

Estruturas, modos normais e difusão em um sistema
periódico *quasi*-unidimensional

João Cláudio Nunes Carvalho

9 de janeiro de 2012

João Cláudio Nunes Carvalho

*Estruturas, modos normais e difusão em
um sistema periódico quasi-unidimensional*

Tese apresentada ao Departamento de Física
da Universidade Federal do Ceará, como
parte dos requisitos para a obtenção do
Título de Doutor em Física.

Orientador:
Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira

DOUTORADO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ.

Fortaleza – CE
09 de Setembro de 2011

Tese de Doutorado sob o título Estruturas, modos normais e difusão em um sistema periódico *quasi*-unidimensional, defendida por João Cláudio Nunes Carvalho e aprovada em 09 de setembro de 2011, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira
Departamento de Física - UFC
Orientador

Prof. Dr. Gil de Aquino Farias
Departamento de Física - UFC

Prof. Dr. Sérgio Wladimir da Silva Apolinário
Departamento de Física - UFPE

Prof. Dr. Humberto de Andrade Carmona
Departamento de Física - UECE

Prof. Dr. Francois M. Peeters
Physics Department - University of Antwerpen

Prof. Dr. Nelissen Kwinten
Physics Department - University of Antwerpen

Esse trabalho é dedicado aos meus pais Cláudio Carlos Carvalho e Terezinha Nunes Carvalho e as minhas irmãs Taiana Cláudia Nunes Carvalho e Taís Maria Nunes Carvalho.

Agradecimentos

- Inicialmente agradeço ao Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira, por sua grande dedicação e competência na orientação deste trabalho, além de sua enorme paciência e confiança depositada em mim durante todo o período deste doutorado.
- Agradeço ao Prof. Dr. Fracois M. Peeters pelo período que passei na Universidade de Antuérpia - Bélgica, onde fui muito bem recebido pelo seu grupo de pesquisa.
- Agradeço ao Prof. Dr. Nelissen Kwinten pela sua enorme colaboração e orientação ao longo desse trabalho.
- Aos professores do Departamento de Física da UFC, em especial aos professores Gil de Aquino Farias, Raimundo Nogueira da Costa Filho e José Soares de Andrade Junior por todo o suporte dado a esse trabalho.
- Aos professores do Departamento de Física da UECE, em especial aos professores Humberto de Andrade Carmona e João Bosco Verçosa Leal Junior, por terem me acompanhado em meus trabalhos de iniciação científica e principalmente por abrirem os caminhos para a pesquisa.
- Aos amigos(as) Jusciane, Aldilene, Andrey, Diego, Clenilton, Carlos Alex, Glaydson Barros, Saulo Davi, Ivan Carneiro (Brother), Ana Tereza, Roner, Nizomar, Blima Maria, Henrique, Herbert, Levi, Florêncio e todos os outros não citados aqui pelo apoio e amizade nas horas mais complicadas, e também pelas discussões científicas nos corredores e salas da universidade. Admito com sinceridade, que sem eles, o caminho até aqui teria sido muito mais complicado.
- Aos examinadores da banca.
- Aos funcionários do Departamento de Física, em especial ao Elias, Rejane, Ana Cleide e Creuza.
- Aos meus pais Cláudio Carlos Carvalho e Terezinha Nunes Carvalho pela vida e dedicação em minha formação como cidadão.

- As minhas irmãs Taís Maria e Taiana Cláudia.
- A todos os meus amigos e amigas que me deram forças durante a caminhada até aqui.
- Ao CNPQ - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo suporte financeiro.

“Não sei como pareço aos olhos do mundo, mas eu mesmo vejo-me como um pobre garoto que brincava na praia e se divertia em encontrar uma pedrinha mais lisa uma vez por outra, ou uma concha mais bonita do que de costume, enquanto o grande oceano da verdade se estendia totalmente inexplorado diante de mim.”

Isaac Newton

Resumo

Nesta tese analisamos as propriedades estruturais, dinâmicas e difusivas para um sistema clássico bidimensional (2D) onde partículas carregadas interagem através de um potencial do tipo Yukawa repulsivo $\exp(-r/\lambda)/r$, e estão confinadas em um canal do tipo parabólico, o qual limita o movimento das partículas na direção y . Ao longo da direção x , as partículas estão sujeitas a um potencial periódico. As configurações do estado fundamental e o espectro dos modos normais são obtidos em função: da periodicidade (L), da intensidade do potencial periódico (V_0) e da densidade. Um interessante conjunto de estados fundamentais são encontrados, com transições estruturais de primeira ou de segunda entre eles. Uma configuração com partículas alinhadas, perpendicular à direção x , em cada mínimo do potencial periódico é obtida para valores de V_0 maiores do que um determinado valor crítico, observa-se uma dependência de V_0 em relação a densidade na forma de uma lei de potência. O espectro de fônons para diferentes configurações também foi calculado. A localização dos modos em um pequeno intervalo de frequência é observada para uma intensidade do potencial periódico suficientemente grande do, e um intervalo(gap) ajustável no espectro fônon é encontrado em função de V_0 . A difusão de partículas carregadas interagindo por meio de simulações de Langevin foram utilizadas para investigar o efeito da da densidade de partículas, da amplitude do substrato periódico, e o intervalo do potencial de interação entre as partículas sobre o comportamento difusivo das partículas. Descobrimos que, em geral, a difusão é suprimida com o crescimento da amplitude do potencial periódico, mas para valores específicos da intensidade do potencial do substrato um aumento notável na difusão é encontrado com o aumento da amplitude do potencial periódico. Além disso, encontramos uma forte dependência da difusão em relação ao arranjo das partículas (uma cadeia versus duas cadeias). Para determinados arranjos das partículas, um comportamento reentrante na difusão é encontrado em função da intensidade do substrato devido as transições estruturais na ordenação das partículas.

Abstract

In this thesis we analyze the structural properties and diffusive dynamics for a classical system of two-dimensional (2D) charged particles, interacting through a repulsive Yukawa potential of the type $\exp(-r/\lambda)/r$, and confined in a parabolic channel that limits the movement of particles in the y direction. Along the x direction, the particles are subject to a periodic potential. The ground-state configurations and the normal mode spectra are obtained in terms of the periodicity (L), the intensity of the periodic potential (V_0) and density. An interesting set of tunable ground-state configurations are found, with first- or second-order structural transitions between them. A configuration with particles aligned, perpendicular to the x direction, in each minimum of the periodic potential is obtained for V_0 larger than some critical value that has a power-law dependence on the density. The phonon spectrum of different configurations was also calculated. A localization of the modes into a small frequency interval is observed for sufficiently large strength of the periodic potential, and a tunable gap in the phonon spectrum is found as a function of V_0 . Langevin dynamic simulations are used to investigate the effect of the particle density, the amplitude of the periodic substrate, and the range of the interparticle interaction potential on the diffusive behavior of the particles. We found that in general the diffusion is suppressed with increasing amplitude of the periodic potential, but for specific values of the strength of the substrate potential a remarkably increase of the diffusion is found with increasing periodic potential amplitude. In addition, we found a strong dependence of the diffusion on the specific arrangement of the particles, e.g. single-chain versus multi-chain configuration. For certain particle configurations, a reentrant behavior of the diffusion is found as function of the substrate strength due to structural transitions in the ordering of the particles.

Sumário

Lista de Figuras	p. xiii
1 Introdução	p. 17
1.1 Cristais de Wigner	p. 18
1.2 Elétrons na superfície do hélio líquido	p. 20
1.3 Plasmas Complexos	p. 22
1.4 Matéria Mole	p. 24
1.5 Filtros Moleculares	p. 29
1.6 Arranjo de partículas em um canal <i>quasi</i> -unidimensional	p. 31
1.7 Estrutura do Trabalho	p. 32
2 Fundamentação teórica, modelos e métodos Numéricos	p. 34
2.1 Modelos de sistemas teóricos	p. 34
2.2 Simulação Computacional	p. 36
2.2.1 Breve Histórico	p. 36
2.3 Dinâmica Molecular	p. 39
2.3.1 Relação com a Mecânica Estatística	p. 39
2.3.2 Condições Iniciais das Simulações	p. 41
2.3.3 Mecânica Clássica e Algoritmos de Integração	p. 41
2.3.4 Condições de contorno periódicas	p. 46
2.4 Dinâmica molecular em outros ensembles	p. 48
2.4.1 Método Estocástico	p. 49

2.5	Propriedades estruturais e térmicas	p. 50
2.5.1	Temperatura	p. 50
2.6	Dinâmica Molecular de Langevin (DML)	p. 50
2.7	Dinâmica Browniana (DB)	p. 51
2.8	Cálculo Analítico dos Modos Normais - Aproximação Harmônica	p. 52
2.8.0.1	Configuração Linear com um tipo de Partícula	p. 53
3	Partículas de Yukawa confinadas em um canal e sujeitas a um potencial periódico: Estruturas e modos normais	p. 59
3.1	Introdução	p. 59
3.2	Modelo do Sistema	p. 60
3.3	Configurações do estado fundamental	p. 63
3.3.1	Regime de uma cadeia	p. 63
3.3.2	Regime de duas cadeias	p. 66
3.4	Espectro de Fônons	p. 74
3.5	Conclusões	p. 81
3.6	Apêndice	p. 82
4	Difusão em um sistema <i>quasi</i>-uni-dimensional com potencial periódico	p. 85
4.1	Introdução	p. 85
4.2	Modelo do sistema e aproximação numérica	p. 87
4.3	Resultados e discussões	p. 91
4.3.1	Regime de uma cadeia	p. 92
4.3.2	Regime de duas cadeias	p. 100
4.3.3	A transição do regime de uma cadeia para o regime de duas cadeias	p. 102
4.4	Conclusões	p. 103
5	Conclusões	p. 105

Sumário

xii

Referências

p. 107

Lista de Figuras

- 1 Formação de bolhas na superfície do hélio líquido. As figuras mostram as deformações na superfície aproximadamente após (a)2s,(b)6s e (c) depois do campo elétrico ter aumentado e atingido um valor crítico. Na figura (c) os pontos brancos correspondem ao centro das bolhas. Figura retirada da referência [10]. p. 21
- 2 Configuração de (a)2, (b)8 e (c)20 ondulações (pontos escuros) dentro de uma parede cilíndrica simétrica numa superfície de hélio. Figura retirada da referência [10]. p. 22
- 3 Visão esquemática de um *dusty* plasma. p. 23
- 4 (Topo) Configuração típica de partículas de poeira em uma plasma. (Abaixo) Aparato experimental de um plasma complexo. As micropartículas suspensas organizam-se por repulsão eletrostática mútua em uma rede triangular plana com simetria hexagonal. As partículas são iluminadas por um feixe de luz de laser de hélio-neon e fotografado por uma câmera de vídeo. Para estudos de propriedades dinâmicas, as micropartículas podem ser perturbadas com um intenso feixe de laser de argônio. p. 24
- 5 (a) Esquema experimental de um sistema de partículas microscópicas entre dois eletrodos. (b) Configuração do sistema com $N=3,7,12,19,34$ e 145 partículas. Figuras retirada da referência [9]. p. 25
- 6 Cristais moleculares coloidais obtidos através de simulação computacional. O número de partículas (N_p) é um múltiplo inteiro do número de mínimos (N_m) existentes em um substrato periódico bidimensional. Em (a) o número de partículas é igual ao número de mínimos; em (b) ocorre a formação de dímeros, ou seja duas partículas por mínimo ($N_p = 2.N_m$); em (c) a formação de trímeros, três partículas por mínimo ($N_p = 3.N_m$); em (d) quatro partículas em cada mínimo ($N_p = 4.N_m$). p. 28

7	Cristais moleculares coloidais obtidos através de experimentos. (a) Imagens de um padrão triangular de interferência óptica que atua como um potencial de substrato e (b) partículas coloidais que formam trímeros sobre o substrato para valores suficientemente altos da intensidade do substrato. Figura retirada da referência [32].	p. 29
8	Imagens obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura em um canal estreito. A figura mostra uma visão geral do canal e uma ampliação na região de entrada do canal. Podemos observar algumas partículas tanto dentro como fora do canal.	p. 30
9	(a) Esquema do aparato experimental. (b) Seção transversal através das barreiras: ilustração das linhas equipotenciais e a altura do aglomerado sobre as barreiras de confinamento.	p. 30
10	Quando um campo magnético gerado por uma bobina é aplicado a uma suspensão de partículas superparamagnéticas, confinadas num microcanal, estas se alinham com o campo e formam estruturas finas na forma de colunas separadas.	p. 31
11	Sistema de partículas confinadas através de um potencial (a) parabólico e (b) parede dura	p. 35
12	(a) Energia por partícula como função da densidade para $\kappa = 1$. (b) Diagrama estrutural de fase para temperatura zero. (c) Derivada da energia em relação a densidade para $\kappa = 1$. Somente a transição de uma para duas cadeias é contínua (segunda ordem), todas as outras transições são de primeira ordem. Figuras retiradas da referência [38].	p. 37
13	Conforme uma partícula move-se para fora por um lado da caixa de simulação, uma imagem dessa mesma partícula entra pelo lado oposto desta caixa. Nos cálculos de interação entre as partículas dentro do alcance do potencial, tanto as imagens como as partículas reais são consideradas.	p. 47
14	Arranjo linear para apenas 1 tipo de partícula.	p. 53
15	Relação de dispersão.	p. 56
16	Ramo ótico e ramo acústico da relação de dispersão.	p. 58
17	Uma representação esquemática do modelo do sistema considerado neste trabalho	p. 62

18	Separação entre os vizinhos mais próximos para as partículas na direção x (d_x) e na direção y (d_y) em função de V_0 para o caso $n = 0.5$ e $L/a_0 = 2$. Três possíveis configurações são mostradas na figuras internas. (b) A energia por partícula e a (c) derivada primeira da energia com relação a amplitude do potencial periódico (V_0).	p. 65
19	Estados de mínima energia para $n = \sqrt{2}$ e $L/a_0 = \sqrt{2}$ para: (a) $V_0 = 0.17$ (b) $V_0 = 0.19$	p. 66
20	(a) Separação entre partículas como função de V_0 para $n = 1.0$ e $L/a_0 = 1.0$. (b) Um esboço da configuração de duas cadeias com as distâncias d_x e d_y indicadas. (c) A energia por partícula e a (d) derivada segunda da energia com relação a intensidade do substrato periódico.	p. 68
21	Estados de mínima energia para $n = 1.0$ e $L/a_0 = 2$ para diferentes valores de V_0	p. 69
22	(a) Posição lateral em y das cadeias para o caso $n = 1.0$ e $L/a_0 = 2$. As linhas tracejadas vermelhas representam os valores de V_0 para os quais ocorrem transições estruturais. (b) Posição das partículas na direção x em função de V_0	p. 70
23	Estados de mínima energia para diferentes valores de V_0 para $n = 1.5$ e $L/a_0 = 1.5$. Em (b) as distâncias relevantes para os cálculos analíticos da energia são apresentados.	p. 72
24	Trajetória das partículas para diferentes valores de V_0 próximos ao mínimo de potencial para o caso $n = 1.5$ e $L/a_0 = 1.5$	p. 73
25	(a) Valor crítico de V_0 como função da densidade para a fase CAY. (b) A distância entre as partículas ao longo da direção y em função da densidade na fase CAY. A inserção mostra um esquema da configuração de mínima energia com todos os parâmetros relevantes. A linha vermelha em ambas as figuras é um ajuste linear.	p. 75
26	Espectro de fônons para diferentes valores de V_0 no caso $n = 0.5$ e $L/a_0 = 1$	p. 77
27	Espectro de fônons para diferentes valores de V_0 no caso $n = 0.5$ e $L/a_0 = 2$	p. 78
28	Espectro de fônons para diferentes valores de V_0 no caso $n = 1$ e $L/a_0 = 1$	p. 80

