{11-d} = 4,64$	$Z_{22-d} = 4,29$	$Z_{12-d} = 4,52$

O segundo tipo são as correlações  $Z^*$  entre a nanopartícula de referência da figura 4.3 e as nanopartículas presentes na segunda camada do agregado. As distâncias medidas variam em torno de 6,00 nm.

#### 4.3.4 - Morfologia dos Agregados e Correlações em $g(r)$

A figura 4.26 apresenta as curvas de  $g(r)$  para os agregados dos sistemas P1-P3 e P3-P1 obtidos nas simulações de dinâmica molecular. Com as curvas de  $g(r)$  nanopartícula-nanopartícula, é possível relacionar algumas estruturas apresentadas nos picos de  $g(r)$  com a estrutura morfológica dos agregados formados, e ainda, com as combinações de faces de nanopartículas vizinhas dadas a partir das energias de interação entre as faces combinadas - tabela 4.2.

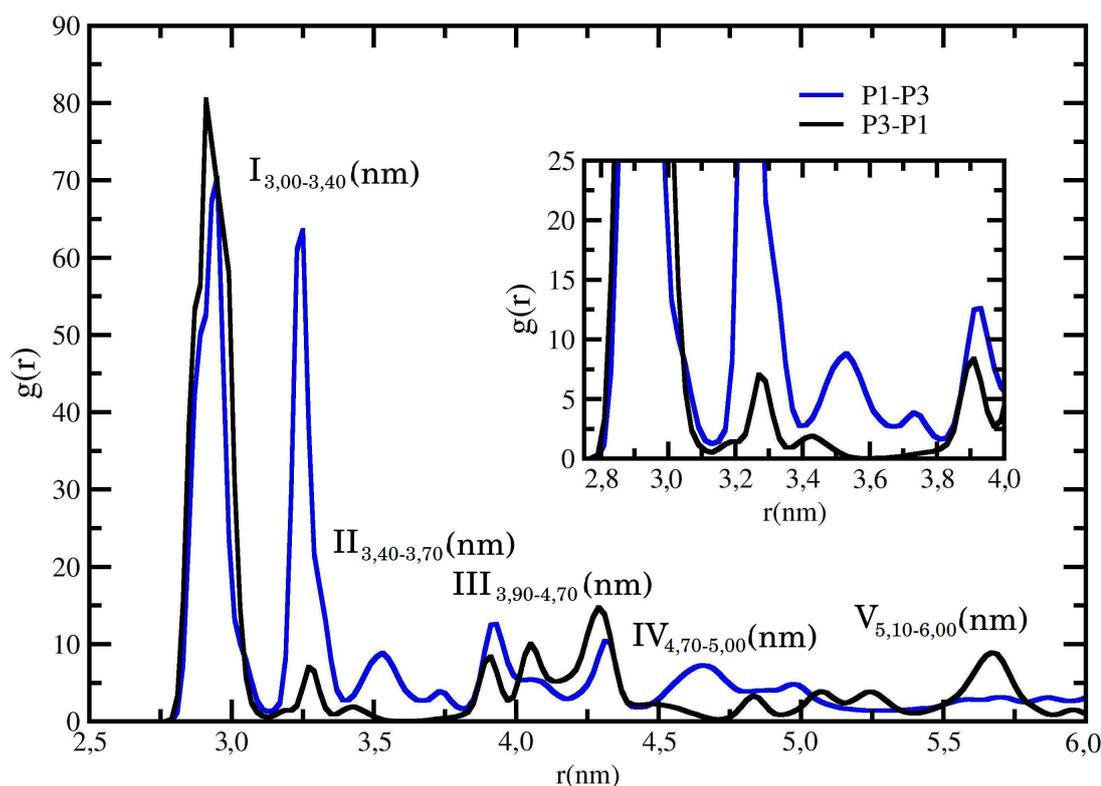


FIGURA 4.26- Distribuição radial de pares nanopartícula-nanopartícula dos agregados formados nos sistemas P1-P3 e P3-P1.

As estruturas em cada região sinalizada no gráfico correspondem aos valores da tabela 4.4 com base nos valores da tabela 4.2 entre as faces das nanopartículas vizinhas junto com as correlações discutidas nas estruturas idealizadas em *nanobunch* e *nanorods*.

TABELA 4.4- Correlações consideradas para as posições (nm) dos picos de  $g(r)$  dos agregados de nanopartículas nos sistemas P1-P3 e P3-P1.

$I_{3,00-3,40}$	$II_{3,40-3,70}$	$III_{3,90-4,70}$	$IV_{4,70-5,00}$	$V_{5,10-6,00}$
$D_{11-f} = 3,32$	$K_{face} = 3,28$	$Z_{11-f} = 4,70$	$K_{aresta} = 4,77$	$M_{face} = 5,36$
$D_{12-f} = 3,24$	$J_{losan} = 3,70$	$Z_{11-d} = 4,64$	-	$M_{aresta} = 5,89$
$D_{22-f} = 3,16$	$J_{quad} = 4,00$	$Z_{22-f} = 4,42$	-	$N_{face} = 5,41$
$D_{11-d} = 3,28$	-	$Z_{22-d} = 4,29$	-	$N_{aresta} = 5,41$
$D_{12-d} = 3,20$	-	$Z_{12-f} = 4,58$	-	$Z^* = 6,00$
$D_{22-d} = 3,03$	-	$Z_{12-d} = 4,52$	-	-

Os valores de  $I_{3,00-3,40}$  correspondem às estruturas formadas no contato entre nanopartículas vizinhas nos agregados dos sistemas P1-P3 e P3-P1. Para o sistema P3-P1, a correlação predominante no pico de  $g(r)$  na posição em torno de 3,0 nm da figura 4.26 (curva preta) indica que a agregação é feita entre as faces 2 deslocadas ( $D_{22-d}$ ) das nanopartículas, sendo esta a única combinação entre as faces cuja distância entre os centros de massa para o mínimo da energia de interação se encontra em torno de 3,0 nm. Para o sistema P1-P3, os valores de  $I_{3,00-3,40}$  também são atribuídos para a estrutura em torno de 3,0 nm dada pela agregação utilizando as faces 2 de cada nanopartícula, mas o segundo pico em torno de 3,2 nm é resultante da agregação das nanopartículas utilizando a face 1 frontal e deslocada,  $D_{11-f}$  e  $D_{11-d}$ , respectivamente, e também pela agregação da face 1 com a face 2 frontal e deslocado, resultando nos valores entre 3,20 e 3,30 nm da tabela 4.4. As estruturas indicadas nos picos de  $g(r)$  em torno de 3,0 e 3,2 nm e os valores de  $D_{11-f}$ ,  $D_{11-d}$ ,  $D_{12-f}$ ,  $D_{12-d}$  determinam que as nanopartículas pouco atrativas do sistema P1-P3 se agregam sem face preferencial.

Em  $II_{3,40-3,80}$  o valor de  $K_{face}$  em 3,28 nm indica que a estrutura média no tempo próxima de uma bipiramidal de base quadrada com uma nanopartícula agregada em uma das faces da bipirâmide ocorre com frequência e contribui para o pico de  $g(r)$  entre as nanopartículas do sistema P1-P3 em 3,2 nm. A estrutura  $J_{losan}$  em 3,70 nm para o agregado bipiramidal idealizado com base em losango contribui para correlação de  $g(r)$  em P1-P3 no intervalo entre 3,5 e 4,0 nm da figura 4.26, e ainda, é possível observar a diferença na morfologia dos agregados entre os sistemas nessa região com presença de correlação para o sistema P1-P3 e a ausência para o sistema P3-P1 a partir dos valores estimados no *nanorod* idealizado.

Em  $\text{III}_{3,90-4,70}$  está o conjunto de correlações  $Z_{ij}$  correspondentes ao *nanorod* idealizado, e os valores que se encontram no intervalo do gráfico de  $g(r)$  entre 3,9 e 4,4 nm contribuem para a estrutura em *nanorod*, pois para valores acima de 4,5 nm a figura 4.26 apresenta a predominância de correlação para o sistema P1-P3. No gráfico de  $g(r)$  entre as nanopartículas do sistema P3-P1 os picos que se distribuem entre 3,90 e 4,30 nm correspondem às contribuições do valor de  $Z_{22-d}$  em 4,29, variando ao longo do intervalo  $\text{III}_{3,90-4,30}$  devido à mobilidade do agregado durante a dinâmica molecular no equilíbrio.

Uma outra região do  $g(r)$  que difere as duas morfologias é a região  $\text{IV}_{4,50-5,00}$  com a correlação  $K_{aresta}$  em 4,77 nm para o *nanobunch* em P1-P3, enquanto que no agregado em P3-P1 não há correlação apresentada no  $g(r)$ , indicando uma região em que a morfologia do agregado é característica, e aproximada, de uma bipirâmide com uma nanopartícula agregada em uma das suas arestas. Em  $\text{V}_{5,10-6,00}$  as correlações  $M_{face}$ ,  $M_{aresta}$ ,  $N_{face}$  e  $N_{aresta}$  então distribuídas entre 5,0 e 6,0 nm no *nanobunch* por serem estruturas que ocorrem entre nanopartículas em extremidades quase opostas do agregado. Por outro lado, entre 5,5 e 6,0 nm existe uma estrutura maior para o sistema P3-P1, correspondendo à correlação de  $Z^*$  para o *nanorod* em P3-P1, se distribuindo em um pico largo e de baixa estrutura justamente por se tratar de correlações entre nanopartículas distantes no agregado de estrutura linear.

Com base nos gráficos de  $g(r)$  para os sistemas P1-P3 e P3-P1 da figura 4.26, é possível observar correlações próprias de cada agregado justificando a morfologia obtida por mecanismos de auto-organização. Os dois picos no  $g(r)$  P1-P3 entre 2,8 e 3,3 nm indica a agregação entre as nanopartículas realizadas sem face preferencial devido à pouca atratividade entre elas, enquanto que no sistema P3-P1, as nanopartículas atrativas se agregam preferencialmente pela face 2, resultando em uma menor energia de interação - tabela 4.2 - e justificando a estrutura linear já que as nanopartículas utilizam as faces 2 para se agregar. O *nanorod* em P3-P1 é mais estável devido ao caráter atrativo das nanopartículas, necessitando de um tempo maior e valores maiores de energia na troca da interação nanopartícula-nanopartícula com a interação nanopartícula-solvente para que o agregado tenha uma mudança significativa na sua morfologia - o que de fato é visto na energia de interação nanopartícula-nanopartícula na figura 4.11 com a oscilação em torno de 9  $\mu\text{s}$  de

dinâmica molecular resultante da mudança de posição de uma nanopartícula sobre o agregado.

## **5 - Resultados: Caracterização Termodinâmica**

### **5.1 - Energia de Gibbs para a Formação de um Dímero de Nanopartículas**

#### **5.1.1 - Nanopartículas Pouco Atrativas**

Para as nanopartículas pouco atrativas, as curvas na figura 5.1 descrevem o trabalho aplicado na formação de dímeros de nanopartículas para os sistemas P1-P1 (curva vermelha) e P1-P3 (curva azul). É possível observar que para o sistema P1-P3 a formação do dímero é termodinamicamente favorável com variação da energia de Gibbs ( $\Delta G$ ) entre os estados de dispersão e agregação de  $-3,2$  kJ/mol; o mínimo de potencial, que determina o valor de  $\Delta G$  entre os estados inicial e final de interesse, está localizado em torno de  $3,25$  nm, correspondendo à distância entre os centros de massa em que as nanopartículas já se encontram suficientemente próximas em um estado de agregação. No sistema P1-P1 (curva vermelha), em torno da distância de  $3,25$  nm a energia de Gibbs do sistema é de aproximadamente  $+1,5$  kJ/mol com relação às nanopartículas afastadas, demonstrando que o sistema é mais estável termodinamicamente para as nanopartículas dispersas na solução.

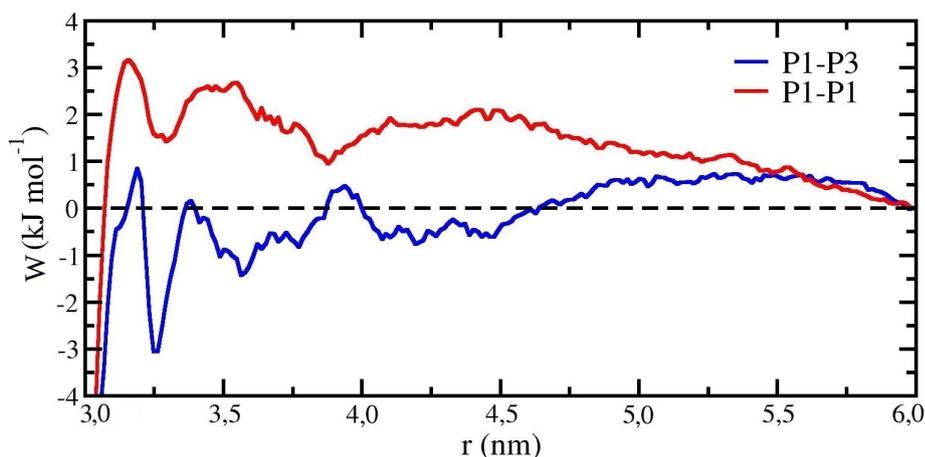


FIGURA 5.1- PMF de formação de dímeros para nanopartículas pouco atrativas utilizando a média de Jarzynski para os sistemas P1-P1 (solvente pouco atrativo) e P1-P3 (solvente atrativo).