29	Exemplo da dependência temporal do deslocamento quadrático médio (curva vermelha) e indicação dos três diferentes regimes cuja dependência temporal é mostrada pelas linhas tracejadas.	p. 88
30	Posições das partículas tomadas no plano bidimensional durante o intervalo de tempo 5×10^8 para $\Gamma = 100$ considerando: (a) $n = 1.0$, $L/a_0 = 1.0$ e $V_0 = 0.0$, (b) $n = 1.0$, $L/a_0 = 1.0$ e $V_0 = 0.8$, (c) $n = 0.5$, $L/a_0 = 2.0$ e $V_0 = 0.0$, e (d) $n = 0.5$, $L/a_0 = 2.0$ e $V_0 = 1.5$	p. 90
31	Log-log das curvas do deslocamento quadrático médio (MSD) tendo em conta tanto a direção x - assim como a direção y -, plotadas em função do tempo para $n = 0.5$, $L/a_0 = 1.0$ considerando (a) $\Gamma = 10$ e (b) $\Gamma = 100$. Uma lei de potência do coeficiente α para a região ITR é plotada em função de V_0 nas inserções (I) e (II), para $\Gamma = 10$ e $\Gamma = 100$	p. 93
32	Esboços do modelo do sistema para as configurações: (a) uma cadeia, com uma partícula posicionada em cada mínimo do potencial periódico, (b) uma cadeia, com duas partículas posicionadas em cada mínimo, (c) duas cadeias, com partículas em uma configuração escalonada e (d) duas cadeias com partículas em uma configuração alinhada	p. 94
33	Valores críticos de V_0 para diferentes valores de Γ . Esta curva é uma lei de potência a qual foi fitada sobre nossos resultados.	p. 95
34	Log-log das curvas do deslocamento quadrático médio (MSD) tendo em conta tanto a direção x - assim como a direção y -, plotadas em função do tempo para $n = 1.0$, $L/a_0 = 1.0$ considerando (a) $\Gamma = 10$ e (b) $\Gamma = 100$. Uma lei de potência do coeficiente α para a região ITR é plotada em função de V_0 nas inserções (I) e (II), para $\Gamma = 10$ e $\Gamma = 100$	p. 97
35	Log-log das curvas do deslocamento quadrático médio (MSD) tendo em conta: (a) direção x - e em (b) direção y -, para diferentes valores da intensidade do substrato e para $\Gamma = 10$ e $\Gamma = 100$, respectivamente.	p. 98
36	Log-log das curvas do deslocamento quadrático médio (MSD) tendo em conta tanto a direção x - assim como a direção y -, plotadas em função do tempo para $n = 1.0$, $L/a_0 = 2.0$ considerando (a) $\Gamma = 10$ e (b) $\Gamma = 100$. Uma lei de potência do coeficiente α para a região ITR é plotada em função de V_0 nas inserções (I) e (II), para $\Gamma = 10$ e $\Gamma = 100$, respectivamente.	p. 99

1 *Introdução*

No século XX presenciamos várias revoluções na história da ciência, principalmente na física. O desenvolvimento da mecânica quântica determinou profundas alterações na maneira como o homem se relaciona com o mundo, trazendo impactos em inúmeras áreas como na química, na biologia, na medicina e na engenharia ainda estando na raiz de grande parte da tecnologia moderna. A teoria da relatividade mudou a compreensão de tempo e espaço. A teoria microscópica da matéria nos revelou um mundo até então desconhecido. Dispositivos eletrônicos em estado sólido passaram a fazer parte de nosso cotidiano. Entre todas essas revoluções, o elétron esteve sempre presente. Efeitos resultantes da existência do elétron foram observados pela primeira vez por J.J. Thomson, em 1897, no Laboratório Cavendish, da Universidade de Cambridge, enquanto estudava o comportamento dos raios catódicos. Desde então, este constituinte da matéria revelou e revela propriedades impressionantes. Como exemplo podemos citar a corrente elétrica, que nada mais é do que um fluxo de um conjunto enorme de elétrons. Por outro lado, mesmo sendo possível descrever certos comportamentos magnéticos e térmicos dos metais usando a hipótese de elétrons independentes, a descoberta da supercondutividade por Kamerlingh Onnes, em 1911, confirmava o fato de que as propriedades de um sistema de muitos elétrons possuem mudanças drásticas quando consideram-se elétrons interagentes. Estruturas ordenadas espacialmente podem ser formadas por elétrons.

Estas e outras descobertas deram origem a um importante ramo da Física, a Física da Matéria Condensada. Por sua vez, este é o estudo de um conjunto muito grande de partículas aglomeradas de tal forma que o efeito que cada uma produz nas outras não pode ser desprezado. Este é um campo de estudo fascinante, pois mesmo que todas as partículas obedeçam leis físicas conhecidas, não há uma forma analítica para resolver as equações que descrevem todo o conjunto interagente. Dessa forma, nem sempre é possível saber o que haverá de novo neste campo, e há sempre questões novas que surpreendem os físicos.

Um exemplo interessante é o confinamento de elétrons em uma região do espaço de

tal forma que seja permitido que eles se movam apenas em duas direções. De forma mais clara, considere que 10^{10} elétrons possam ser aglomerados em um centímetro quadrado de área e que todos se repelem mutuamente. Apesar de ser possível escrever uma equação que descreva todas as interações entre todos esse elétrons, torna-se impraticável resolvê-las.

Sistemas físicos de diferentes tamanhos podem ser descritos por modelos que levam em consideração sua dimensionalidade. Os átomos, por exemplo, só podem ser descritos corretamente através da mecânica quântica. Contudo, sistemas de tamanho reduzido, quando se faz uma comparação com nossa escala cotidiana, porém grandes quando comparados aos átomos reais, podem ter algumas de suas características bem determinadas por meio de uma descrição clássica. Desde 1934 [1], foi mostrado teoricamente [veja seção 1.1], que os elétrons poderiam se cristalizar numa estrutura ordenada, estes resultados também já foram obtidos experimentalmente em 1979 [2]. Alguns sistemas não-eletrônicos, por exemplo, os colóides, apresentam características similares àquelas de sistemas moleculares e por isso são usados como modelo para estudos experimentais visto que permitem observação direta por exemplo de suas posições.

O estudo de sistemas de baixa dimensionalidade é um dos assuntos centrais da Física da Matéria Condensada moderna e tem crescido rapidamente [82]. O objetivo desta tese é estudar como as propriedades estruturais, dinâmicas e difusivas em sistemas clássicos bidimensionais, compostos por partículas interagentes em um plano bidimensional, mudam com a aplicação de um potencial externo. Este potencial limita o movimento das partículas em uma das direções do plano, tornando-a finita, enquanto na outra direção o tamanho do sistema é considerado como sendo infinito. Os trabalhos apresentados nesta tese são motivados por resultados experimentais sobre sistemas coloidais, plasmas complexos e elétrons em hélio líquido. Alguns destes sistemas serão discutidos com maiores detalhes nas próximas seções deste capítulo.

1.1 Cristais de Wigner

Eugene Wigner, no ano de 1934, mostrou teoricamente que, um gás de elétrons tridimensional poderia se agrupar em um arranjo ordenado quando valores críticos de densidade e temperatura fossem atingidos (alta densidade e baixa temperatura)[1]. Os elétrons num cristal de Wigner formam um arranjo espacial que minimiza a repulsão Coulombiana e assim a energia total do sistema. Para altas temperaturas a energia cinética média é muito maior que a energia potencial média. Diminuindo a temperatura a energia cinética

diminui, e relativamente, a interação Coulombiana passa a ter papel importante. Antes aumenta com relação aos efeitos de correlação tornam-se dominantes. Para um gás de elétrons em um sistema tridimensional, tal cristalização é esperada para densidades muito baixas.

Embora a cristalização de Wigner esteja relacionada a elétrons, atualmente define-se e observa-se o cristal de Wigner em outros sistemas nos quais existe uma forte interação entre seus constituintes. Esses sistemas normalmente estão num estado de gás ou líquido e sob condições específicas de temperatura e densidade. Assim, os cristais de Wigner podem ser encontrados tanto em sistemas quânticos como em sistemas clássicos.

A importância da interação coulombiana é determinada pelo **parâmetro de acoplamento** $\Gamma = \langle V \rangle / \langle K \rangle$, o qual é definido pela razão entre a energia potencial média $\langle V \rangle \propto \alpha e^2 \langle 1/r \rangle$ e a energia cinética média $\langle K \rangle \approx k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann. De acordo com o parâmetro Γ , diferentes regimes podem ser observados. Quando $\Gamma < 1$, que ocorre em geral em sistemas que se encontram em uma temperatura bem elevada, a interação coulombiana tem pouca importância no sistema. Para $1 < \Gamma < 100$, os elétrons estão correlacionados e o sistema se comporta como um líquido. Para $\Gamma > 100$, que é um regime de alta-densidade e baixa temperatura, a energia potencial coulombiana é maior que a energia cinética, fazendo-se com que o sistema seja levado, normalmente através de transições estruturais de fase, para um estado ordenado.

Quando se aumenta a densidade em baixas temperaturas considerando-se os sistemas quânticos, a situação é distinta daquela observada em sistemas clássicos. Em um cristal quântico existe uma energia finita no ponto zero: pois quando a densidade aumenta as partículas ficam mais localizadas, assim a incerteza nos seus momentos são maiores, de acordo com o princípio da incerteza, resultando em uma energia maior no ponto-zero. Isto significa que é possível “derreter” o cristal aumentando a densidade em $T = 0$. Isto explica porque baixas temperaturas e densidades são necessárias para formar um cristal quântico.

Experimentalmente uma rede de Wigner tridimensional ainda não foi observada. Uma das razões que impedem é que os elétrons nos materiais, tais como metais e semicondutores, além de sentirem a repulsão mútua entre eles, são também influenciados pelas imperfeições na estrutura espacial da rede cristalina em que se encontram. Esses defeitos, acabam destruindo a estrutura do cristal de Wigner 3D. Em 1971 Crandall e Williams [3] propuseram o cristal de Wigner num sistema bidimensional de *elétrons acima da superfície do hélio líquido*. Nesse caso, as condições de cristalização podem ser obtidas com

mais facilidade devido, principalmente, ao caráter quase ideal do sistema, ou seja, sem imperfeições ou impurezas.

Após a predição teórica da cristalização de Wigner na superfície de hélio líquido, a primeira observação experimental pode ser verificada em 1979, por Grimes e Adams [2]. Desde então, as análises experimentais têm apresentado um considerável progresso levando a descoberta de novos sistemas, que podem exibir estruturas ordenadas na forma de cristais de Wigner. Como exemplo podemos citar partículas em suspensões coloidais [4, 5] e partículas carregadas em um plasma confinado [6, 7, 8, 9], as quais exibem estruturas ordenadas do tipo cristal de Wigner.

1.2 Elétrons na superfície do hélio líquido

O hélio é um dos elementos químicos mais abundante no universo depois do hidrogênio. Análises espectrais mostram a existência de enormes quantidades nas estrelas, onde é produzido pela reação da fusão nuclear do hidrogênio. Estima-se que 23% da massa total do universo é composta por ele. Na Terra é encontrado na atmosfera, no gás natural e em rochas de alguns minerais, de onde é liberado por aquecimento. Entre as diferentes propriedades deste elemento podemos citar que em condições usuais é um gás incolor, inodoro, não inflamável e inerte. É o elemento de menor ponto de fusão e o seu ponto de ebulição é perto do zero absoluto. Apresenta elevado calor específico e baixa massa específica nas condições normais. É o único líquido que não pode ser solidificado apenas com a redução da temperatura. Sob pressão normal, permanece líquido até o zero absoluto. Mas pode ser solidificado pelo aumento da pressão.

Dentre essas propriedades, o hélio líquido também pode ser utilizado como um substrato quase ideal para o estudo de sistemas bidimensionais de elétrons. O acoplamento entre as cargas e as excitações devido ao substrato são praticamente inexistentes [10]. Elétrons na superfície do hélio líquido constituem um sistema excepcional, na medida que exibe diversas propriedades interessantes, já que sua superfície é livre de impurezas. O estudo desse sistema tem permitido importantes progressos teóricos no campo da física de dimensionalidade espacial reduzida em áreas como transição de fase. Da perspectiva experimental, pode-se citar a observação do cristal de Wigner e sua fusão.

Elétrons depositados acima da superfície de hélio líquido flutuam numa camada que está aproximadamente a 100Å da superfície. Os elétrons são atraídos em direção à superfície devido a uma pequena polarização induzida na mesma, sendo impedidos de aden-

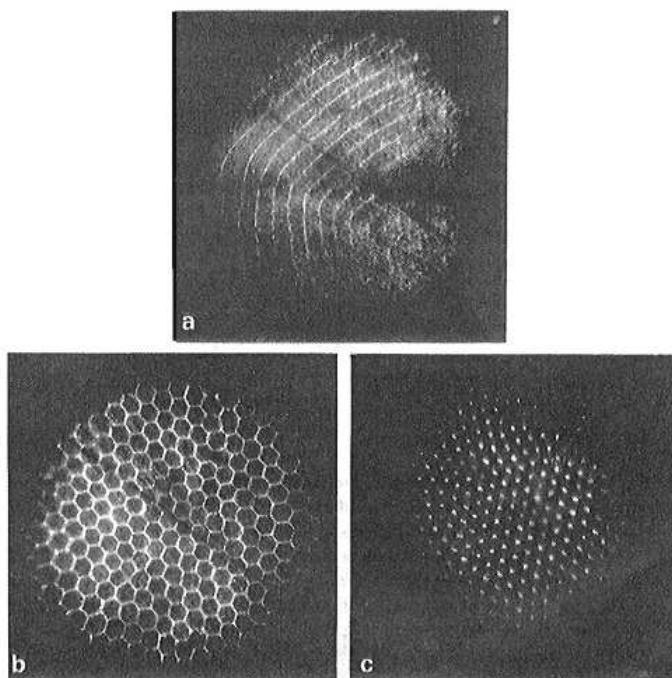


Figura 1: Formação de bolhas na superfície do hélio líquido. As figuras mostram as deformações na superfície aproximadamente após (a) 2s, (b) 6s e (c) depois do campo elétrico ter aumentado e atingido um valor crítico. Na figura (c) os pontos brancos correspondem ao centro das bolhas. Figura retirada da referência [10].

trarem no líquido devido a uma alta barreira de energia potencial na superfície. Se aplicarmos um forte campo elétrico perpendicular a superfície do hélio, o sistema começa a ficar instável e a distribuição homogênea de elétrons é destruída [Fig. 1]. Os elétrons passam a aglomerar-se em pequenas bolsas. Nessas bolsas podemos encontrar até 10^7 elétrons, que juntos tornam o diâmetro médio das mesmas aproximadamente igual a 1 mm [10]. As bolsas de elétrons podem ser consideradas partículas macroscópicas clássicas interagindo através do potencial coulombiano, levando o sistema para uma configuração em forma de anéis, como podemos perceber na Figura 2(a,b,c).

Não apenas é possível “prender” os elétrons sobre a superfície, mas também é possível “prender” partículas carregadas ou íons abaixo dessa superfície [11]. Esses íons são criados removendo-se (resultando-se num íon positivo) ou adicionando-se (resultando-se num íon negativo) um elétron da superfície do hélio líquido. Do mesmo modo como os elétrons permanecem sobre essa superfície, os íons também se agregam a ela, formando sistemas bidimensionais de partículas carregadas através da bem conhecida interação coulombiana. Vale ressaltar, que existem duas diferenças essenciais entre esses casos: a massa efetiva do íon é muito grande (sistema de íons está sempre no limite clássico); e o movimento dos elétrons é extremamente amortecido devido a interação com o líquido existente. Tais

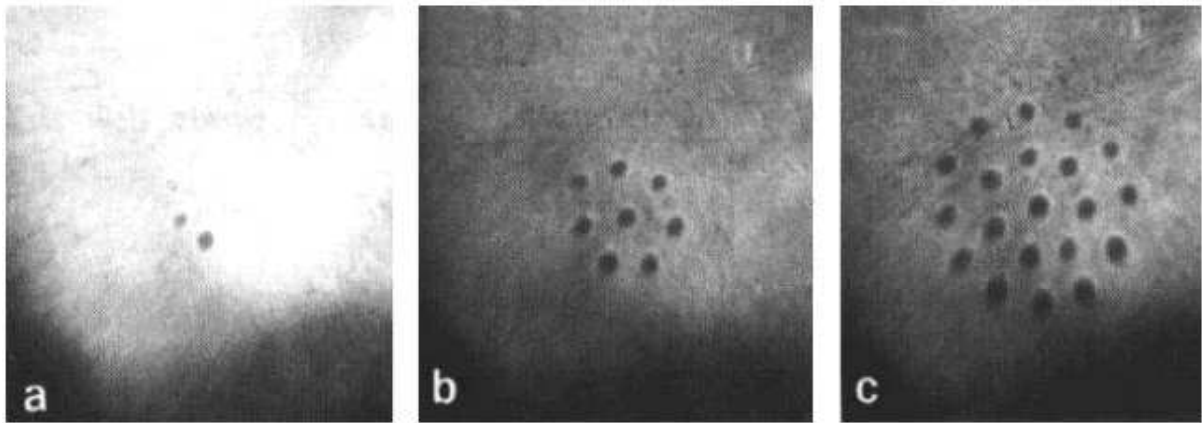


Figura 2: Configuração de (a)2, (b)8 e (c)20 ondulações (pontos escuros) dentro de uma parede cilíndrica simétrica numa superfície de hélio. Figura retirada da referência [10].

sistemas são modelos que nos permitem realizar experimentos bidimensionais análogos em física de plasma, assim como analisar o comportamento da matéria condensada em tais condições.