As curvas de PMF para os sistemas com nanopartículas pouco atrativas, P1-P1 e P1-P3, estão de acordo com os gráficos de  $g(r)$  dos respectivos sistemas com 10 nanopartículas obtidos a partir das propagações de trajetórias na dinâmica molecular. Os gráficos de  $g(r)$  nos sistemas com 10 nanopartículas indicaram a formação de um coloide estável para o sistema P1-P1 e de um agregado de nanopartículas para o sistema P1-P3 - figura 4.7 -, por outro lado, a termodinâmica favorável para a formação de um dímero inicial de nanopartículas, para a sucessiva construção do agregado de 10 nanopartículas no sistema P1-P3, é indicada no cálculo do  $\Delta G$  do processo representado na curva azul da figura 5.1.

### 5.1.2 - Nanopartículas Atrativas

O cálculo do PMF para a formação de um dímero de nanopartículas com potencial atrativo - figura 5.2 - também corroboraram com as estruturas obtidas por meio da dinâmica molecular indicadas nos gráficos de  $g(r)$  da figura 4.15. Para o sistema P3-P1, a diferença da energia de Gibbs entre a distância de separação em 6,0 nm e a distância de contato em torno de 3,25 nm é de aproximadamente -3,5 kJ/mol, enquanto que no sistema P3-P3, a diferença é de aproximadamente +3,9 kJ/mol com relação às nanopartículas separadas na posição inicial. Ou seja, é termodinamicamente favorável a formação de um dímero de nanopartículas no sistema P3-P1, enquanto que no sistema P3-P3 as

nanopartículas permanecem dispersas na solução.

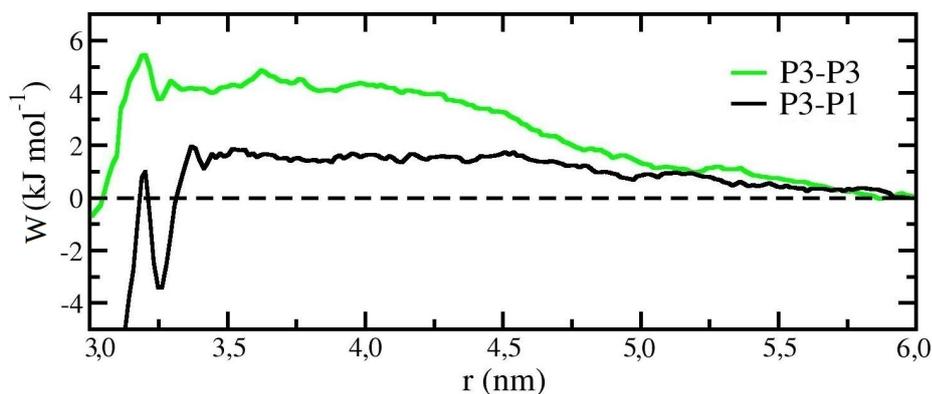


FIGURA 5.2- PMF de formação de dímeros para nanopartículas atrativas utilizando a média de Jarzynski para os sistemas P3-P1 (solvente pouco atrativo) e P3-P3 (solvente atrativo).

O valor de +3,9 kJ/mol para o  $\Delta G$  no sistema P3-P3 indica a formação de um coloide estável com relação ao sistema P1-P1, com valor de +1,5 kJ/mol, indicando um efeito de solvente não só para o processo de agregação ou dispersão das nanopartículas no sistema, mas também para a estabilidade coloidal na relação entre os potenciais de interação nanopartícula-nanopartícula e nanopartícula-solvente. Os valores observados nas figuras 5.1 e 5.2 para os sistemas coloidais, P1-P1 e P3-P3, indicam a estabilidade coloidal é maior para o sistema com nanopartículas atrativas em solvente atrativo - P3-P3.

É possível observar nas figuras 5.1 e 5.2 - após os mínimos de potencial em cada curva em torno de 3,25 nm - uma barreira de potencial antes das energias de Gibbs atingirem valores negativos em distâncias próximas de 3,0 nm. O mínimo para a energia de Gibbs em torno de 3,25 nm indica que a agregação das nanopartículas no cálculo do PMF podem ter ocorrido entre as faces 1 frontal e deslocado,  $D_{11-f}$  e  $D_{11-d}$ , respectivamente, ou entre a face 1 e uma nanopartícula e a face 2 da outra nanopartícula tanto em uma disposição frontal quanto deslocada,  $D_{12-f}$  e  $D_{12-d}$ , respectivamente. Os valores das combinações de faces que resultam no mínimo em 3,25 nm correspondem ao segundo pico de  $g(r)$  das figuras 4.7 e 4.15, e ainda, listados na tabela 4.4. A figura 5.3 representa as possíveis combinações de faces para o mínimo nas curvas de PMF em 3,25 nm.

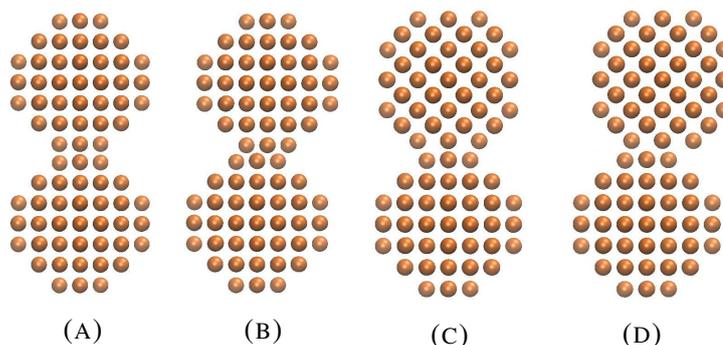


FIGURA 5.3- (A) Aproximação frontal entre os sítios da face 1. (B) Aproximação deslocada com  $d = 0,234$  nm entre os sítios da face 1. (C) Aproximação frontal da face 2 da nanopartícula superior com a face 1 da nanopartícula inferior. (D) Aproximação deslocada da face 2 da nanopartícula superior com a face 1 da nanopartícula inferior .