1.3 Plasmas Complexos

Mais de 99% da matéria visível no universo está em estado de plasma. Um plasma é um estado onde as partículas de um material estão ionizadas. Normalmente, um plasma apresenta três tipos de componentes: os íons carregados positivamente, os elétrons negativos e partículas neutras (Figura 3). O estado de plasma é frequentemente chamado de “o quarto estado da matéria” porque, adicionando-se energia a um sólido, este se converte primeiramente para um líquido, em seguida a um gás e, finalmente, para um plasma. Em contraste com as outras fases que são separadas por uma fronteira de fase, o estado de plasma não é separado por uma fronteira de fase, a partir da fase gasosa. Esta transição entre o gás e plasma é do tipo contínua.

Um plasma complexo é composto de partículas microscópicas imersas em um meio onde existem ao mesmo tempo elétrons, íons e outras partículas neutras (Figura 3). Desse modo, as partículas microscópicas ficam altamente carregadas devido à existência do fluxo contínuo de elétrons e íons, que são adsorvidas nas partículas microscópicas (*dusty*), com isso a interação coulombiana entre as partículas microscópicas excede o valor da energia cinética, por esse motivo o sistema é denominado fortemente acoplado.

Os íons formam uma nuvem de íons positivos em torno das partículas, resultando em

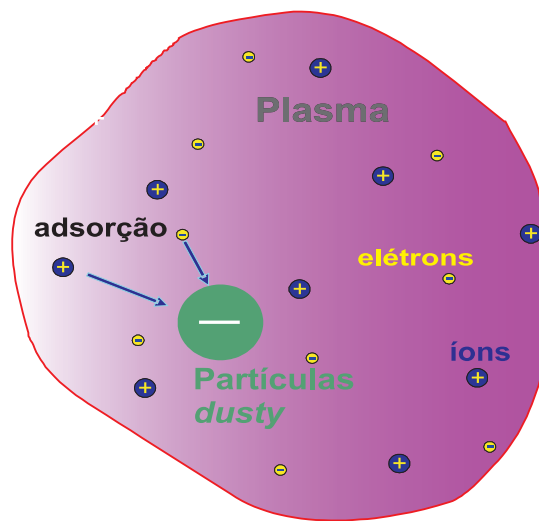


Figura 3: Visão esquemática de um *dusty* plasma.

uma interação de Coulomb blindada entre as partículas, essa blindagem é o resultado da nuvem de íons positivos. Como essas partículas de poeira são carregadas negativamente então podem ser confinadas por meio da utilização de um confinamento eletrostático. Dependendo dos parâmetros do plasma, camadas simples ou multi-camadas podem ser formadas. A interação de Coulomb blindada entre as partículas juntamente com o confinamento eletrostático levam à formação de uma estrutura hexagonal. O espaçamento entre as partículas é determinado pelo número de partículas de poeira inserido no plasma e as condições do plasma.

Um exemplo interessante deste sistema foi estudado por Melzer *et al.* [9], o qual analisou um sistema finito de microesferas, imersas em um plasma, nesse sistema as partículas foram confinadas entre dois eletrodos por meio de um campo elétrico, o qual ocasiona uma força sobre elas na direção contrária à força gravitacional, fazendo com que estas partículas levitem formando um arranjo bidimensional. Uma pequena depressão no eletrodo de baixo, no formato de círculo, faz com que as partículas sejam confinadas por um potencial do tipo parabólico. Este aglomerado é iluminado por um feixe de laser e observado através de uma câmera localizada acima do eletrodo superior (Figura 5(a)). O aglomerado arranhou-se em camadas regulares como previsto através de simulação numérica por Bedanov e Peeters [13], o qual será comentado com mais detalhes no próximo capítulo. Melzer *et al.* [12], também realizou experimentos no mesmo sistema com o objetivo de estudar os modos normais.

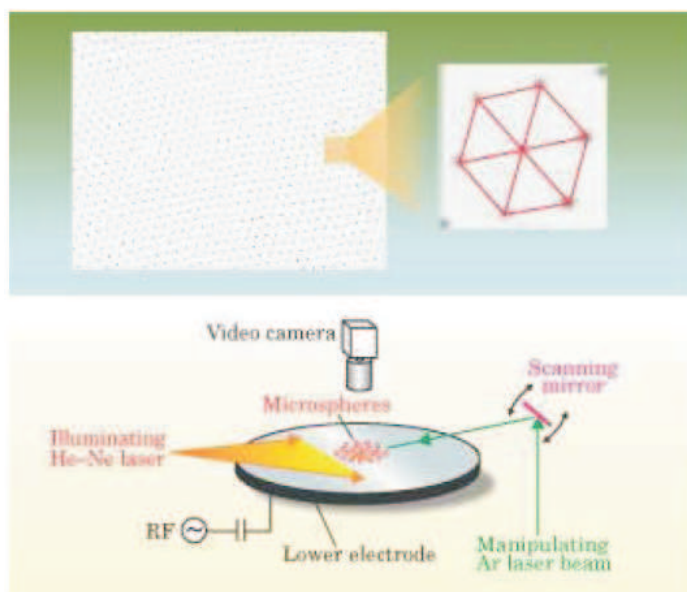


Figura 4: (Topo) Configuração típica de partículas de poeira em uma plasma. (Abaixo) Aparato experimental de um plasma complexo. As micropartículas suspensas organizam-se por repulsão eletrostática mútua em uma rede triangular plana com simetria hexagonal. As partículas são iluminadas por um feixe de luz de laser de hélio-neon e fotografado por uma câmera de vídeo. Para estudos de propriedades dinâmicas, as micropartículas podem ser perturbadas com um intenso feixe de laser de argônio.

1.4 Matéria Mole

Matéria mole ou matéria condensada mole são sistemas cujas partículas constituintes se encontram fracamente ligadas. Essas partículas apresentam um tamanho típico entre $10nm$ e $10\mu m$, além disso elas situam-se entre os estado sólidos e líquidos tradicionais. Como exemplos podemos citar colóides, polímeros, espumas, géis, materiais granulares, e diversos materiais biológicos. Esses materiais, compartilham uma importante característica em comum: o comportamento físico predominante ocorre em uma escala de energia comparável com a energia térmica em temperatura ambiente. A essa temperatura, os aspectos quânticos geralmente não são relevantes.

As atividades de pesquisa relacionadas a matéria mole além de serem interdisciplinares, apresentam um rápido crescimento e diversificação. Existem muitas razões para isso, primeiro por serem essenciais em muitas aplicações técnicas que vão desde lubrificantes até fluidos de perfuração ¹ [14, 15]. Segundo, sistemas de matéria mole estão sempre presentes

¹Fluidos de perfuração são fluidos utilizados durante a perfuração de poços de petróleo, que possuem algumas funções básicas: manter as pressões de formação sob controle; carrear os cascalhos até a superfície; manter a estabilidade mecânica do poço; resfriar a broca; transmitir força hidráulica até a broca; manter os cascalhos em suspensão quando sem circulação; entre outros. Também são conhecidos como lama de

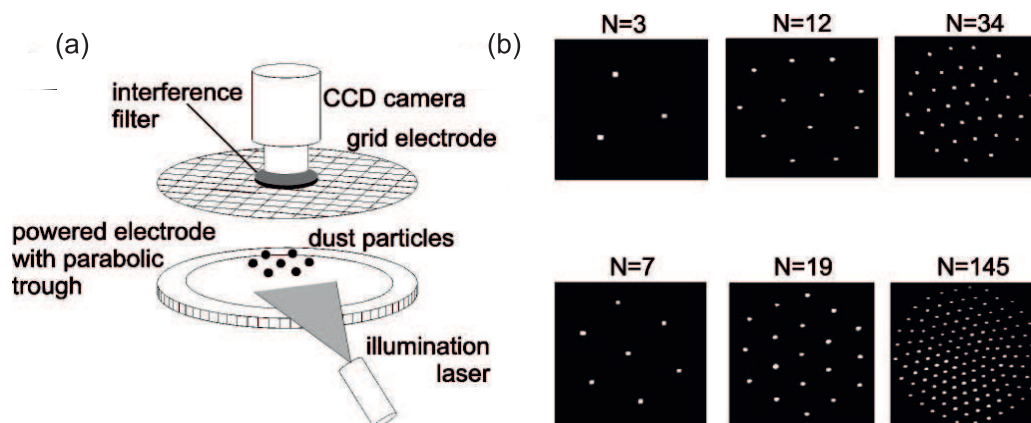


Figura 5: (a) Esquema experimental de um sistema de partículas microscópicas entre dois eletrodos. (b) Configuração do sistema com $N=3, 7, 12, 19, 34$ e 145 partículas. Figuras retirada da referência [9].

em aplicações médicas e farmacêuticas, tais como fluidos transportadores de colóides para a entrega de droga [16]. Além disso, a matéria mole engloba sistemas que desempenham um papel fundamental em problemas biológicos, tais como o reconhecimento de DNA [17], transporte através de membranas celulares [18] e cristalização de proteínas [19].

Uma parte importante deste amplo e interdisciplinar assunto é a física das dispersões coloidais ou colóides, que são soluções de partículas mesoscópicas ²sólidas com uma forma estável imersa em um solvente líquido.

Esta classe de materiais, entretanto, inclui uma ampla variedade de diferentes sistemas, como por exemplo: solução aquosa de poliestireno, suspensões ou esferas de látex, assim como plasmas complexos. Entre os vários sistemas de matéria mole, as dispersões coloidais desempenham um papel especial já que elas podem ser preparadas e caracterizadas de forma controlada. A interação efetiva entre as partículas coloidais podem ser adaptadas, alterando-se por exemplo, a concentração de sal no solvente. Além disso, suspensões coloidais podem ser consideradas como um protótipo ou modelo de matéria mole já que representam de uma certa forma os fluidos complexos (note que o termo “complexo” não implica necessariamente ‘complicado’). Os fluidos complexos são misturas binários que apresentam uma convivência entre duas fases : sólido-líquido (suspensões ou soluções de macromoléculas, como polímeros), sólido-gás (sistemas granulares), líquido-gás (espumas) e líquido-líquido (emulsão). Eles exibem respostas mecânicas não comuns quando aplica-se por exemplo uma tensão sobre eles, devido às restrições geométricas

perfuração.

²A escala mesoscópica é aquela que se encontra entre a escala macroscópica, do mundo que nos rodeia e a escala atômica (ou microscópica).

que a coexistência de fase impõe. Partículas esféricas, sem qualquer estrutura adicional na escala de comprimento mesoscópica possuem a mais simples e a mais alta simetria. Isso implica diretamente que um modelo teórico pode ser criado para sua análise. Uma vantagem marcante das dispersões coloidais reside no fato de que estas questões podem ser estudadas simultaneamente por meio de três diferentes métodos complementares, ou seja, experimento, simulação computacional e teoria.

A principal vantagem dos sistemas coloidais é o tamanho das partículas mesoscópicas, que permite a obtenção de suas trajetórias por meio de microscópios ópticos de forma conveniente e não invasiva. Portanto, não se limita à análise da média de grandezas físicas como tipicamente se obtém através de experimentos de espalhamento. Além disso, as interações entre as partículas e entre partículas e um substrato podem ser realizadas de diferentes formas e modificadas continuamente. Em especial, a pinça óptica é uma ferramenta poderosa para induzir interações partícula-substrato através da utilização da moderna tecnologia a laser [20].

Sistemas bidimensionais (2D) são muitas vezes criados na presença de um substrato [21], os quais podem induzir um potencial periódico sobre as partículas. No trabalho experimental e pioneiro de Chowdhury *et al.* [22], os autores estudaram um sistema coloidal 2D sob influência de um potencial periódico unidimensional (1D). Uma pinça óptica foi usada para interceptar os colóides por feixes de laser. Para valores elevados na intensidade do laser, a cristalização desta suspensão coloidal poderia ser observada quando a periodicidade do substrato fosse escolhida de forma a ser comensurável com a distância média entre as partículas. Neste trabalho foi observado que o laser induz “congelamento” (*freezing* ou transição líquido-sólido), isto é consequência da supressão de flutuações térmicas transversais ao substrato periódico unidimensional [23]. O sistema estudado na Ref. [22], está relacionado ao cristal molecular coloidal (CMC) e tem recebido bastante atenção recentemente devido a importantes aplicações em cristais fotônicos e fonônicos [24, 25].

Os cristais fotônicos, conhecidos com PBG (“Photonic Band Gap Crystals”): permitem que a luz, ao invés dos elétrons, seja utilizada para transmissão das informações no interior dos chips, o que aumenta a velocidade de transmissão de dados na informática e nas telecomunicações. Eles não são encontrados na natureza. Por esta razão é que torna-se de fundamental importância um método que permita sua construção de maneira rápida, prática e viável economicamente. A fabricação exige a construção de estruturas com padrões repetitivos, ou seja, uma estrutura que se repete continuamente a intervalos regulares, a qual é construída de um material dielétrico, um tipo de material que é ou

isolante, ou capaz de manter uma determinada carga elétrica por longo tempo com um mínimo de perda. Uma característica importante no processo de fabricação é a precisão com que a estrutura deve ser construída. Sendo perfeita, o cristal resultante terá os "band gap", ou intervalo de frequência. As frequências dentro dessa faixa são bloqueadas pelo cristal e refletidas na forma de luz. Todas as demais ondas são transmitidas perfeitamente, atingindo todo o espectro eletromagnético.

A utilização comercial dos cristais fotônicos passa então a depender unicamente de seu método de construção, uma vez que a frequência com a qual ele é capaz de bloquear depende do espaçamento de sua estrutura. Existem diversas aplicações, incluindo chaves ópticas, micro-lasers, guias de onda, LEDs e equipamentos de telecomunicações em geral [26].

Por outro lado, a propagação de ondas acústicas em materiais compostos periódicos, conhecidos como cristais fonônicos, tem sido também um tema de relevante interesse nos últimos anos [27]. Devido a periodicidade da estrutura podem surgir regiões de frequências em que a onda acústica não pode se propagar. Estes cristais são os análogos elásticos dos cristais fotônicos para a interação da luz com os pares elétron-buraco no interior do cristal fotônico. Uma potencial aplicação dos cristais fonônicos é o controle de ruídos sonoros com a construção de filtros para ondas acústicas [28, 29, 30].

Os cristais moleculares coloidais ocorrem quando o número de colóides é um múltiplo inteiro do número de mínimos no substrato Fig. 6. Nos últimos anos tem sido estudado por meio de simulações [25, 31] e experimentos [32]. CMC é um interessante sistema experimental para o estudo da ordem e dinâmica em sistemas bidimensionais, pois o tamanho das partículas tipicamente utilizadas e os tempos de relaxação permitem, por exemplo, a utilização de vídeo-microscopia digital para controlar a trajetória das partículas, permitindo uma análise mais profunda do comportamento físico do sistema [33].

Originalmente, os CMC foram propostos para sistema bidimensionais em potenciais periódicos 2D (substrato). Como se sabe, a dimensionalidade do sistema desempenha um papel importante em muitas propriedades físicas distintas de fenômenos físicos. Nesse sentido, uma questão interessante é como essas estruturas ordenadas e as propriedades físicas seriam influenciadas pela dimensionalidade do substrato periódico. Recentemente, Herrera-Velarde e Priego [34, 35], estudaram um sistema 2D repulsivo de partículas coloidais confinadas em um canal estreito e sujeitas a um potencial periódico externo unidimensional, o que poderia ser entendido como uma versão 1D dos CMCs. O principal objetivo deste estudo foi analisar a atuação deste substrato nos mecanismos que levam à fases

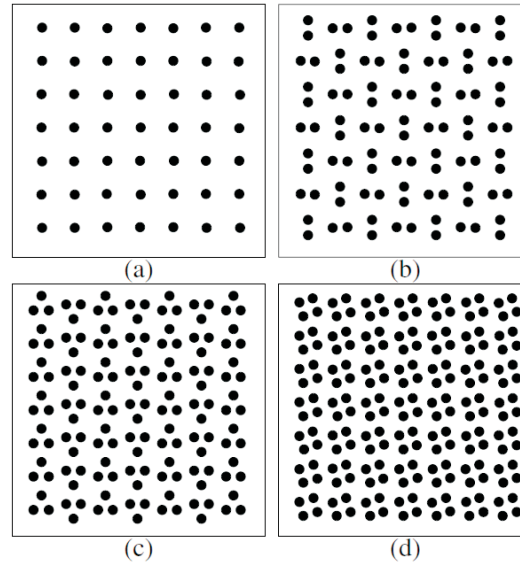


Figura 6: Cristais moleculares coloidais obtidos através de simulação computacional. O número de partículas (N_p) é um múltiplo inteiro do número de mínimos (N_m) existentes em um substrato periódico bidimensional. Em (a) o número de partículas é igual ao número de mínimos; em (b) ocorre a formação de dímeros, ou seja duas partículas por mínimo ($N_p = 2.N_m$); em (c) a formação de trímeros, três partículas por mínimo ($N_p = 3.N_m$); em (d) quatro partículas em cada mínimo ($N_p = 4.N_m$).

comensuráveis e não-comensuráveis, e seu efeito sobre o regime de difusão em fila (*single file diffusion*). A característica unidimensional destes canais podem ser representadas por um potencial de parede dura, mais conhecido pelo seu nome em inglês *hard-wall*. Devido à interação repulsiva entre as partículas e a natureza do potencial de confinamento, foi encontrado que a densidade através do canal não é uniforme, apresentando uma maior densidade nas bordas.

Alternativamente, pode-se limitar colóides carregados, que se movem em um ambiente líquido contendo contra-íons (Fig.8), um exemplo recente é o trabalho realizado por M. Köppl *et al*[36], os quais estudaram transporte de partículas coloidais superparamagnéticas através de um sistema que estava submetido a um gradiente gravitacional. O movimento das partículas ocorria em um canal estreito e era governado por interações dipolares. Observou-se a formação de camadas paralelas as paredes. O arranjos destas partículas é perturbado por difusão e pelo movimento induzido pela gravidade levando a um gradiente de densidade ao longo do canal. O principal resultado obtido nesse trabalho foi a redução no número de camadas.

A. Melzer, em um recente experimento, observou transições do tipo *zig-zag* com aglomerados de poeira (partículas sólidas imersas em um plasma) que estavam confinadas uma

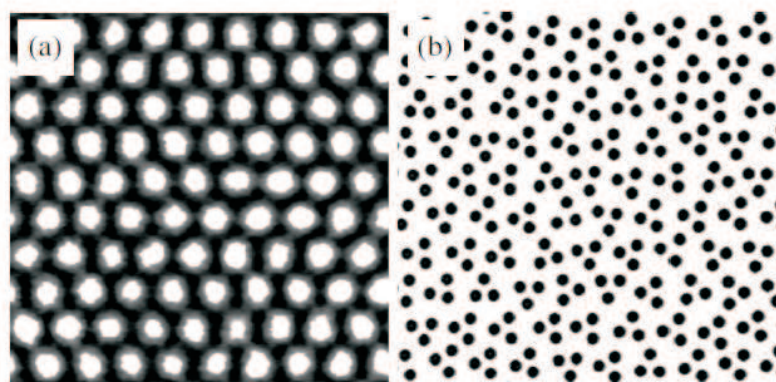


Figura 7: Cristais moleculares coloidais obtidos através de experimentos. (a) Imagens de um padrão triangular de interferência óptica que atua como um potencial de substrato e (b) partículas coloidais que formam trímeros sobre o substrato para valores suficientemente altos da intensidade do substrato. Figura retirada da referência [32].

armadilha anisotrópica na bainha de um plasma de descarga de rádio-freqüência (RF). O esquema experimental associado a este trabalho pode ser observado na Fig. 9 (a). Os experimentos foram realizados entre duas placas paralelas em um plasma de descarga de rádio-freqüência (RF) de 13,56 MHz, 5 W em Argônio, a uma pressão de gás entre 2 e 10 Pa. Microesferas de $10,2\mu\text{m}$ de diâmetro e uma massa de $m = 8,41 \times 10^{-31}\text{kg}$ são usadas neste processo de descarga. Uma barreira retangular de 6mm de altura e $5 \times 40\text{mm}^2$ de área interna é colocada no eletrodo inferior [ver Fig. 9(a)]. As partículas ficam presas acima do sulco da barreira, equilibradas pelas forças devido ao campo elétrico e a gravidade. A barreira constitui um confinamento para as partículas anisotrópicas no plano horizontal. As partículas são iluminadas por um diodo laser e a luz que se dispersa é gravada por uma câmera de vídeo com uma taxa de 50 fps, com uma resolução na ordem de megapixel. O aglomerado de poeira é preso ao poço de potencial fornecida pela barreira sobre o eletrodo. A barreira distorce as linhas equipotenciais eletrostáticas na bainha de plasma acima do eletrodo e, portanto, constitui um confinamento anisotrópico, desde que o tamanho da barreira na direção y seja muito maior do que na direção x , [ver Fig. 9(b)].

1.5 Filtros Moleculares

Um filtro molecular é um material que contém minúsculos poros de dimensões moleculares, de tamanho preciso e uniforme que podem ser utilizados como absorventes para gases e líquidos. Moléculas pequenas o suficiente para passar através dos poros são absorvidas, enquanto moléculas maiores não são. Por exemplo, uma molécula de água pode

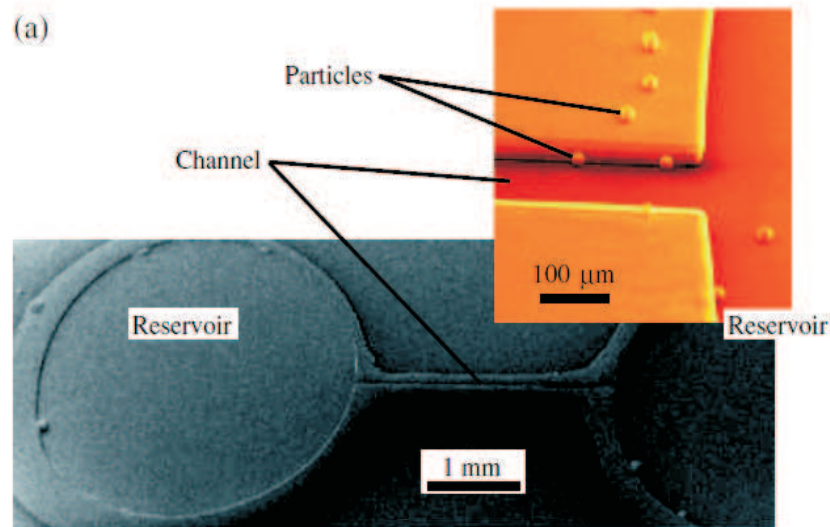


Figura 8: Imagens obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura em um canal estreito. A figura mostra uma visão geral do canal e uma ampliação na região de entrada do canal. Podemos observar algumas partículas tanto dentro como fora do canal.

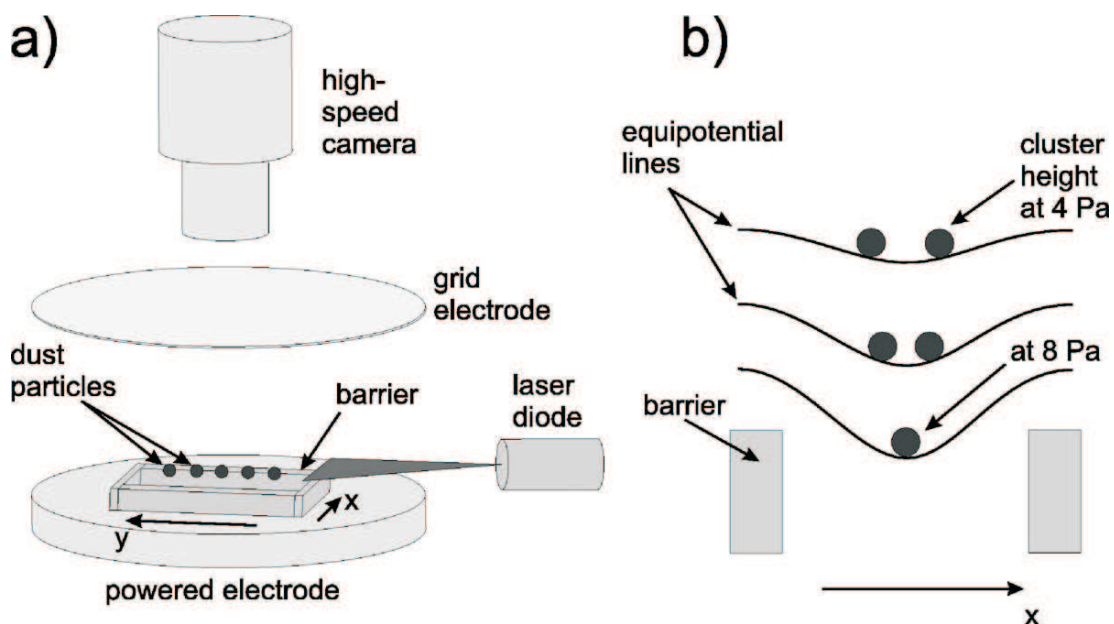


Figura 9: (a) Esquema do aparato experimental. (b) Seção transversal através das barreiras: ilustração das linhas equipotenciais e a altura do aglomerado sobre as barreiras de confinamento.

ser pequena o suficiente para passar através dos poros, enquanto moléculas maiores não são, assim a água é forçada a entrar nos poros que funcionam como uma armadilha para a entrada das moléculas de água, as quais ficam retidas dentro deles. Filtros ou peneiras moleculares são frequentemente utilizados na indústria do petróleo, especialmente para a

purificação de correntes de gás e na indústria química para separar compostos de reação e secagem de materiais.

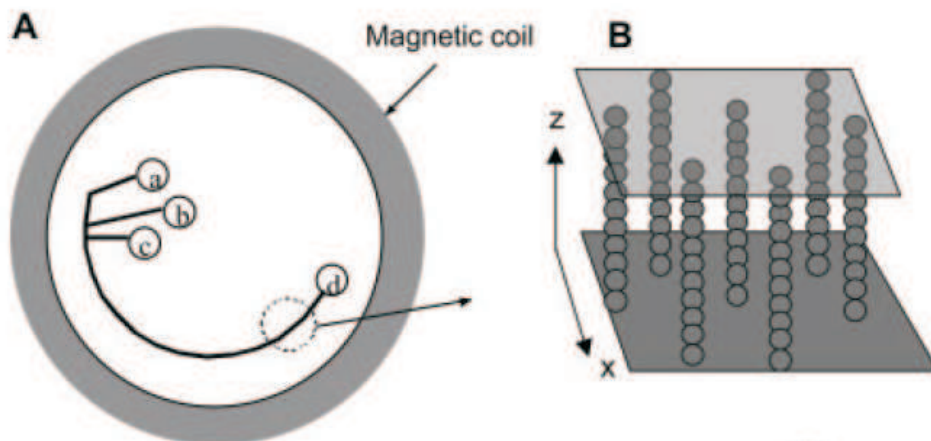


Figura 10: Quando um campo magnético gerado por uma bobina é aplicado a uma suspensão de partículas superparamagnéticas, confinadas num microcanal, estas se alinham com o campo e formam estruturas finas na forma de colunas separadas.

P.S.Doyle [37], em um recente trabalho, observou que quando aplica-se um campo magnético perpendicular a uma suspensão coloidal de partículas superparamagnéticas³ confinadas em uma fenda fina, as partículas se auto-organizam em um conjunto quasi-regular de colunas [veja Fig. 10] Esse conjunto passa a ser uma suspensão líquida após a remoção do campo magnético. O objetivo deste experimento era separar moléculas de DNA em um microcanal. A mobilidade de partículas ao longo destes microcanais também foi estudada em função da intensidade do campo.

1.6 Arranjo de partículas em um canal *quasi-unidimensional*

Em um trabalho anterior [38], as configurações ordenadas de um sistema composto por partículas interagentes por meio de um potencial do tipo Yukawa e confinadas por

³Partículas superparamagnéticas apresentam magnetização apenas na presença de um campo magnético externo. Quando retirado o campo magnético externo, a partícula não permanece magnetizada. Esse efeito é observado efetivamente em nanopartículas. A propriedade de superparamagnetismo está diretamente ligada ao tamanho das nanopartículas magnéticas. Somente partículas com diâmetro menor que 30 nm são superparamagnéticas. Quanto mais próxima da forma esférica e maior uniformidade entre as formas, maior será a eficiência das nanopartículas com maior aplicabilidade, seja como ferrofluido, como separador de células ou removedor de poluentes. Sendo assim, o controle do tamanho das nanopartículas durante a síntese é extremamente importante para aplicações tecnológicas. Partículas finas superparamagnéticas podem ser encontradas em diversos sistemas artificiais, tais como sólidos granulares, compostos metal-isolante, compostos híbridos, ferrofluidos congelados, e até mesmo muitos sistemas biológicos e geológicos

um potencial *quasi*-unidimensional (Q1D) foram estudadas. Um rico diagrama de fases foi obtido em função da densidade de partículas e do parâmetro de blindagem (κ) do potencial de Yukawa que, dependendo de seu valor, modifica o alcance de interação entre as partículas. A competição entre o confinamento lateral e o potencial de Coulomb blindado resultou em diferentes fases, onde as partículas ficam ordenadas na forma de cadeias. A fase mais bem estudada foram as configurações de uma e duas cadeias, onde a transição entre elas ocorria através de uma transição do tipo zig-zag, a qual é uma transição contínua já encontrada teoricamente, para sistemas mono-[39] e bi-dispersos [40, 41], e experimentalmente [42, 43], com uma lei de potência apresentando dependência com a largura [44, 39]. Nos próximos capítulos iremos investigar como o diagrama de fases será modificado quando um potencial periódico 1D está presente. Por exemplo, como a transição zig-zag poderá ser modificada na presença deste potencial periódico (Capítulo 3). Além disso iremos investigar a difusão de partículas neste canal Q1D e como a intensidade do potencial periódico influencia na difusão dessas partículas (Capítulo 4).

1.7 Estrutura do Trabalho

No Capítulo 2 são apresentados os conceitos básicos relacionados aos métodos numéricos de simulação utilizados para analisar os sistemas envolvidos neste trabalho, método de Dinâmica Molecular, teoria do movimento browniano e as equações de Langevin. Introduzimos aqui a aproximação harmônica usada para o cálculo dos modos normais de vibração, bem como todos os passos para a construção da matriz de autovetores, responsável pela determinação das frequências, a partir da Hamiltoniana do sistema. No fim são apresentados alguns modelos teóricos usados na descrição de sistemas 2D de partículas confinadas.

No Capítulo 3 serão apresentados os resultados de uma investigação teórica acerca das propriedades estruturais e dinâmicas de um sistema composto por partículas interagentes em um canal *quasi*-unidimensional, onde as partículas que o constituem interagem por meio de um potencial blindado do tipo Yukawa, estando confinadas na direção y por um potencial parabólico e na direção x por um potencial periódico.

No Capítulo 4 serão apresentados os resultados de uma investigação teórica acerca da difusão de um sistema composto por partículas que fluem em um canal *quasi*-unidimensional, no qual existe um substrato periódico ao longo da direção x , as partículas aqui estão submetidas a um potencial do tipo Yukawa e estão confinadas por um potencial parabólico

na direção y .

No Capítulo 5 serão apresentados os comentários, conclusões e perspectivas de futuros trabalhos.

2 *Fundamentação teórica, modelos e métodos Numéricos*

Neste capítulo, inicialmente apresenta-se uma descrição de modelos de sistemas teóricos com dimensionalidade reduzida utilizados na descrição de sistemas mesoscópicos. Descreve-se também o método de simulação computacional utilizado nesta tese, além disso apresenta-se o cálculo analítico dos modos normais.

2.1 Modelos de sistemas teóricos

Nesta seção apresentam-se as principais características de modelos de sistemas teóricos utilizados na simulação de sistema mesoscópicos bidimensionais (2D). Como exemplo de tais sistemas têm-se os colóides e o plasma complexo. Estes sistemas são de grande interesse científico, pois permitem analisar de forma mais profunda as propriedades físicas da matéria condensada e além disso apresentam uma crescente aplicabilidade tecnológica. As escalas de tempo e espaço destes sistemas são adequadas para o uso de vídeo microscopia, portanto é possível fazer análises da estrutura e dinâmica do sistema em tempo real.

Nos modelos estudados nesta tese considera-se o regime $\Gamma > 100$, ou seja, o regime em que a interação entre os elementos do sistema é bem maior que a energia cinética destes constituintes. Por simplicidade, admite-se que a temperatura é bem pequena ou nula. Dessa forma, a energia do sistema pode ser descrita, de modo geral pela soma de dois termos: o potencial de confinamento (V_c) e o potencial de interação entre as partículas (V_i). Isto é,

$$H = V_c + V_i. \quad (2.1)$$

Como exemplo de potenciais de confinamento podemos citar primeiramente o potencial de confinamento parabólico, que pode ser tanto em duas dimensões espaciais, assim

como em apenas uma dimensão, com a utilização deste potencial pode-se limita-se o movimento das partículas em qualquer direção, além disso ele é matematicamente mais simples para se fazer simulações numéricas (Figura 11(b)), em geral sua forma é:

$$V_c = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \omega_0^2 r_i^2 \quad (2.2)$$

onde m_i é a massa de cada partícula, ω_0 é a intensidade do confinamento e $r_i = |\vec{r}_i|$ é a distância de cada partícula ao centro do potencial de confinamento. Especialmente em sistemas carregados, o potencial de confinamento parabólico representa um “plano de fundo” (em inglês *background*) uniforme de cargas opostas, necessárias para estabilizar o sistema como um todo.

Pode-se citar ainda um tipo de potencial de confinamento denominado “parede dura” [13, 48, 5], o qual é zero no interior do espaço delimitado por ele e é infinito sobre as paredes.