Por outro lado, os valores muito negativos de PMF fora da escala nas figuras 5.1 e 5.2 indicam a formação do primeiro pico de  $g(r)$  em torno de 3,0 nm. No entanto, esses picos não foram reproduzidos no cálculo de PMF de formação do dímero de nanopartículas devido à combinação de faces utilizada na formação do dímero. Somente a agregação pelas faces 2 das nanopartículas reproduzem o pico em torno de 3,0 nm, necessitando que a combinação  $D_{22-d}$  ocorra no cálculo do PMF entre as demais possibilidades com  $D_{11-f}$ ,  $D_{11-d}$ ,  $D_{12-f}$  e  $D_{12-d}$ . O método de *umbrella sampling* não permite que uma nanopartícula gire na superfície da outra, condicionando o cálculo do PMF às faces que primeiro entraram em contato durante a aproximação dos centros de massa.

Para os valores de  $\Delta G$  de -3,2 kJ/mol e -3,5 kJ/mol no processo de formação do dímero de nanopartículas nos sistemas P1-P3 e P3-P1, respectivamente, observa-se que encontram na mesma ordem de grandeza da energia térmica média a 300 K correspondente a -3,7 kJ/mol, sugerindo que as nanopartículas possuem energia cinética suficiente para serem dispersas novamente no sistema. No entanto, a formação de um dímero, ou em casos menos frequentes, de um trímero de nanopartículas, segue como o processo inicial de formação do agregado por meio de efeitos cooperativos, ou seja, na medida em que outras nanopartículas vão se agregando ao dímero o  $\Delta G$  do processo de agregação atinge valores mais negativos com relação às nanopartículas dispersas na solução - isso para os sistemas P1-P3 e P3-P1. Nos sistemas P1-P1 e P3-P3 na forma de coloides estáveis, a formação do dímero não é termodinamicamente favorável, indicando que os efeitos cooperativos não são suficientes

para o processo de agregação das nanopartículas. Na próxima seção os efeitos cooperativos serão observados utilizando o método de *umbrella sampling* em sistemas com um número maior de nanopartículas, considerando o processo de desacoplamento de uma nanopartícula da superfície do agregado já formado, observando assim, a influência da soma das interações das outras nanopartículas no  $\Delta G$  de uma única nanopartícula sendo separada do agregado.

## 5.2 - Energia de Gibbs em processos com 10 Nanopartículas

### 5.2.1 - Grandes Sistemas: Nanopartículas Pouco Atrativas

Calculado a partir da distribuição radial de pares e sua relação com a constante de equilíbrio ( $K$ ) para o coloide formado no sistema P1-P1, o  $\Delta G$  da figura 5.4 (A) é de aproximadamente -4,2 kJ/mol entre o patamar em 6,0 nm e o mínimo em torno de 3,2 nm. A formação do coloide se justifica pela ordem de grandeza de  $\Delta G$  para o sistema P1-P1, que é da mesma ordem do termo de energia térmica média para um sistema a 300 K (-3,7 kJ/mol). O mínimo em -4,2 kJ/mol para o sistema P1-P1 corresponde a um processo global envolvendo todas as nanopartículas, e com a energia térmica do sistema suficiente para compensar o  $\Delta G$  do processo de agregação, o sistema em equilíbrio permanece com a sua configuração coloidal.

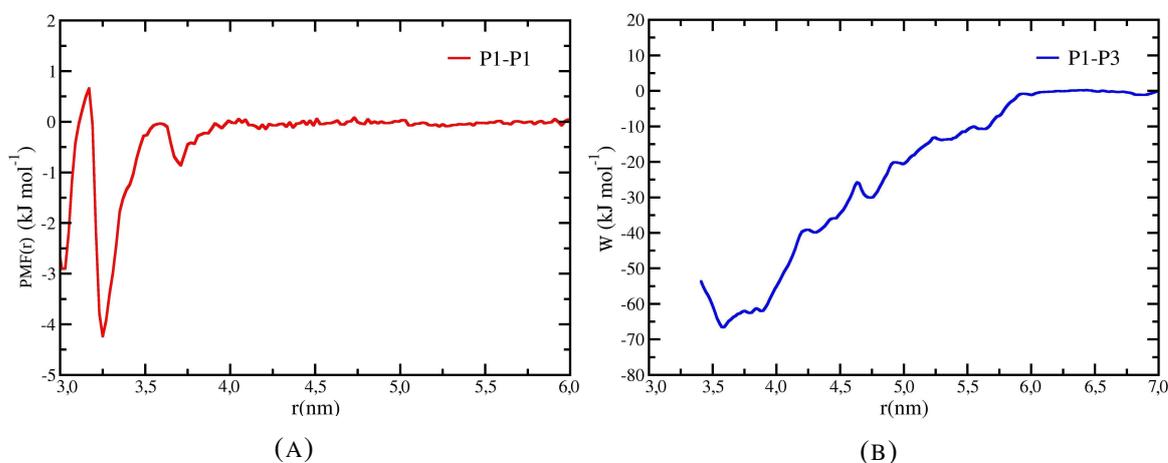


FIGURA 5.4- Curvas de PMF dos sistemas P1-P1, (A), calculado a partir da distribuição radial de pares, e do sistema P1-P3, (B), calculado utilizando o método de *umbrella sampling* para a retirada de uma nanopartícula da superfície do agregado e aplicando a média de Jarzynski. Ambos os sistemas com 10 nanopartículas.

Para o sistema P1-P3, figura 5.4 (B), os efeitos cooperativos referentes à interação das nanopartículas do agregado que estão no alcance da interação da nanopartícula que está sendo retirada contribuem para ordem de grandeza do valor de  $\Delta G$  do processo. O  $\Delta G$  na ordem de  $-67$  kJ/mol entre o patamar a partir de  $6,0$  nm e o mínimo em torno de  $3,7$  nm, distância entre a nanopartícula retirada e o centro de massa do agregado, está uma ordem de grandeza acima da energia térmica a  $300$  K.

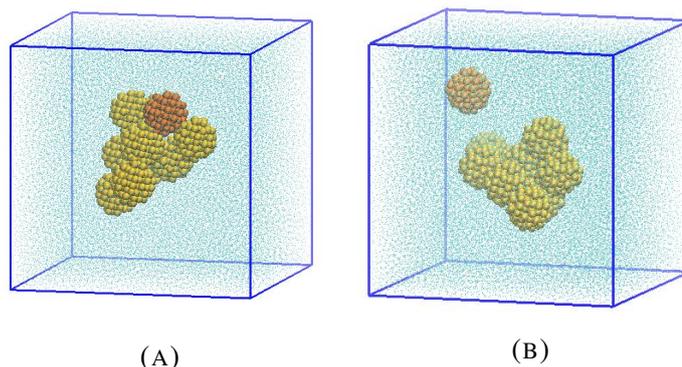


FIGURA 5.5- Representação das estruturas inicial, (A), e final, (B), do sistema P1-P3 com uma nanopartícula separada do agregado.

Na figura 5.5 (A), a estrutura inicial do agregado está representada na caixa de simulação diferenciando a nanopartícula retirada do restante do agregado em colorações diferentes. Na figura 5.5 (B), a estrutura final da nanopartícula separada do agregado indica a estabilidade do agregado durante o processo de retirada da nanopartícula escolhida da superfície do agregado, este se mantendo estável com todas as demais nanopartículas ainda unidas.

### 5.2.2 - Grandes Sistemas: Nanopartículas Atrativas

O  $\Delta G$  do sistema P3-P1 na ordem de  $-52$  kJ/mol na figura 5.6 (A) sugere a influência dos efeitos cooperativos entre as 10 nanopartículas durante o processo de agregação. No entanto, é possível observar que nenhum patamar no valor de zero foi formado, indicando que não apenas uma mas outras nanopartículas também foram retiradas do agregado durante o *umbrella sampling*. Por outro lado, no sistema P3-P3 na figura 5.6 (B) é possível observar o mesmo padrão do sistema P1-P1 da figura 5.4 (A), em que, o valor do

mínimo de  $\Delta G$  em torno de  $-4,4$  kJ/mol indica a formação do coloide estável por estar na ordem de grandeza da energia cinética a 300 K.

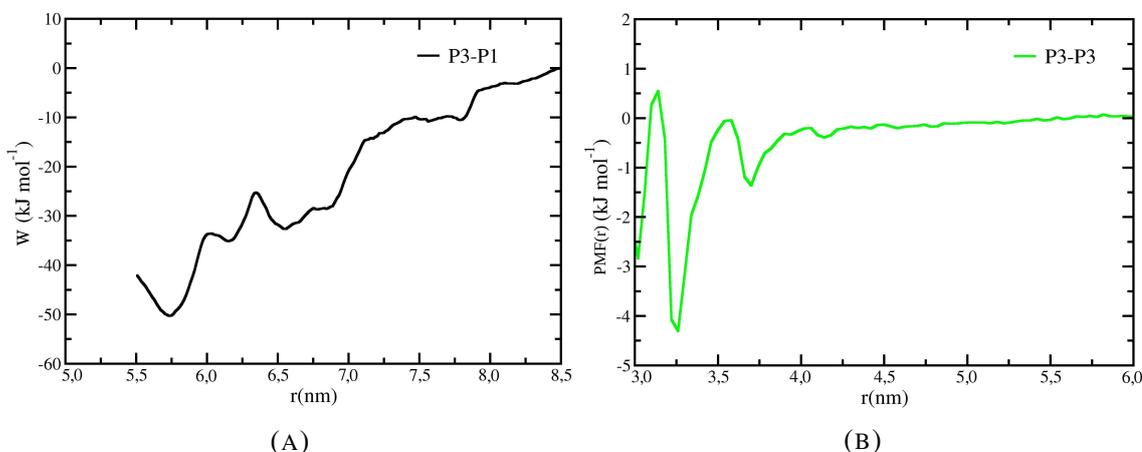


FIGURA 5.6- Curvas do potencial de força média dos sistemas P3-P1, (A), calculado utilizando o método de *umbrella sampling* para a retirada de uma nanopartícula da superfície do agregado e aplicando a média de Jarzynski, e do sistema P3-P3, (B), calculado a partir da distribuição radial de pares. Ambos os sistemas com 10 nanopartículas.

Na figura 5.7 (A) é possível observar a estrutura do agregado e da nanopartícula selecionada para ser retirada, ambos em diferentes colorações; na figura 5.7 (B) e (C) estão representadas duas das estruturas obtidas a partir dos processos de retirada da nanopartícula selecionada por *umbrella sampling*. Nas duas estruturas finais é possível observar a deformação dos agregados e a separação das nanopartículas que os constituem, indicando que o agregado não permanece em uma morfologia constante durante o processo de retirada da nanopartícula selecionada da sua superfície, e ainda, nas duas representações, uma ou mais nanopartículas saem unidas à nanopartícula selecionada. Observando a figura 4.11, o patamar de energia de interação entre as nanopartículas do sistema P3-P1 se encontra na ordem de  $-5000$  kJ/mol, sendo o sistema de nanopartículas pouco atrativas na figura 4.5, P1-P3, da ordem de  $-4000$  kJ/mol. A maior atratividade das nanopartículas do sistema P3-P1 justifica a diferença nos valores médios de energia de interação, sendo a deformação do agregado no processo de *umbrella sampling* como o resultado da maior atração entre as nanopartículas, ou seja, outras nanopartículas são retiradas do agregado com a nanopartícula selecionada na superfície devido a maior atração e estabilidade do agregado formado no sistema P3-P1.

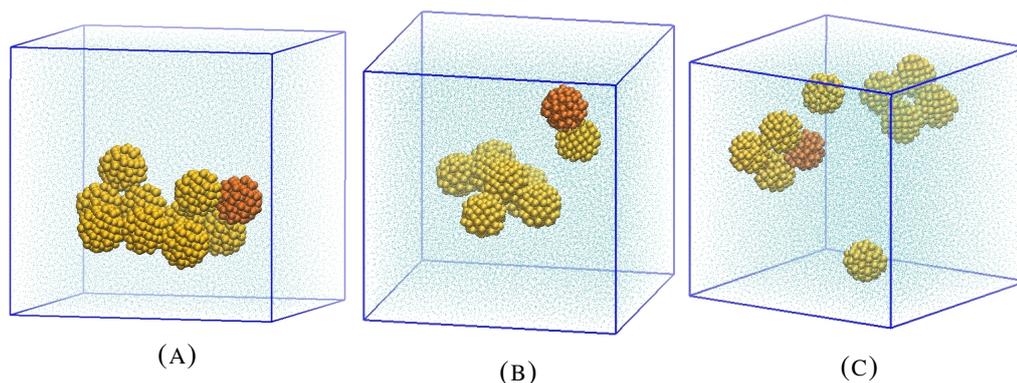


FIGURA 5.7- Representação do agregado do sistema P3-P1, (A), e de duas diferentes estruturas finais em dois processos de separação nanopartícula-agregado (B) e (C).