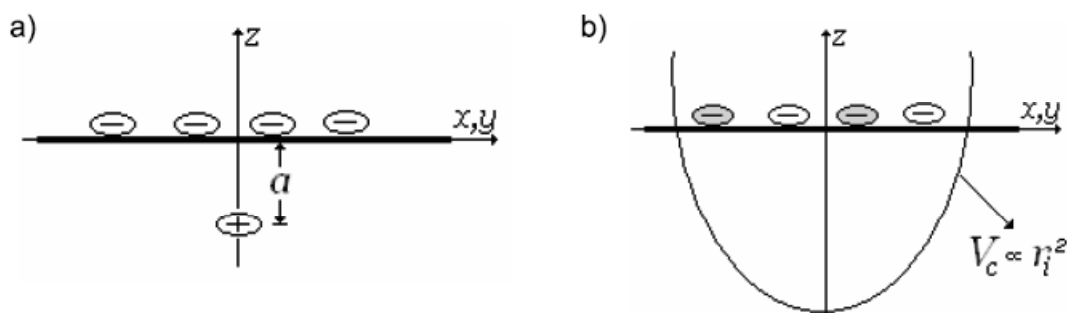


Figura 11: Sistema de partículas confinadas através de um potencial (a) parabólico e (b) parede dura

No caso de sistemas coloidais, um potencial bastante útil na modelagem da interação entre os colóides é o chamado potencial de Yukawa (ou potencial de Debye-Hückel), dado por $\left(\frac{e^{-\kappa r_{ij}}}{r_{ij}}\right)$ [49], onde κ é o parâmetro de blindagem de interação entre as cargas e r_{ij} a distância entre as cargas i e j . O potencial de Yukawa é interessante porque o alcance da interação entre os colóides pode ser alterado, por exemplo, de acordo com a concentração de sal na solução coloidal. Este fato é representado pelo parâmetro κ no potencial de Yukawa.

No caso de sistemas unidimensionais ou, mais especificamente, *quasi*-unidimensionais, o potencial de confinamento também pode ser do tipo parede dura ou ainda, parabólico, este último estudado por Piacente *et al.* [38]. Nesse caso, o potencial de confinamento é

apenas em uma direção espacial (por exemplo a direção y), ou seja:

$$V_c = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \omega_0^2 y_i^2 \quad (2.3)$$

No modelo descrito por Piacente *et al.* [38], as partículas interagem através de um potencial de Yukawa. Os autores realizaram um estudo sistemático, analisando a estrutura, modos normais e o fenômeno da fusão. Quanto à estrutura, observaram que as partículas cristalizavam-se em cadeias, e o número destas dependia da densidade linear de cargas do sistema e do parâmetro κ (Figura 12(a)). Além disso o sistema exibia um rico diagrama de fases a temperatura zero (Figura 12(b)), com transições de fases contínuas (segunda ordem) e de primeira ordem. A temperatura de fusão em função da densidade foi também obtida para diferentes parâmetros de blindagem, e ficou evidente que a fusão começava primeiramente na direção não-confinada. Para temperaturas ainda maiores o sistema fundia-se ao longo da direção do confinamento parabólico. Um sistema *quasi*-unidimensional, no qual observa-se esse tipo de estrutura foi recentemente estudado experimentalmente por Liu *et al.* em plasmas complexos [67], assim como por meio de cálculos analíticos e numéricos, onde os autores apresentaram um estudo interessante e sistemático das propriedades estruturais, dinâmicas e térmicas em função da densidade do sistema [68].

Sistemas de cargas confinadas além de serem estudadas teoricamente são também analisadas experimentalmente, conforme mostrado em alguns trabalhos recentes [50, ?, ?]. Vale salientar que muitas propriedades estruturais e dinâmicas são perfeitamente descritas pelos modelos citados nesta seção.

De acordo com a literatura, muitas propriedades de sistemas bidimensionais necessitam de mais informações e entendimento. Uma das propostas do presente trabalho é contribuir nesse sentido, gerando informações e explicações através de modelos simples que descrevem características de sistemas reais.

2.2 Simulação Computacional

2.2.1 Breve Histórico

Durante a Segunda Guerra Mundial, muitas ferramentas computacionais foram desenvolvidos, dentre elas as simulações computacionais começaram a se desenvolver. Estas

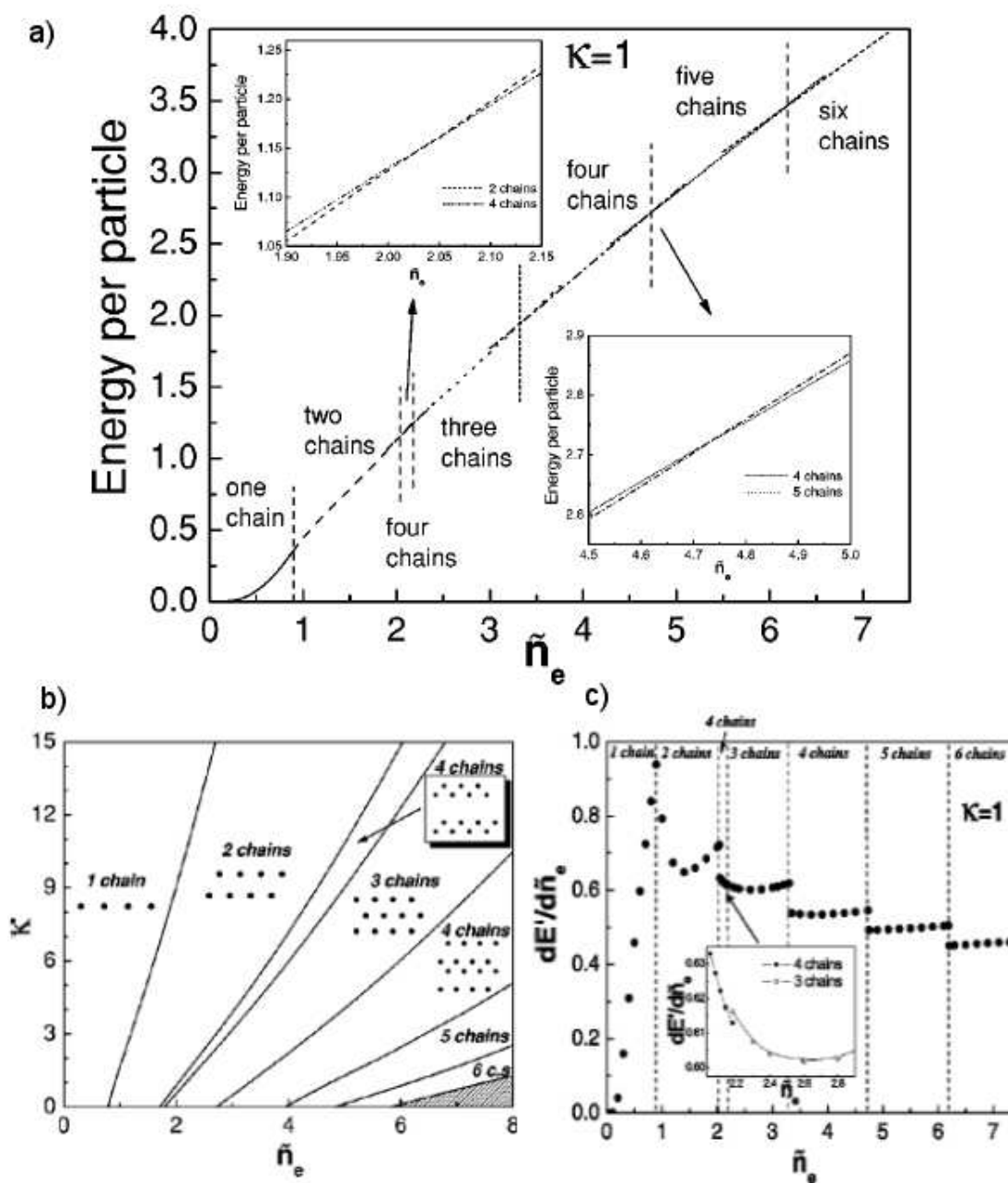


Figura 12: (a) Energia por partícula como função da densidade para $\kappa = 1$. (b) Diagrama estrutural de fase para temperatura zero. (c) Derivada da energia em relação a densidade para $\kappa = 1$. Somente a transição de uma para duas cadeias é contínua (segunda ordem), todas as outras transições são de primeira ordem. Figuras retiradas da referência [38].

ferramentas foram utilizadas para cálculos relacionados a leitura de mensagens criptografadas e ao desenvolvimento da bomba atômica . Após a guerra, os computadores ficaram disponíveis parcialmente a comunidade civil, foi assim que em 1946 terminaram a fabricação do computador ENIAC (Electronic Numerical Integrator and Computer) na Universidade da Pensilvânia nos Estados Unidos e que em 1952 fica operacional o

computador MANIAC (Mathematical Analyzer, Numerical Integrator And Computer) construído em Los Alamos tendo Nicholas Constantine Metropolis como diretor do projeto.

No ano de 1953 é publicado o famoso artigo de Metropolis, dos Rosenbluth e dos Teller: "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines", que foi o primeiro passo para estudos de matéria condensada usando-se simulação computacional. Este artigo utiliza uma versão modificada do algoritmo de Metropolis e Ulam [52], já em 1949 designado de Monte Carlo. Este método tipicamente envolve a geração de observações de alguma distribuição de probabilidades e o uso da amostra obtida para aproximar a função de interesse. Assim, o método permite calcular médias de quantidades físicas uma vez que estabelece uma estatística bastante eficiente, mas limita-se a propriedades estáticas.

Após o início das pesquisas referentes à difração de raios-X¹ e da constituição atômica da matéria, uma teoria de materiais começou a ser desenvolvida com base nas interações entre seus constituintes. Modelos teóricos bastante simplificados foram suficientes para explicar grande parte das propriedades elétricas e térmicas de materiais mesmo antes do advento da Mecânica Quântica. Porém, em alguns materiais de atual interesse, as interações atômicas são bastante complicadas exigindo modelos mais sofisticados e novas técnicas de simulações que requerem computação de alto desempenho.

Um método diferente, denominado Dinâmica Molecular (DM), consiste em determinar as trajetórias de pontos representativos do espaço de fase através da solução numérica das equações do movimento de Newton. Rahman [53] foi o primeiro a investigar sistemas descritos por potenciais contínuos simulando o argônio líquido. Foi surpreendente observar que um sistema de 864 partículas, com condições periódicas de contorno², poderia reproduzir satisfatoriamente as propriedades termodinâmicas de sistemas reais.

As primeiras simulações de DM foram realizadas por Alder e Wainwright [?] com o propósito de estudar o conhecido paradoxo da reversibilidade: um sistema clássico de muitas partículas é governado pelas equações temporais reversíveis enquanto a descrição macroscópica (termodinâmica) do mesmo sistema está baseada por leis irreversíveis. Eles mostraram que a distribuição de velocidades do sistema de 100 esferas impenetráveis

¹Entre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada, pois na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. A radiação X é uma espécie de radiações eletromagnética, obtida a partir da emissão de elétrons de um dispositivo que os acelera por uma diferença de potencial. O primeiro físico a usar os cristais como rede de difração para o raio-x, foi Max Von Laue, prêmio nobel de 1914.

²Faremos um breve comentário nas próximas páginas

convergia rapidamente ao equilíbrio.

2.3 Dinâmica Molecular

A simulação por meio de dinâmica molecular é baseada na solução das equações de movimento de átomos, que são muitas vezes considerados como partículas puntiformes que interagem com as, outras do sistema ou amostra e, possivelmente, com campos externos aplicados. Através da evolução do sistema físico, o cálculo das propriedades estáticas e dinâmicas desse sistema é permitido [54].

Basicamente, a forma mais simples do método de Dinâmica Molecular envolve a segunda Lei de Newton. Porém, em alguns casos, os sistemas são estudados por outros métodos como equações de Lagrange e Hamilton. Por exemplo, moléculas que possuem graus de liberdade internos e sujeitas à forças estruturais são estudadas através do método de Lagrange com o objetivo de incorporar os efeitos geométricos do sistema nas equações de movimento [55].

O método da dinâmica molecular envolve algumas escolhas como as condições iniciais de simulação, os potenciais de interação entre as partículas, o ensemble e o algoritmo de integração numérica das equações do movimento. Em seguida deve-se fazer com que o sistema atinja o equilíbrio deixando-o evoluir durante um certo número de passos de tempo de forma a obter médias temporais de várias propriedades estáticas, dinâmicas e termodinâmicas tais como a energia potencial, pressão, volume, funções de distribuição radial, coeficientes de difusão, capacidades caloríficas, etc.

2.3.1 Relação com a Mecânica Estatística

Embora a simulação computacional permita o estudo de várias propriedades de sistema de muitos corpos, deve-se ressaltar que nem sempre tais propriedades podem ser obtidas através de uma simulação e, ainda, algumas propriedades obtidas na simulação nem sempre correspondem às propriedades medidas experimentalmente. Por exemplo, durante uma simulação com dinâmica molecular, obtém-se diretamente as posições e as velocidades de todas as moléculas presentes no sistema. Porém não pode-se comparar esse tipo de informação com dados experimentais, pois nenhum experimento real fornece esses dados. Na realidade, um experimento mede uma propriedade através de uma média sobre muitas partículas. Nesse contexto é que “entra” a Mecânica Estatística, a qual faz a ligação entre os resultados brutos da simulação e as grandezas experimentais [56]. De

modo geral pode-se afirmar que a Mecânica Estatística faz a ligação entre a descrição microscópica do sistema, através das posições e velocidades das partículas e as propriedades macroscópicas como o volume e a temperatura.

Durante uma simulação, alguns parâmetros macroscópicos podem ser mantidos constantes em conjuntos como Npt (isobárico), NVT (canônico), NVE (microcanônico) e μ VT (grand-canônico), onde N é o número de partículas do sistema, p é a pressão, V é o volume, T é a temperatura, μ é o potencial químico da substância e E é a energia total do sistema. Cada um desses conjuntos de parâmetros caracterizam ensembles diferentes e definem uma equação de estado para o sistema, de modo a permitir que diferentes funções termodinâmicas possam ser mais convenientemente calculadas em um ou outro ensemble. Um ensemble é um conjunto de pontos de um sistema de interesse que diferem entre si nas atribuições das coordenadas e do momento das partículas. Desse modo, cada conjunto ocupa uma região do espaço de fases.

Para o *ensemble canônico*, no qual o número de partículas (N) é fixo e o sistema está em banho térmico, o equilíbrio médio de alguma quantidade G é expresso em termos de integrais sobre o espaço de fase envolvendo a energia potencial $U(\vec{r}_N)$:

$$\langle G \rangle = \frac{\int G(\vec{r}_N) e^{-\beta U(\vec{r}_N)} d}{\int e^{-\beta U(\vec{r}_N)} d} \quad (2.4)$$

onde, \vec{r}_N denota o conjunto das coordenadas, $\beta = \frac{1}{k_b T}$, e k_b é a constante de Boltzmann. Essa média corresponde a uma série de medidas sobre um conjunto de ensembles independentes.

A veracidade dessas médias é confirmada pelo *Teorema da Ergodicidade* [55], o qual afirma que se após um tempo suficientemente grande cada réplica do sistema tiver passado por todas as regiões do espaço de fases onde a densidade de probabilidade não é nula), a média temporal, da qual as funções termodinâmicas são definidas, pode ser substituída por médias sobre ensembles. O método da dinâmica molecular é baseado nesse teorema, de tal modo que produz médias na forma:

$$\langle G \rangle = \frac{1}{M} \sum_{\mu=1}^m G_{\mu}(\vec{r}_N) \quad (2.5)$$

sobre uma série de medidas M calculadas conforme o sistema evolui.

O ambiente de equilíbrio “padrão” de um sistema simulado por Dinâmica Molecular é

o *ensemble* microcanônico da mecânica estatística, onde o sistema percorre o espaço de fase numa trajetória caracterizada por um valor constante de energia (não há troca de calor entre o sistema e o exterior), e além disso o número de partículas é fixo. A simulação do sistema noutros *ensembles*, requer modificações na equações de movimento, além de não considerar a energia do mesmo constante.

2.3.2 Condições Iniciais das Simulações

Uma simulação por dinâmica molecular somente será útil, se ela for capaz de representar uma amostragem do espaço de fase total do sistema. Uma consequência desse fato, é que os resultados de uma simulação, de duração adequada, são insensíveis ao estado inicial, de modo que qualquer configuração inicial conveniente é permitido. [55].