Com a diferença entre os processos de *umbrella sampling* em cada amostragem devido à deformação do agregado e das diferentes quantidades de nanopartículas que saem unidas à nanopartículas selecionada, o valor de  $\Delta G$  de  $-52$  kJ/mol não corresponde à média de um único tipo de processo de retirada de uma nanopartícula da superfície do agregado no sistema P3-P1, mas de um conjunto de processos diferentes em cada amostragem que contribuíram para o valor médio de  $-52$  kJ/mol, este que se encontra uma ordem de grandeza abaixo do valor de  $-4,4$  kJ/mol do sistema P3-P3, e sendo assim, pode-se considerar que a curva representa um conjunto de processos que contribuem para a formação e estabilidade do agregado do sistema P3-P1 formado por meio de mecanismos de auto-organização durante a dinâmica molecular do sistema.

## 6 - Conclusões

Sistemas coloidais de nanopartículas foram estudados utilizando o método de dinâmica molecular com modelos *coarse grained* com elevada quantidade de sítios de interação. Foram estudados os processos de auto organização dos sistemas com base nas combinações dos potenciais de interação nanopartícula-nanopartícula, nanopartícula-solvente e solvente-solvente, determinando a estrutura coloidal no equilíbrio químico.

A formação de sistemas coloidais estáveis foi observada quando o potencial de interação aplicado às nanopartículas e ao solvente eram da mesma classificação dada pelo campo de força MARTINI, ou seja, os sistemas P1-P1, com potenciais de interação pouco atrativos tanto para nanopartículas quanto para o solvente, e o sistema P3-P3, com potenciais de interação atrativos para as nanopartículas e também para o solvente, apresentaram estrutura coloidal estável no equilíbrio. Nestes sistemas, os parâmetros de Lennard-Jones do campo de força MARTINI,  $\sigma$  e  $\epsilon$ , são os mesmos dentro de cada sistema para os sítios de interação que compõem as nanopartículas e para o único sítio de interação do solvente. Com uma curta variação nos valores de  $\epsilon$ , que descrevem a intensidade da interação entre as nanopartículas e o solvente, combinados na formação dos sistemas P1-P3 e P3-P1, observou-se a formação de patamares de energia mais atrativos para a interação nanopartícula-nanopartícula com relação às estruturas iniciais dos sistemas, estas que se encontravam com as nanopartículas dispersas no solvente e que convergiram para agregados formados durante a dinâmica molecular. Foi possível observar o efeito de solvente na estrutura coloidal com base na variação do valor de  $\epsilon$  para o potencial de interação do solvente, ou seja, nos sistemas P1-P1 e P1-P3 as nanopartículas são pouco atrativas, permanecendo dispersas no sistema P1-P1 e agregando no sistema P1-P3 quando o potencial de interação do solvente foi mudado de pouco atrativo para atrativo -  $\epsilon$  com valor de 4,5 kJ/mol no potencial pouco atrativo P1, e de 5,0 kJ/mol para o potencial atrativo P3. Nos

sistemas P3-P1 e P3-P3 ocorre uma relação semelhante, no entanto, as nanopartículas são atrativas em ambos os sistemas, e o solvente é mudado de atrativo, sistema P3-P3, para pouco atrativo, sistema P3-P1. O sistema permanece como um coloide estável para o sistema P3-P3, e forma um agregado de nanopartículas no sistema P3-P1. As curvas de  $g(r)$  mostraram a diferença de estrutura entre os sistemas P1-P1 e P1-P3, com nanopartículas pouco atrativas, e ainda, entre P3-P3 e P3-P1, com nanopartículas atrativas, indicando que a estrutura coloidal formada no equilíbrio é o resultado de uma pequena variação no potencial de interação do solvente.

Entre os agregados formados nos sistemas P1-P3 e P3-P1 foi possível observar uma diferença nas suas morfologias. No sistema P1-P3, as oscilações na média de energia de interação nanopartícula-nanopartícula no patamar de equilíbrio sugerem que o agregado tem uma variação na sua morfologia em torno de uma conformação observada como *nanobunch*. Por outro lado, a baixa oscilação da média de energia de interação no sistema P3-P1 demonstra que o agregado formado é mais estável com uma morfologia que não muda de forma significativa, sendo observada na forma de um *nanorod*. No que diz respeito ao modelo computacional das nanopartículas, os gráficos de  $g(r)$  dos agregados P1-P3 e P3-P1 mostraram a influência das faces superficiais das nanopartículas nos picos observados, demonstrando que o perfil das curvas de  $g(r)$  em torno da região de contato das nanopartículas - 3,0 nm - é determinado pelas faces em contato entre as nanopartículas. Sendo assim, com os modelos de agregados idealizados e as combinações entre as superfícies das nanopartículas com diferentes valores para os raios em função da face da nanopartícula, observou-se quais estruturas eram prováveis a partir das correlações observadas nos gráficos de  $g(r)$ , sugerindo que a relação entre os potenciais de interação das nanopartículas e do solvente não só são decisivos para os processos de agregação ou formação de coloides estáveis como também influencia a morfologia dos agregados formados a partir de um sistema inicial de nanopartículas dispersas no solvente.

Com base na termodinâmica, a auto-organização dos sistemas foi justificada pelo cálculo da diferença de energia de Gibbs do processo de agregação utilizando o método de *umbrella sampling*. Para os sistemas com duas nanopartículas, os valores positivos de

$\Delta G$  para os sistemas P1-P1 e P3-P3, de +1,5 e +3,9 kJ/mol, respectivamente, indicaram que a formação de dímeros de nanopartículas não são favoráveis termodinamicamente, o que justifica a estrutura coloidal estável desses sistemas mesmo diante da ocorrência de colisões entre as nanopartículas. Por outro lado, os sistemas P1-P3 e P3-P1 tiveram valores de  $\Delta G$  negativos, demonstrando que a formação de dímeros de nanopartículas servem como estrutura inicial para a agregação de outras nanopartículas a partir de efeitos cooperativos. Esses efeitos cooperativos foram observados nos cálculos dos  $\Delta G$  dos sistemas P1-P3 e P3-P1 com 10 nanopartículas, em que os valores de  $\Delta G$  se deslocaram para valores bem mais negativos com relação aos sistemas com 2 nanopartículas. Para o sistema P1-P3, o  $\Delta G$  calculado foi de -67 kJ/mol, enquanto que para o sistema P3-P1 o valor de  $\Delta G$  foi de -52 kJ/mol. No entanto, observou-se que em todas as amostragens obtidas no método de *umbrella sampling* para o sistema P1-P3 o agregado permaneceu unido enquanto a nanopartícula selecionada era retirada da sua superfície, por outro lado, no sistema P3-P1 o agregado se deformou e outras nanopartículas foram retiradas junto com a nanopartícula selecionada. O resultado reflete a estabilidade do agregado em *nanorod* do sistema P3-P1 devido ao caráter atrativo das nanopartículas, sugerindo o valor de -52 kJ/mol como o resultado de um conjunto de diferentes processos.

Por fim, nesse estudo foi possível observar a eficiência dos modelos *coarse grained* aplicados a sistemas com elevado número de sítios de interação, demonstrando a viabilidade de se utilizar dessa estratégia no tratamento computacional de sistemas coloidais de nanopartículas em solventes orgânicos. Os resultados obtidos de forma qualitativa são concordantes entre si, o que sugere que os fenômenos de auto-organização observados na dinâmica molecular não são afetados pela simplificação do modelo coloidal com relação aos métodos atomísticos de simulação computacional.

## Referências Bibliográficas

1. PARK, J. Y.; ZHANG, Y.; GRASS, M.; ZHANG, T. & SOMORJAI, G. A. "Tuning of catalytic CO oxidation by changing composition of Rh–Pt bimetallic nanoparticles". *Nano Lett.*, 8 (2): 673, 2008.
2. LYMAN, C.; LAKIS, R. & STENGER, H. "X-ray emission spectrometry of phase separation in PtRh nanoparticles for nitric oxide reduction". *Ultramicroscopy*, 58 (1): 25, 1995.
3. SHIMOJO, F.; OHMURA, S.; KALIA, R. K.; NAKANO, A. & VASHISHTA, P. "Molecular dynamics simulations of rapid hydrogen production from water using aluminum clusters as catalyzers". *Phys. Rev. Lett.*, **104**: 126102, 2010.
4. OZIN, G. A. & ARSENAULT, A. *Nanochemistry: A chemical approach to nanomaterials*. 2<sup>a</sup> ed. RCS Publishing, 2005. cap. 1.
5. PARK, J.-I. & CHEON, J. "Synthesis of "solid solution" and "core-shell" type cobalt–platinum magnetic nanoparticles via transmetalation reactions". *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (24): 5743, 2001.
6. ALIVISATOS, A. P. "Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals". *J. Phys. Chem.*, 100 (31): 13226, 1996.
7. CHEN, X. & SCHLUESENER, H. "Nanosilver: A nanoparticle in medical application". *Toxicol. Lett.*, 176 (1): 1, 2008.
8. SUN, B.; VORONTSOV, A. V. & SMIRNIOTIS, P. G. "Role of platinum deposited on TiO<sub>2</sub> in phenol photocatalytic oxidation". *Langmuir*, 19 (8): 3151, 2003.
9. BARNARD, A. S. & ZAPOL, P. "Predicting the energetics, phase stability, and morphology evolution of faceted and spherical anatase nanocrystals". *J. Phys. Chem. B*, 108 (48): 18435, 2004.
10. BARNARD, A. S. & ZAPOL, P. "Effects of particle morphology and surface hydrogenation on the phase stability of TiO<sub>2</sub>". *Phys. Rev. B*, **70**: 235403, 2004.
11. LINSEBIGLER, A. L.; LU, G. & YATES, J. T. "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, mechanisms, and selected results". *Chem. Rev.*, 95 (3): 735, 1995.
12. MILLS, A.; HILL, G.; CROW, M. & HODGEN, S. "Thick titania films for semiconductor photocatalysis". *J. Appl. Electrochem.*, **35**: 641, 2005.
13. NOHYNEK, G. J.; LADEMANN, J.; RIBAUD, C. & ROBERTS, M. S. "Grey goo on the skin? nanotechnology, cosmetic and sunscreen safety". *Crit. Rev. Toxicol.*, 37 (3): 251, 2007.
14. GUPTA, R.; SHARMA, M. & MITTAL, A. "Effects of membrane tension on nanopropeller driven bacterial motion". *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 6 (12): 3854, 2006.
15. NIEDERBERGER, M. & GARNWEITNER, G. "Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles". *Chem. Eur. J.*, 12 (28): 7282, 2006.
16. ISRAELACHVILI, J. *Intermolecular and Surface Forces*. 3<sup>a</sup> ed. Burlington, Academic Press, 2011. cap. 2.

17. QIN, Y. & FICHTHORN, K. A. "Molecular dynamics simulation of the forces between colloidal nanoparticles in n-decane solvent". *J. Chem. Phys.*, 127 (14): 144911, 2007.
18. MARRINK, S. J.; DE VRIES, A. H. & MARK, A. E. "Coarse grained model for semiquantitative lipid simulations". *J. Phys. Chem. B*, 108 (2): 750, 2004.
19. MARRINK, S. J.; RISSELADA, H. J.; YEFIMOV, S.; TIELEMAN, D. P. & DE VRIES, A. H. "The MARTINI force field: Coarse grained model for biomolecular simulations". *J. Phys. Chem. B*, 111 (27): 7812, 2007.
20. DEPLAZES, E.; LOUHIVUORI, M.; JAYATILAKA, D.; MARRINK, S. J. & CORRY, B. "Structural investigation of MscL gating using experimental data and coarse grained MD simulations". *PLoS. Comput. Biol.*, 8 (9): e1002683, 2012.
21. D'ROZARIO, R. S. G.; WEE, C. L.; WALLACE, E. J. & SANSOM, M. S. P. "The interaction of C 60 and its derivatives with a lipid bilayer via molecular dynamics simulations". *Nanotechnology*, 20 (11): 115102, 2009.
22. NANGIA, S. & SURESHKUMAR, R. "Effects of nanoparticle charge and shape anisotropy on translocation through cell membranes". *Langmuir*, 28 (51): 1766, 2012.
23. SHINTO, H.; IWAHARA, D.; MIYAHARA, M. & HIGASHITANI, K. "Interaction forces between nanoparticles in diol-water mixtures: A molecular dynamics study with coarse-grained model". *Langmuir*, 18 (10): 4171, 2002.
24. QIN, Y. & FICHTHORN, K. A. "Molecular-dynamics simulation of forces between nanoparticles in a Lennard-Jones liquid". *J. Chem. Phys.*, 119 (18): 9745, 2003.
25. FICHTHORN, K. A. & QIN, Y. "Molecular dynamics simulation of colloidal nanoparticle forces". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (16): 5477, 2006.
26. JENKINS, S.; KIRK, S. R.; PERSSON, M.; CARLEN, J. & ABBAS, Z. "Molecular dynamics simulation of nanocolloidal amorphous silica particles: Part I". *J. Chem. Phys.*, 127 (22): 224711, 2007.
27. ISRAELACHVILI, J. *Intermolecular and Surface Forces*. 3<sup>a</sup> ed. Burlington, Academic Press, 2011. cap. 14.
28. ZENG, Q.; YU, A. & LU, G. M. "Evaluation of interaction forces between nanoparticles by molecular dynamics simulation". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (24): 12793, 2010.
29. GRETT, G. S.; WANG, Q.; IN'T VELD, P. & KEFFER, D. J. "Effective potentials between nanoparticles in suspension". *J. Chem. Phys.*, 134 (14): 144902, 2011.
30. IN 'T VELD, P. J.; PETERSEN, M. K. & GRETT, G. S. "Shear thinning of nanoparticle suspensions". *Phys. Rev. E*, 79: 021401, 2009.
31. NI ZHONGHUA, Z. X. "Molecular dynamics simulation for aggregation phenomena of nanocolloids". *Sci. China Ser. E*, 52 (2): 484, 2009.
32. RAPPÉ, A. K. & CASEWIT, C. J. *Molecular Mechanics Across Chemistry*. Sausalito, University Science Books, 1997. cap 1.
33. LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. 5<sup>a</sup> ed. New York, Prentice-Hall Inc., 2000. cap 1.
34. ALLEN, M. P. & TILDESLEY, D. J. *Compute Simulation of Liquids*. Oxford, Oxford University Press, 1987. cap 3.
35. FRENKEL, D. & SMITH, B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. 2<sup>a</sup> ed. San Diego, Academic Press, 2001. cap 4.