As velocidades iniciais podem ser estabelecidas de diversas maneiras, por exemplo, pode-se usar uma distribuição de Boltzmann, onde a energia cinética do sistema é determinada pela temperatura especificada, e o momento total (normalmente nulo) é controlado através da atribuição das velocidades iniciais das partículas. Elas devem ser ajustadas para garantir que o centro de massa do sistema permaneça em repouso

O próximo passo é definir a configuração inicial do sistema, que deve convergir o mais rapidamente possível para as estruturas e velocidades características de um líquido. A configuração inicial poderia ser construída a partir da distribuição aleatória das partículas na célula (ou caixa) de simulação. Isto, entretanto, poderia resultar em sobreposição das moléculas, e, conseqüentemente, em forças de interação intermoleculares muito grandes, o que poderia dificultar a solução das equações de movimento. As posições iniciais das partículas na caixa de simulação normalmente são organizadas de acordo com a disposição que as partículas ocupam em redes cristalinas. É muito conveniente adotar uma rede cúbica de face centrada (FCC), embora qualquer tipo de rede pudesse ser usada.

2.3.3 Mecânica Clássica e Algoritmos de Integração

Para que o sistema em estudo seja bem representado classicamente é necessário que ele se encontre em configurações nas quais os efeitos quânticos possam ser desprezados, ou seja, configurações nas quais as energias e as massas consideradas são muito menores que as existentes em efeitos nos quais as energias são transferidas em quantidades discretas e não contínuas. Por exemplo, sistemas atômicos podem ser tratados como clássicos

somente se o comprimento de onda de de Broglie, definido por:

$$\Lambda = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_bT} \quad (2.6)$$

for muito menor que a distância média entre as partículas, onde m é a massa do átomo. Deste modo as partículas apresentam um comportamento clássico, com posição e momento bem definidos, e sendo conseqüentemente distinguíveis. Para os sistemas moleculares é necessário também que a energia considerada seja muito menor que a energia específica das vibrações intermoleculares, isto é, que KT seja muito menor que $h\nu$ (onde h é a constante de Planck e ν a frequência de vibração harmônica). Desse modo, movimento com alta frequência não são adequadamente descritos por equações de movimento clássicas e requerem a inclusão de um formalismo quântico ao modelo [57].

Estabelecidas as condições iniciais, o passo seguinte é determinar as posições e velocidades nas etapas subseqüentes. Isso pode ser feito através da resolução das equações diferenciais de movimento que governam o sistema em condições estabelecidas pelo potencial de interação definido no modelo.

O estado microscópico de um sistema pode ser caracterizado em termos das posições e momentos das partículas que o constituem. Dessa forma, se o sistema estiver isolado, a Hamiltoniana H de um sistema clássico pode ser escrita como a soma das energias cinética e potencial, de tal maneira que:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1} \frac{p_i^2}{m_i} + \sum_{i<j} U(r_{ij}) \quad (2.7)$$

onde r_{ij} é a distância entre as partículas i e j , p_i e m_i são o momento linear e a massa da partícula i , respectivamente.

Para nosso caso basta lembrar que para forças conservativas, a força líquida resultante sobre a partícula i devido a partícula j (\vec{f}_{ij}), é igual ao gradiente negativo da energia potencial em relação à posição desta partícula, ou seja:

$$\vec{f}_{ij} = -\nabla U(r_{ij}) = -\frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.8)$$

Aqui $U(r_{ij})$ é a energia potencial do sistema em função das posições das N partículas. O cálculo das forças está entre as principais rotinas empregadas no decorrer de uma simulação de Dinâmica Molecular.

A equação de movimento para cada partícula i segue da segunda Lei de Newton

$$m_i \left(\frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} \right) = \vec{F}_i = \sum_{j=1}^N \vec{f}_{ij}, \quad (2.9)$$

onde a soma é sobre todas as N partículas, excluindo a própria partícula i e f_{ij} é a força que a partícula j exerce na partícula i . Da terceira Lei de Newton tem-se que ($f_{ij} = -f_{ji}$), cada par de partícula precisa ser calculado somente uma vez. onde, \vec{r}_i (ou \vec{v}_i) e $\ddot{\vec{r}}_i$ são a velocidade e a aceleração do átomo i , enquanto \vec{F}_i é a força sobre i .

A Dinâmica Molecular consiste portanto na resolução numérica das equações (2.9) e na integração da mesma passo-a-passo no tempo, de maneira eficiente e precisa. Como resultado obtém-se energias e trajetórias para todas as partículas (ou átomos) e para o sistema como um todo, a partir das quais diversas propriedades podem ser calculadas. O tempo deixa de ser contínuo e passa a ser discretizado em passos menores, de modo a otimizar nossa simulação.

Um esquema computacionalmente eficiente é chamado algoritmo de Verlet. Sabendo-se as forças entre todas as partículas do sistema, as equações de movimento podem ser calculadas através da expansão de Taylor das coordenadas de uma partícula em relação ao tempo t , vejamos para $x(t)$ ³, ou seja:

$$x(t+h) = x(t) + h\dot{x}(t) + h^2\ddot{x}(t) + O(h^3) \quad (2.10)$$

onde t é usualmente o instante de tempo, e $h \equiv \Delta t$. Aqui $\dot{x}(t)$ é a componente x da velocidade e $\ddot{x}(t)$ é a aceleração. Do mesmo modo, considerando-se um intervalo de tempo $h \equiv \Delta t$ anterior a t , temos:

$$x(t-h) = x(t) - h\dot{x}(t) + h^2\ddot{x}(t) - O(h^3) \quad (2.11)$$

Somando-se as Equações (2.10) e (2.11), e isolando-se o termo $x(t+h)$ temos:

$$x(t+h) = 2x(t) - x(t-h) + h^2\ddot{x}(t) + O(h^4) \quad (2.12)$$

Observa-se agora que a nova posição tem um erro da ordem de h^4 , pois os termos de ordem 3 anulam-se. A partir do conhecimento da trajetória pode-se derivar a velocidade.

³O mesmo procedimento é válido para as outras componentes y e z

Subtraindo as Equações (2.10 e 2.11), e isolando-se o termo $\dot{x}(t)$ tem-se:

$$\dot{x}(t) = \frac{x(t+h) - x(t-h)}{2h} + O(h^2) \quad (2.13)$$

Esse mesmo procedimento foi proposto inicialmente por Verlet [58]. Nota-se nesse método que a velocidade não determina a posição e sim o oposto e que a expressão para a velocidade apresenta um erro na ordem Δt^2 . Vale salientar que este algoritmo é de difícil aplicação a sistemas com temperatura constante, pressão constante ou cálculos de dinâmica molecular fora do equilíbrio, além de ser o processo que mais consome tempo computacional na Dinâmica Molecular.

Um outro método de integração bastante utilizado, é o chamado *leap-frog*, na realidade este é uma modificação do algoritmo básico de Verlet, aqui as velocidades são calculadas primeiramente no tempo $t + \Delta t/2$, e então usadas para calcular as posições no tempo $t + \Delta t$, assim:

$$\dot{x}(t + h/2) = \dot{x}(t - h/2) + h\ddot{x}(t) \quad (2.14)$$

$$x(t + h) = x(t) + h\dot{x}(t + h/2) \quad (2.15)$$

O nome *leap-frog* vem do fato de que os cálculos da velocidade e da posição são obtidos de maneira alternada e sucessivamente a intervalos de meio passo no intervalo de tempo. Obtêm-se todas as posições atômicas em todos os tempos e todas as velocidades atômicas nos instantes de tempo intermediários. Se quisermos a velocidade no momento em que as coordenadas são calculadas, então pode-se utilizar:

$$\dot{x}(t) = \dot{x}(t - h/2) + \frac{h}{2}\ddot{x}(t) \quad (2.16)$$

Os erros locais introduzidos em cada passo de tempo (timestep), devido ao truncamento feito nas séries infinitas de h , são da ordem de h^4 para as coordenadas e de ordem h^2 para as velocidades. Talvez uma das maiores vantagens deste método está no fato das posições dependerem das velocidades, o que torna possível acoplar o sistema a um banho térmico (ensemble canônico) por meio das correções nas velocidades. Como a energia potencial é função das posições e a variação destas depende das velocidades, controlar as velocidades significa controlar diretamente, além da energia cinética, também a energia potencial e conseqüentemente a energia total do sistema.

Outro método igualmente utilizado é o **predictor-corrector**. Aqui, cada passo é cal-

culado em seqüência primeiramente através de uma aproximação (predictor) e em seguida por um segundo conjunto de equações mais sofisticadas (corrector) até que a diferença entre os resultados obtidos nos sucessivos cálculos, seja inferior a um determinado erro que seja “razoável”.

Um conjunto simplificado de equações numéricas predictor-corrector, pode ser obtido utilizando diferentes aproximações para a definição da derivada, recorrendo entre outras, a diferenças progressivas, regressivas e centrais. Esta abordagem permite compreender facilmente os fundamentos do método, e obter ainda assim bons resultados.

Por exemplo o cálculo da aceleração por diferenças progressivas é obtido de:

$$\ddot{x}_{n+1} \simeq \frac{\dot{x}_{n+1} - \dot{x}_n}{\Delta t} \quad (2.17)$$

com

$$\dot{x}_{n+1} \simeq \frac{x_{n+1} - x_n}{\Delta t} \quad e \quad \dot{x}_n \simeq \frac{x_n - x_{n-1}}{\Delta t} \quad (2.18)$$

e portanto

$$\ddot{x}_{n+1} \simeq \frac{x_{n+1} - x_{n-1}}{\Delta t^2} \quad (2.19)$$

Partindo-se da equação 2.9, e aplicando as definições de derivadas de que foram vista anteriormente, tem-se para o passo predictor:

$$\tilde{x}_{n+1} = x_{n-1} + 2\dot{x}_n \Delta t \quad (2.20)$$

e

$$\tilde{\ddot{x}}_{n+1} = \frac{\tilde{x}_{n+1} - x_{n-1}}{\Delta t^2} \quad (2.21)$$

onde 2.21 foi obtido como anteriormente. Para o passo corrector têm-se:

$$\dot{x}_{n+1} = \dot{x}_n + \frac{1}{2}(\tilde{\ddot{x}}_{n+1} + \ddot{x}_n)\Delta t \quad (2.22)$$

e

$$x_{n+1} = x_n + \frac{1}{2}(\dot{x}_{n+1} + \dot{x}_n)\Delta t \quad (2.23)$$

Fazendo-se $\tilde{x}_{n+1} = x_{n+1}$ calcula-se novamente $\tilde{\ddot{x}}_{n+1}$ em seguida o passo corrector, sucessivamente até que os valores \tilde{x}_{n+1} e x_{n+1} obtidos em dois cálculos sucessivos sejam tão próximos quanto queiramos, ou seja:

$$\frac{|x_{n+1} - \tilde{x}_{n+1}|}{|x_{n+1}|} < \epsilon \quad (2.24)$$

Somente após ϵ ser bem pequeno é que se avança no tempo, repetindo novamente para o novo passo todo o procedimento e iniciando-o com as equações predictor.

Este método não é aplicável para os primeiros passos do cálculo, ao contrário de todos os outros até agora apresentados, já que para a primeira equação é necessário o valor de x_{n-1} , que para $n=0$ equivale a x_{-1} ! O problema pode ser resolvido iniciando o cálculo por qualquer outro método.

Um método predictor-corrector de 4ª ordem, foi obtido por Adams-Bashforth e por Adams-Moulton [55]. Aplicando-o ao caso da equação de Newton (2.9), o método é novamente descrito por um sistema de duas equações que são calculadas sucessivamente até que os valores obtidos para cada um dos passos seja o menor possível. Para o passo predictor temos:

$$\dot{x}_{n+1} = \dot{x}_n + \frac{1}{24}(55\ddot{x}_n - 59\ddot{x}_{n-1} + 37\ddot{x}_{n-2} - 9\ddot{x}_{n-3}) \quad (2.25)$$

e para o passo corrector:

$$\dot{x}_{n+1} = \dot{x}_n + \frac{1}{24}(9\ddot{x}_n + 19\ddot{x}_{n-1} - 5\ddot{x}_{n-2} - \ddot{x}_{n-3}) \quad (2.26)$$

Tratando-se de um método de 4ª ordem, é possível mostrar que o erro associado ao cálculo varia com Δt^5 .

2.3.4 Condições de contorno periódicas

Devido ao constante avanço no desenvolvimento de técnicas para Dinâmica Molecular, muitos trabalhos foram desenvolvidos tanto em sistemas finitos como infinitos. Sistemas finito e infinito apresentam propriedades diferentes como exemplo o efeito de superfície existente no primeiro. Nos primeiros trabalhos em sistemas infinitos, usava-se um grande número de partículas (N), para tentar uma aproximação do real, mas de fato, não se

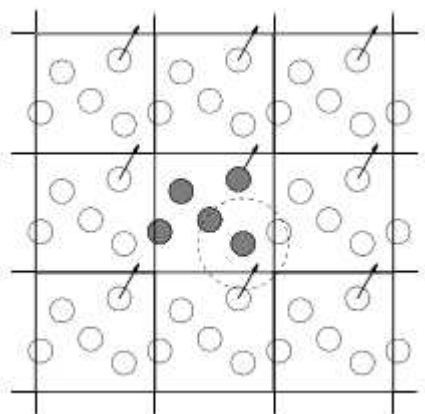


Figura 13: Conforme uma partícula move-se para fora por um lado da caixa de simulação, uma imagem dessa mesma partícula entra pelo lado oposto desta caixa. Nos cálculos de interação entre as partículas dentro do alcance do potencial, tanto as imagens como as partículas reais são consideradas.

sabia corretamente qual seria a quantidade necessária para que o efeito de superfície fosse desprezível. A utilização de um número grande de partículas é normalmente inviável, visto que o tempo gasto no cálculo das forças de interação do sistema, no computador é muito dispendioso.

Os sistemas macroscópicos normalmente manipulados em laboratório contêm um número de partículas da ordem do número de Avogrado ($N \sim 10^{23}$), enquanto que os sistemas simulados por computador contêm normalmente de 10^2 a 10^6 partículas. Num sistema pequeno, o número relativo de partículas na superfície do sistema é muito maior do que para um sistema macroscópico. Devido a esta grande diferença, quando se querem simular sistemas macroscópicos, é necessário ter cuidado de eliminar os efeitos devidos à superfície.

Para isso, utilizam-se condições de contorno periódicas, de tal modo que o sistema é replicado no espaço, formando uma rede infinita de cópias idênticas, não havendo paredes nem partículas na superfície. Nestas condições, não só as posições mas também os movimentos são replicados pelas imagens, ou seja qualquer partícula que atravessasse a fronteira de uma das cópias volta a entrar nesta mesma cópia pelo lado oposto com a mesma velocidade. Utilizando as condições de contorno periódicas, o sistema irá estar livre do efeito de superfície e irá representar um sistema macroscópico mais real.

Os eventuais efeitos devidos à introdução deste tipo de condições de fronteira, dependem do tamanho do sistema, do tipo de forças existentes entre as partículas além das propriedades que queremos calcular. Para garantir que os efeitos devido à periodicidade

do sistema sejam mínimos, deve-se ter em conta que o comprimento do menor lado da caixa de simulação deve ser maior que a distância a partir da qual as partículas do sistema deixam de possuir correlação espacial.

Condições de contorno periódicas devem ser tratadas tanto no processo de integração como no cálculo da interação entre as partículas. Em todos os passos de simulação as coordenadas das partículas devem ser examinadas a fim de colocar no interior da célula (caixa) àquelas que atravessarem a superfície do sistema.

Para descrever o método detalhadamente, considera-se uma caixa de simulação de comprimento L , com o centro dos eixos das coordenadas situado no centro da caixa, e várias caixas imagens distribuídas periodicamente em torno da caixa de simulação. Sendo r_i a posição da partícula i , haverá um conjunto de partículas imagens, com posições dadas por $r_i + nL$, onde n é um número inteiro. Logo, a energia potencial será dada por

$$U(r_i, \dots, r_N) = \sum_{i < j} u(r_{ij}) + \sum_n \sum_{i < j} u(|r_i - r_j + nL|). \quad (2.27)$$

Para evitar o cálculo do somatório infinito existente na Eq. (2.27) utiliza-se o conceito de imagem mínima, no qual uma partícula não pode interagir simultaneamente com outra partícula e a sua imagem. Através desta técnica, uma partícula irá interagir apenas com as partículas que estão a uma distância menor ou igual à $L/2$. O conceito de imagem mínima é possível somente quando o potencial é de curto alcance.⁴ O valor de L deverá ser escolhido de tal forma que as forças entre as partículas sejam desprezíveis para distâncias maiores que $L/2$, eliminando assim o efeito de tamanho finito.

2.4 Dinâmica molecular em outros ensembles

Na literatura percebe-se que já foram propostos diferentes métodos de dinâmica molecular [59, 60, 61, 62], que simulam sistemas em ensembles diferentes do microcanônico (NVE). Como exemplo podemos citar o ensemble canônico (NVT) e o ensemble isotérmico-isobárico (NpT).

Ao integrar-se as equações de Newton, a energia e o momento são conservados. Porém, mesmo ao perfazer-se a simulação no ensemble canônico, é desejável muitas vezes levar os sistema à temperatura ambiente e fixar nesse ponto a energia. Durante o período em

⁴Considera-se que as interações são de curto alcance quando o decaimento com a distância entre as partículas é maior do que r^{-d} , onde d é a dimensionalidade do sistema.

que o sistema vai se equilibrando, faz-se escalonamentos nas velocidades das partículas, com o objetivo de atingir uma temperatura média próxima da desejada. Entretanto, esse método é bastante rudimentar e outras técnicas já foram desenvolvidas. Na próxima seção faz-se um breve comentário acerca do método estocástico.

2.4.1 Método Estocástico

Apesar de a descrição do contato com um reservatório de calor ser muito complicada a nível microscópico, numa escala macroscópica o movimento térmico de uma partícula parece ser devida a uma força aleatória e, deste modo, o tratamento estocástico da dinâmica das partículas parece ser adequado. Neste método aplicam-se as idéias de técnicas de natureza estocástica tais como o Monte Carlo e a dinâmica Browniana.

Nas equações de movimento de Newton, existe a conservação da energia mecânica. Quando o sistema de partículas não troca energia com o ambiente, elas descrevem corretamente sua evolução. Entretanto quando o sistema pode trocar energia com o ambiente ou quando existem diferentes graus de liberdade, as equações do movimento devem ser modificadas com o intuito de fazer uma dinâmica mais correta. No caso em que a evolução do sistema é representada por uma distribuição canônica de probabilidade, o que significa que o sistema está em equilíbrio térmico com um reservatório, o movimento das partículas é descrito corretamente pelas **equações de Langevin**.

A equação de Langevin é uma equação diferencial estocástica ⁵ em que dois termos de força são adicionados à equação de Newton (segunda lei), a fim de aproximar os efeitos dos graus de liberdade desprezados: um termo representa uma força de fricção, proporcional à velocidade, e outro uma força aleatória. A fricção remove a energia cinética do sistema, enquanto a força aleatória adiciona energia cinética ao sistema. Para gerar um ensemble canônico, a fricção e a força aleatória têm que obedecer o teorema da flutuação-dissipação.

Em geral um sistema de Langevin surge de um sistema clássico pela remoção de graus de liberdade. Os graus de liberdade que são removidos exercem forças conservadoras e de fricção no sistema resultante. Assume-se que todas as forças restantes adicionam uma força aleatória. Um exemplo típico é uma partícula coloidal em um solvente. Quando somente os graus de liberdade da partícula coloidal são considerados, o sistema pode ser representado pela dinâmica de Langevin. As forças de fricção e aleatórias são causadas pelas colisões das moléculas solventes com a partícula coloidal.

⁵São equações diferenciais que possuem termo de ruído

2.5 Propriedades estruturais e térmicas

2.5.1 Temperatura

As propriedades termodinâmicas básicas de um sistema modelado podem ser calculadas como médias em qualquer ensemble conveniente. Sendo o sistema composto apenas por forças conservativas, a energia total do sistema, soma da energia cinética com a potencial, deverá ser conservada durante toda a simulação. A energia cinética instantânea de uma partícula é dada por:

$$k(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1} m_i v_i(t)^2 \quad (2.28)$$

O **cálculo da temperatura** está diretamente relacionado a energia cinética, como é sabido através do teorema generalizado da equipartição da energia [57], portanto a temperatura instantânea pode ser calculada como:

$$T(t) = \frac{1}{Nk_b} \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2(t)}{d}, \quad (2.29)$$

onde N é o número de partículas, k_b é a constante de Boltzmann e d é o número de graus de liberdades das partículas no sistema.

2.6 Dinâmica Molecular de Langevin (DML)

O método de dinâmica molecular se aplica a sistemas onde não há troca de calor entre as partículas do sistema e o ambiente, ou seja, o *ensemble* microcanônico (NVE) é o escolhido para as simulações nesse caso. Quando o sistema pode trocar calor com o ambiente ou diferentes graus de liberdade são adicionados, as equações de movimento devem ser modificadas de maneira a reproduzir a verdadeira dinâmica do sistema. Nesse caso, a equação de movimento de Newton para a i -ésima partícula de massa m_i é substituída pela equação de Langevin:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\gamma \frac{d\vec{r}_i}{dt} + \sum_{j=1}^N \vec{F}_{int} + \vec{F}_i^{ext} + \vec{F}_T^i(t), \quad (2.30)$$

onde γ é o coeficiente de viscosidade do meio (relacionado à dissipação de energia no sistema), \vec{F}_{int} é a força de interação entre pares de partículas, \vec{F}_i^{ext} é uma força externa atuando sobre o sistema (e.g. confinamento) e $\vec{F}_T^i(t)$ é uma força estocástica que depende da temperatura absoluta T do sistema, representando o acomplamento do sistema a um

banho térmico. A equação de Langevin é uma equação diferencial estocástica onde o termo de viscosidade proporcional à velocidade $-\gamma(d\vec{r}_i/dt)$ remove energia cinética do sistema, enquanto a força estocástica $\vec{F}_T^i(t)$ fornece energia cinética ao sistema. Para garantir que o sistema atinja uma situação de equilíbrio no *ensemble* canônico, deve existir uma relação entre a dissipação de energia no sistema (γ) e o acomplamento com o banho térmico (T), chamada de relação de flutuação–dissipação. O termo estocástico $\vec{F}_T^i(t)$ é conhecido como processo de Wiener, e deve obedecer às seguintes propriedades⁶:

$$\langle \vec{F}_T^i(t) \rangle = 0, \quad (2.31)$$

$$\langle F_{T(l)}^i(t) F_{T(m)}^j(t') \rangle = 2\gamma k_B T \delta_{ij} \delta_{lm} \delta(t - t'), \quad (2.32)$$

onde (l, m) representam coordenadas (e.g. x, y), δ_{ij} é o delta de Kronecker e $\delta(t - t')$ é a distribuição delta de Dirac.

Dessa forma, o método de Dinâmica Molecular de Langevin (DML) tem como objetivo a integração numérica das equações (2.30) semelhante ao método de DM exposto nas seções anteriores. Em geral, os algoritmos de integração são os mesmos (Algoritmo de Verlet, *leapfrog*) com algumas modificações. Mais detalhes podem ser encontrados nas referências [64, 65], onde as equações de movimento são integradas numericamente utilizando um algoritmo *quasi*–simplético do tipo *leapfrog*.

2.7 Dinâmica Browniana (DB)

Uma aproximação do método de DML é conhecida como Dinâmica Browniana (DB). Essa técnica consiste em desprezar o termo inercial na equação de movimento (2.30), ou seja:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \approx 0. \quad (2.33)$$

Esse limite é válido apenas quando a partícula suspensa (chamada comumente de partícula browniana) se encontra em movimento num meio viscoso no qual o efeito do atrito γ é mais relevante do que a massa da partícula. Note que se o raio da partícula for suficientemente grande em relação às moléculas do fluido (cujos efeitos são adicionados implicitamente através da força estocástica $\vec{F}_T^i(t)$), então sua área superficial será maior. Consequentemente, o atrito viscoso terá um efeito mais relevante na dinâmica da partícula suspensa⁷.

⁶Se um processo obedece essas propriedades, em geral é chamado de “ruído branco”.

⁷É importante observar que, neste caso, estamos desprezando os efeitos hidrodinâmicos, ou seja, assumimos que cada partícula “sente” a presença de um fluido de background, que não é perturbado pela presença das outras partículas. Dessa forma, o efeito médio sobre as partículas devido ao fluido decorre

Esse efeito faz com que a distribuição de velocidades das partículas suspensas atinja o equilíbrio muito antes de suas posições terem mudado consideravelmente. Dessa forma, a partícula browniana terá sua velocidade mantida praticamente constante no decorrer desse intervalo de tempo característico, o que nos permite utilizar a aproximação (2.33). Esse regime também é chamado de limite de superamortecimento (“overdamped”).

A técnica de DB é um método que se utiliza do fato da grande diferença entre as escalas de tempo entre o rápido relaxamento das velocidades (τ_B) das partículas e das variações mais lentas (τ_s) em suas posições. Para uma partícula coloidal de diâmetro $a = 100$ nm, uma estimativa [66] para τ_B é de 2.2×10^{-9} s, enquanto que τ_s é da ordem de 4.7×10^{-3} s. Como podemos ver, $\tau_s \gg \tau_B$, o que indica claramente uma separação nas escalas de tempo; as velocidades das partículas brownianas relaxaram muito antes de qualquer mudança em suas posições.

Após fazermos a aproximação (2.33), a equação de movimento (2.30) pode ser reescrita como:

$$\gamma \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \sum_{j=1}^N \vec{F}_{int} + \vec{F}_i^{ext} + \vec{F}_T^i, \quad (2.34)$$

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{1}{\gamma} \left[\sum_{j=1}^N \vec{F}_{int} + \vec{F}_i^{ext} + \vec{F}_T^i \right], \quad (2.35)$$

válida apenas para intervalos de tempo muito maiores do que τ_B .

Em diversos sistemas físicos mesoscópicos, nos quais as partículas brownianas suspensas possuem um diâmetro da ordem de 100 nm até 10 μm (ou seja, são muito maiores do que as partículas do fluido, cujos diâmetros são da ordem de alguns Angstroms), a aproximação acima é válida. Por isso, esse método tem sido amplamente utilizado em simulações computacionais para o estudo de propriedades dinâmicas desses sistemas. Alguns exemplos desses sistemas são partículas coloidais suspensas, proteínas ou polímeros em sistemas biológicos, etc.

2.8 Cálculo Analítico dos Modos Normais - Aproximação Harmônica

Conhecendo-se a configuração do estado fundamental das partículas do sistema, é possível também estudar suas pequenas oscilações em torno das respectivas posições de

 apenas da força de atrito, independentemente da posição ou velocidade das outras partículas.

equilíbrio, isto é os modos normais. Os modos normais são excitações coletivas resultantes das interações entre as partículas que compõem o sistema. O estudo dessas excitações pode revelar propriedades importantes, além de fornecer informações sobre a estabilidade das estruturas. Os modos normais do sistema estudado neste trabalho foram calculadas através da aproximação harmônica. Como ilustração, os detalhes dos cálculos nos casos de uma cadeia linear com um só tipo de partícula são apresentados na sub-seção 2.8.0.1. As curvas de dispersão (ω em função de k^*), onde k^* é o vetor de onda, apresentam ramos que estão associados com oscilações de partículas nas direções paralela e perpendicular à cadeia. No primeiro caso, o modo é chamado longitudinal, enquanto que o segundo e dito transversal. Os modos podem ainda ser classificados como acústicos (com oscilações em fase) e óticos (com oscilações fora de fase). Observa-se que o número de modos acústicos e óticos são iguais.

2.8.0.1 Configuração Linear com um tipo de Partícula

Considera-se uma cadeia linear de partículas idênticas, igualmente espaçadas (Figura 14), interagindo entre si através de um potencial $V(\vec{R}_i - \vec{R}_j)$ além de estarem confinadas por um potencial parabólico na direção perpendicular à cadeia.

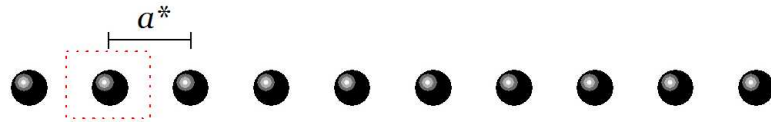


Figura 14: Arranjo linear para apenas 1 tipo de partícula.

Inicialmente, considera-se que as partículas podem mover-se apenas ao longo da cadeia. Seja $\vec{R}_{n,0}$ a posição de equilíbrio da n -ésima partícula. Ao oscilar em torno da sua posição de equilíbrio, a partícula passa a ser descrita pela posição:

$$\vec{R}_n = \vec{R}_{n,0} + \delta\vec{R}_n \quad (2.36)$$

onde $\delta\vec{R}_n$ é o vetor deslocamento em relação ao equilíbrio. O sistema unidimensional é descrito pela Hamiltoniana:

$$H = \sum_i \frac{\vec{p}_i \cdot \vec{p}_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\vec{R}_i - \vec{R}_j) \quad (2.37)$$

Expandindo-se a Hamiltoniana até o termo de segunda ordem em relação a separação de equilíbrio $\vec{R}_{i,0} - \vec{R}_{j,0}$, obtém-se:

$$H = \sum_i \frac{\vec{p}_i \cdot \vec{p}_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\vec{R}_{i,0} - \vec{R}_{j,0}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta \vec{R}_i \cdot \overleftrightarrow{A}_{ij} \cdot \delta \vec{R}_j, \quad (2.38)$$

onde

$$\overleftrightarrow{A}_{ij} = \frac{\partial^2 V(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_i \partial \vec{R}_j}, i \neq j$$

e

$$\overleftrightarrow{A}_{ii} = \sum_{i \neq j} \frac{\partial^2 V(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_i^2}.$$

O termo linear em $\delta \vec{R}_i$ não contribui devido a condição de equilíbrio $\frac{\partial V(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_i} = 0$. (A força em qualquer partícula é nula no equilíbrio.)

A equação de movimento para a i -ésima partícula é dada por:

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = - \frac{\partial H}{\partial R_i} \quad (2.39)$$

$$m \frac{\partial^2 \delta \vec{R}_i(t)}{\partial t^2} = - \sum_j A_{ij} \delta \vec{R}_j(t), \quad (2.40)$$

onde p_i é o momento linear da i -ésima partícula. Com o objetivo de evitar confusão do sub-índice i com $i = \sqrt{-1}$, **troca-se a partir daqui i por n** . Assumindo uma solução oscilatória: $\delta \vec{R}_n(t) = e^{-i\omega t} \delta \vec{R}_n$, onde $\delta \vec{R}_n = \vec{q}_k e^{ik^*na}$ ($\vec{q}_k = q_{k,x}\hat{x} + q_{k,y}\hat{y}$) e substituindo na equação (2.40), tem-se:

$$\boxed{m\omega^2 = \sum_j A_{nj} e^{ik^*(j-n)a^*}} \quad (2.41)$$

onde $\frac{-\pi}{a^*} \leq k^* \leq \frac{\pi}{a^*}$ pertence a primeira zona de Brillouin.

Observe os seguintes casos:

- Se $k^* \rightarrow 0$, tem-se que:

$$\begin{aligned}
m\omega^2 &= \sum_j A_{nj} \\
m\omega^2 &= A_{nn} + \sum_{j \neq n} A_{nj} \\
m\omega^2 &= \sum_{j \neq n} \frac{\partial^2 V(\vec{R}_n - \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_n^2} + \underbrace{\sum_{j \neq n} \frac{\partial^2 V(\vec{R}_n - \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_n \vec{R}_j}}_{= -\frac{\partial^2 V(\vec{R}_n - \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_n^2}} \quad (2.42)
\end{aligned}$$

$$\boxed{\omega = 0}$$

pois $A_{nn} = -A_{nj}$.