36. HAILE, J. M. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. 1<sup>a</sup> ed. New York, John Wiley & Sons Inc., 1992. cap. 2.
37. ALLEN, M. P. & TILDESLEY, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford, Oxford University Press, 1987. cap 2.
38. MCQUARRIE, D. A. *Physical Chemistry: a Molecular Approach*. Sausalito, University Science Books, 1997. cap. 17.
39. HILL, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. New York, Addison-Wesley Publishing Company, 1987. cap .1.
40. HILL, T. L. *Statistical Mechanics: Principles and Selected Applications*. New York, Addison-Wesley Publishing Company, 1987. cap .1.
41. MCQUARRIE, D. A. *Statistical Thermodynamics*. Sausalito, University Science Books, 2000. cap. 2.
42. RAPAPORT, D. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. 2<sup>a</sup> ed. Cambridge, Cambridge University Press, 2004. cap. 2.
43. VERLET, L. "Computer "experiments" on classical fluids. I. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules". *Phys. Rev.*, **159**: 98, 1967.
44. VAN GUNSTEREN, W. F. & BERENDSEN, H. J. C. "A leap-frog algorithm for stochastic dynamics". *Mol. Simul.*, 1 (3): 173, 1988.
45. VAN DER SPOEL, D.; LINDAHL, E.; HESS, B.; GROENHOF, G.; MARK, A. E. & BERENDSEN, H. J. C. "GROMACS: Fast, flexible, and free". *J. Comput. Chem.*, 26 (16): 1701, 2005.
46. HESS, B.; KUTZNER, C.; VAN DER SPOEL, D. & LINDAHL, E. "GROMACS 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation". *J. Chem. Theory Comput.*, 4 (3): 435, 2008.
47. BERENDSEN, H.; VAN DER SPOEL, D. & VAN DRUNEN, R. "GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation". *Comput. Phys. Commun.*, 91 (1-3): 43, 1995.
48. BERENDSEN, H. J. C.; POSTMA, J. P. M.; VAN GUNSTEREN, W. F.; DINOLA, A. & HAAK, J. R. "Molecular dynamics with coupling to an external bath". *J. Chem. Phys.*, 81 (8): 3684, 1984.
49. HUMPHREY, W.; DALKE, A. & SCHULTEN, K. "VMD: Visual molecular dynamics". *J. Mol. Graph.*, 14 (1): 33, 1996.
50. WALLACE, E. J. & SANSOM, M. S. P. "Carbon nanotube self-assembly with lipids and detergent: A molecular dynamics study". *Nanotechnology*, 20 (4): 045101, 2009.
51. LIN, J.-Q.; ZHENG, Y.-G.; ZHANG, H.-W. & CHEN, Z. "A simulation study on nanoscale holes generated by gold nanoparticles on negative lipid bilayers". *Langmuir*, 27 (13): 8323, 2011.
52. HILL, T. L. *Statistical Mechanics: Principles and Selected Applications*. New York, Addison-Wesley Publishing Company, 1987. cap .7.
53. TORRIE, G. & VALLEAU, J. "Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling". *J. Comput. Phys.*, 23 (2): 187, 1977.

54. FERGUSON, A. L.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; DEBENEDETTI, P. G. & KEVREKIDIS, I. G. "Integrating diffusion maps with umbrella sampling: Application to alanine dipeptide". *J. Chem. Phys.*, 134 (13): 135103, 2011.
55. MAITI, M.; WEINER, S.; BULDYREV, S. V.; STANLEY, H. E. & SASTRY, S. "Potential of mean force between hydrophobic solutes in the Jagla model of water and implications for cold denaturation of proteins". *J. Chem. Phys.*, 136 (4): 044512, 2012.
56. TORRIE, G. M. & VALLEAU, J. P. "Monte Carlo free energy estimates using non-Boltzmann sampling: Application to the sub-critical Lennard-Jones fluid". *Chem. Phys. Lett.*, 28 (4): 578, 1974.
57. PARK, S.; KHALILI-ARAGHI, F.; TAJKHORSHID, E. & SCHULTEN, K. "Free energy calculation from steered molecular dynamics simulations using Jarzynski's equality". *J. Chem. Phys.*, 119 (6): 3559, 2003.
58. HUB, J. S.; DE GROOT, B. L. & VAN DER SPOEL, D. "g\_wham - A free weighted histogram analysis implementation including robust error and autocorrelation estimates". *J. Chem. Theory Comput.*, 6 (12): 3713, 2010.
59. JARZYNSKI, C. "Equilibrium free-energy differences from nonequilibrium measurements: A master-equation approach". *Phys. Rev. E*, **56**: 5018, 1997.
60. JARZYNSKI, C. "Nonequilibrium equality for free energy differences". *Phys. Rev. Lett.*, **78**: 2690, 1997.
61. ISRAELACHVILI, J. *Intermolecular and Surface Forces*. 3<sup>a</sup> ed. Burlington, Academic Press, 2011. cap. 7.