- Se $k^* \neq 0$, têm-se:

$$\begin{aligned}
m\omega^2 &= \sum_j A_{nj} e^{ik^*(j-n)a^*} \\
m\omega^2 &= \sum_j A_{nj} [\cos(k^*(j-n)a^*) + i \operatorname{sen}(k^*(j-n)a^*)] \quad (2.43)
\end{aligned}$$

como $A_{nj} = A_{jn}$ e a parte imaginária sendo nula, obtém-se:

$$\begin{aligned}
m\omega^2 &= A_{nn} + \sum_{j \neq n} A_{nj} [\cos(k^*(j-n)a^*)] \\
\boxed{\omega^2} &= \frac{1}{m} \sum_{j \neq n} \frac{\partial^2 V(\vec{R}_n - \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_n^2} [1 - \cos(k^*(j-n)a^*)] \quad (2.44)
\end{aligned}$$

A relação de dispersão dada em 2.44 apresenta a forma mostrada na figura abaixo:

Incluindo a característica **quasi-unidimensional** no sistema, ou seja, permitindo que as partículas também oscilem na direção perpendicular à cadeia, tem-se:

$$H = \sum_n \frac{\vec{p}_n \cdot \vec{p}_n}{2m} + \frac{1}{2} \sum_n m\omega_0 y_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{n \neq j} V(\vec{R}_n - \vec{R}_j) \quad (2.45)$$

O movimento na direção perpendicular é limitado, devido a presença do potencial de confinamento parabólico, considerando um pequeno deslocamento em torno das posições de equilíbrio ($y_n = y_{n,0} + \delta y_n$) e expandindo a expressão acima até segunda ordem, tem-se:

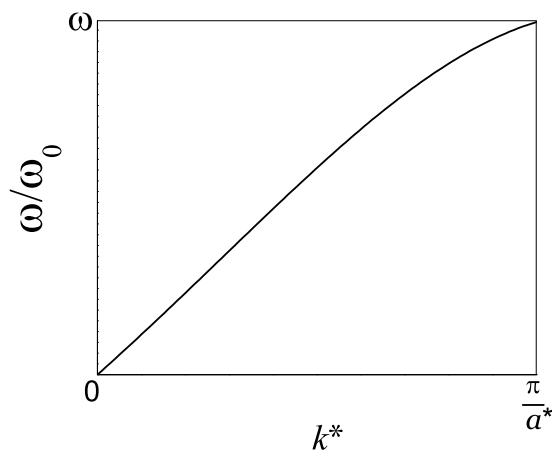


Figura 15: Relação de dispersão.

$$H = \sum_n \frac{\vec{p}_n \cdot \vec{p}_n}{2m} + \frac{1}{2} \sum_n m\omega_0 y_{n,0}^2 + \frac{1}{2} \sum_n m\omega_0 \delta y_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{n \neq j} V(\vec{R}_{n,0} - \vec{R}_{j,0}) + \frac{1}{2} \sum_{n,j} \delta \vec{R}_n \cdot \overleftrightarrow{A}_{n,j} \cdot \delta \vec{R}_j \quad (2.46)$$

onde

$$\frac{1}{2} \sum_n m\omega_0 y_{n,0}^2 + \frac{1}{2} \sum_{n \neq j} V(\vec{R}_{n,0} - \vec{R}_{j,0})$$

representa a energia do estado fundamental da configuração de equilíbrio e $\overleftrightarrow{A}_{n,j}$ será dado por:

$$\overleftrightarrow{A}_{n,j} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial x_n \partial x_j} & \frac{\partial^2 V}{\partial x_n \partial y_j} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial y_n \partial x_j} & \frac{\partial^2 V}{\partial y_n \partial y_j} \end{bmatrix}, n \neq j$$

ou ainda numa notação mais compacta:

$$\overleftrightarrow{A}_{n,j} = \begin{bmatrix} a_{nj}^{xx} & a_{nj}^{xy} \\ a_{nj}^{yx} & a_{nj}^{yy} \end{bmatrix}$$

onde

$$\begin{aligned} a_{nj}^{xx} &= \frac{\partial^2 V}{\partial x_n \partial x_j} \\ a_{nn}^{xx} &= \sum_{n \neq j} \frac{\partial^2 V}{\partial x_n^2} \end{aligned} \quad (2.47)$$

O último termo da equação (2.46) é da forma:

$$\delta \vec{R}_n \cdot \overleftarrow{A}_{n,j} \cdot \delta \vec{R}_j = \begin{bmatrix} \delta x_n & \delta y_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{nj}^{xx} & a_{nj}^{xy} \\ a_{nj}^{yx} & a_{nj}^{yy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta x_j \\ \delta y_j \end{bmatrix}$$

$$\delta \vec{R}_n \cdot \overleftarrow{A}_{n,j} \cdot \delta \vec{R}_j = a_{nj}^{xx} \delta x_n \delta x_j + a_{nj}^{xy} \delta x_n \delta y_j + a_{nj}^{yx} \delta y_n \delta x_j + a_{nj}^{yy} \delta y_n \delta y_j \quad (2.48)$$

As equações de movimento da n-ésima partícula são dadas por:

$$\begin{aligned} m \frac{\partial^2(\delta x_n)}{\partial t^2} &= - \frac{\partial H}{\partial(\delta x_n)} \\ m \frac{\partial^2(\delta y_n)}{\partial t^2} &= - \frac{\partial H}{\partial(\delta y_n)} \end{aligned} \quad (2.49)$$

Considerando as equações 2.46 e 2.48, as equações de movimento tornam-se:

$$\begin{aligned} m \frac{\partial^2(\delta x_n)}{\partial t^2} &= - \sum_j (a_{nj}^{xx} \delta x_j + a_{nj}^{xy} \delta y_j) \\ m \frac{\partial^2(\delta y_n)}{\partial t^2} &= -m\omega^2 \delta y_n - \sum_j (a_{nj}^{yy} \delta y_j + a_{nj}^{yx} \delta x_j) \end{aligned} \quad (2.50)$$

Assumindo uma solução oscilatória do tipo $\delta \vec{R}_n(t) = e^{-i\omega t} \delta \vec{R}_n$ e levando em consideração a periodicidade do sistema na direção x, onde $\delta \vec{R}_n = \vec{q}_k e^{ik^*na^*}$ ($\vec{q}_k = q_{k,x}\hat{x} + q_{k,y}\hat{y}$) representa a direção de polarização da oscilação, amplitude), as equações acima podem ser escritas como:

$$\begin{aligned} m\omega^2 q_{k,x} &= \sum_j (a_{nj}^{xx} q_{k,x} + a_{nj}^{xy} q_{k,y}) e^{i\kappa(j-n)a^*} \\ m(\omega^2 - \omega_0^2) q_{k,y} &= \sum_j (a_{nj}^{yy} q_{k,y} + a_{nj}^{yx} q_{k,x}) e^{i\kappa(j-n)a^*} \end{aligned} \quad (2.51)$$

que podem ser representadas na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} m\omega^2 - \overbrace{\sum_j a_{nj}^{xx} e^{i\kappa(j-n)a^*}}^{A_n^{xx}} & - \overbrace{\sum_j a_{nj}^{xy} e^{i\kappa(j-n)a^*}}^{A_n^{xy}} \\ - \overbrace{\sum_j a_{nj}^{yx} e^{i\kappa(j-n)a^*}}^{A_n^{yx}} & m(\omega^2 - \omega_0^2) - \overbrace{\sum_j a_{nj}^{yy} e^{i\kappa(j-n)a^*}}^{A_n^{yy}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_{k,x} \\ q_{k,y} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

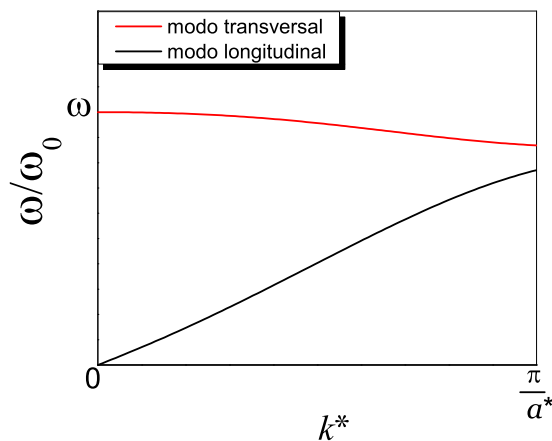


Figura 16: Ramo ótico e ramo acústico da relação de dispersão.

Reescrevendo a Hamiltoniana na forma adimensional obtém-se:

$$\frac{1}{2} \sum_n m\omega_0^2 y_n^2 \implies \sum_n y_n'^2$$

$$\frac{1}{2} m\omega_0^2 = 1 \quad (2.52)$$

$m\omega_0^2 = 2$

Portanto, ao resolver o determinante considerando a expressão 2.52, obtém-se o seguinte resultado para as frequências dos modos normais:

$$\left[\left(\frac{\omega_{\pm}}{\omega_0} \right)^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1}{2} (A_n^{yy} + A_n^{xx}) \pm \sqrt{\left[1 + \frac{1}{2} (A_n^{yy} - A_n^{xx}) \right]^2 + A_n^{yx} A_n^{xy}} \right] \right] \quad (2.53)$$

onde a representação gráfica da expressão acima é dada na figura 16, a qual representa as expressões dos ramos ótico e acústico da relação de dispersão.

3 *Partículas de Yukawa confinadas em um canal e sujeitas a um potencial periódico: Estruturas e modos normais*

3.1 Introdução

No presente capítulo, estudaremos as configurações e o espectro de fonons de um sistema bidimensional (2D) repulsivo (interação Yukawa) onde as partículas estão confinadas em um canal parabólico e submetidas a um potencial unidimensional periódico ao longo do mesmo. Em comparação com os sistemas das Refs. [34, 35], e devido ao formato parabólico do confinamento uma distribuição de densidade oposta é observada, com partículas mais concentrada na região central do canal. Como mostrado anteriormente para aglomerados (*clusters*) de tamanho finito de partículas repulsivas, o potencial de confinamento é determinante, por exemplo, para a fusão e para o cálculo do espectros de fonons [13]. O confinamento parabólico introduz uma característica *quasi*-1D (Q1D) ao sistema de forma que é permitido que as partículas ainda se movam livremente na direção perpendicular do potencial de confinamento.

A competição entre a interação repulsiva partícula-partícula, o potencial de confinamento e o potencial periódico que atua sobre elas determina os estados de mínima energia. O modelo de nosso sistema pode ser analisado experimentalmente através de dois modos usando: i) os “dusty” plasma [6, 67, 68], ii) colóides carregados [69, 70] e iii) elétrons na superfície de hélio líquido [71, 72].

O presente capítulo é organizado da seguinte forma. Na seção 3.2, descreveremos o modelo do sistema e o método utilizado para o cálculo das principais propriedades. Na seção 3.3 apresentamos os resultados para diferentes configurações de mínima energia. Na

seção 3.4, o espectro dos modos normais para o regime de uma e duas cadeias são apresentados para diferentes intensidades do potencial devido ao substrato periódico. Nossas conclusões são dadas na seção 3.5.

3.2 Modelo do Sistema

O sistema é composto de partículas idênticas que interagem por um potencial de Coulomb blindado. As partículas podem mover-se em um plano bidimensional (2D) e estão sujeitas a um confinamento parabólico externo na direção y e a um substrato periódico ao longo da direção x . Um esboço deste sistema pode ser visto na Fig. 17. A energia de interação total do sistema é dada por:

$$H' = \frac{q^2}{\epsilon} \sum_{i < j} \frac{e^{-|\vec{r}'_i - \vec{r}'_j|/\lambda}}{|\vec{r}'_i - \vec{r}'_j|} + \sum_i \frac{1}{2} m \omega_0^2 y_i'^2 + V'_0 \sum_i \cos\left(\frac{2\pi x'_i}{L}\right) \quad (3.1)$$

onde ϵ é a constante dielétrica do meio no qual as partículas estão se movendo, λ é o comprimento de blindagem de Debye, V'_0 é a intensidade do potencial devido ao substrato periódico, L é a periodicidade do substrato, e $\mathbf{r}'_i = (x'_i, y'_i)$ é a posição da i -ésima partícula. Considerando apenas os parâmetros relevantes ao sistema, a Eq. (3.1) pode ser convenientemente escrita em unidades de energia e distância, a saber, $E_0 = (m\omega_0^2 q^4 / 2\epsilon^2)^{1/3}$ e $r_0 = (2q^2 / m\epsilon\omega_0^2)^{1/3}$, respectivamente, e o parâmetro de blindagem $\kappa = r_0/\lambda$. Podemos definir também a energia em unidades adimensionais, sendo $V_0 = V'_0/E_0$ e $\vec{r} = \vec{r}'/r_0$. Procedendo dessa forma, a equação para a energia do sistema pode ser escrita como:

$$H = \sum_{i < j} \frac{e^{-\kappa|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i y_i^2 + V_0 \sum_i \cos\left(\frac{2\pi x_i}{L}\right) \quad (3.2)$$

Como observado a partir da Eq. (3.2) o sistema é regido pelos parâmetros κ , V_0 , L , e a densidade. Em nossas simulações numéricas estamos considerando $\kappa = 1$, o qual é um típico valor para os grãos de poeira mais conhecidos como *dusty plasma* e os sistemas coloidais. Definimos aqui a distância a_0 , a qual é definida como a distância entre as partículas quando $V_0 = 0$. A densidade (n) é a razão entre o número de cadeias N_{ch} e a_0 , i.e. $n = N_{ch}/a_0$. Neste caso, o sistema se auto-organiza em um regime de multicadeias assim como o observado na Ref. [38].

O modelo estudado neste trabalho está relacionada com o modelo de Frenkel-Kontorova (FK), o qual é um modelo unidimensional que descreve a dinâmica de uma cadeia de partículas interagindo com os vizinhos mais próximos na presença de um potencial ex-

terno periódico. Este modelo foi inicialmente introduzido em 1930 por Frenkel e Kontorova [73, 74, 75] e posteriormente foi reinventado de forma independente por outros, nomeadamente Frank e Van der Merwe. Ele fornece uma descrição simples e realista de transições comensuráveis-incomensuráveis quando flutuações térmicas não são relevantes.

O modelo FK fornece uma descrição simples e realista das transições comensuráveis-incomensuráveis quando as flutuações térmicas são insignificantes. Neste caso, a energia do sistema energia é apenas caracterizada pela energia potencial. A expressão para a energia potencial deste modelo unidimensional é dada por:

$$U = \sum_i \left[\frac{1}{2} K (x_{i+1} - x_i - a)^2 + V(x_i) \right] \quad (3.3)$$

onde x_i e a são respectivamente a posição da partícula i -ésima partícula a distância de equilíbrio natural entre as partículas. O primeiro termo na equação Eq. (3.3) (elástico) leva em conta a existência do acoplamento linear entre os vizinhos mais próximos, enquanto o segundo, $V(x_i)$, é uma função arbitrária com periodicidade L , aqui descrita por $V(x) = -V_0 \cos(2\pi x/L)$. A principal característica deste modelo consiste na competição entre a interação entre as partículas e o potencial devido ao substrato periódico.

Diferentemente do modelo FK [75] consideramos partículas interagindo não só com as vizinhas mais próximas, mas também com as outras partículas, isso devido à natureza de longo alcance do potencial de interação. Outro ponto importante é que no presente trabalho, o caráter *quasi*-1D do sistema o torna diferente do modelo FK unidimensional. As partículas aqui têm liberdade para movimentar-se na direção perpendicular à cadeia, o que leva a um rico conjunto de novas fases.

A presença de duas escalas de comprimento no modelo FK, ou seja, a distância entre as partículas e a periodicidade do potencial 1D, é a razão do complexo comportamento do modelo. O potencial entre as partículas favorece uma separação uniforme entre elas, enquanto que o $V(x)$ tende a fixar as partículas nos mínimos do potencial periódico. A competição entre as duas interações é frequentemente chamada de frustração ou competição entre escalas de comprimento.

Se o potencial periódico $V(x) = 0$ então a distância entre as partículas é independente de L , resultando em uma estrutura chamada de fase flutuante, onde a distância de equilíbrio entre as partículas pode ser um múltiplo arbitrário (incluindo até mesmo um múltiplo irracional) da periodicidade L do substrato. Portanto, a fase flutuante é incomensurável, exceto para valores específicos da razão a/L .

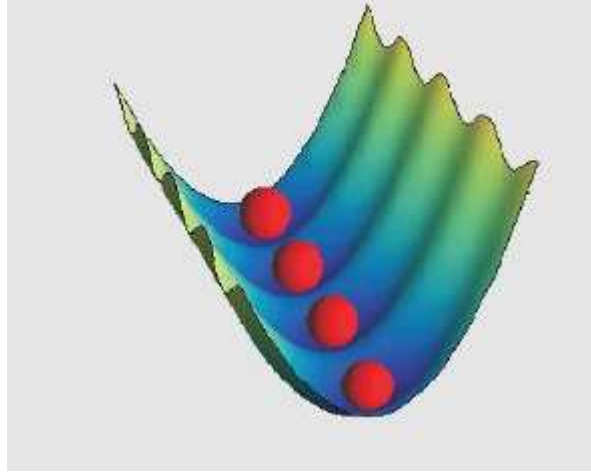


Figura 17: Uma representação esquemática do modelo do sistema considerado neste trabalho

Para grandes valores de $V(x)$ esperamos que as partículas fiquem localizadas nos mínimos do substrato, a qual é uma estrutura comensurável, com o espaçamento médio entre as partículas sendo um múltiplo racional de L . Podemos observar um rico diagrama de fases do modelo FK na Ref. [75]. Aubry mostrou que quando o parâmetro V_0 é maior do que um determinado valor crítico, o sistema FK pode sofrer uma “transição por quebra de analiticidade”, também conhecido como transição de Aubry [76].

As configurações de mínima energia neste trabalho são obtidas por meio de simulações numéricas e cálculos analíticos. Nas simulações numéricas, consideramos tipicamente 200-300 partículas, juntamente com condições periódicas de contorno na direção não confinada, a fim de simular um sistema infinito. Não consideramos o atrito no presente trabalho. Apesar da importância fundamental do atrito para o movimento das partículas em sistemas reais, as configurações de mínima energia não são afetadas por ele.

Observe que o substrato é definido em termos do parâmetro L . Comparando-se L e a_0 , vamos definir aqui um estado inicialmente comensurável (IC) quando $(L/a_0 = p/q$, com p e q inteiros) e um regime inicialmente não comensurável (INC) de estruturas ordenadas quando a relação L/a_0 é um número irracional. Deve-se ressaltar que, nestes casos, a distância entre-partículas a_0 é definido na ausência de um substrato ($V_0 = 0$). No caso $V_0 \neq 0$, espera-se que a distância média entre partículas ao longo de uma cadeia a mude em função de V_0 , conduzindo o sistema para novas configurações comensuráveis e não comensuráveis.

3.3 Configurações do estado fundamental

Nesta seção, apresentaremos os resultados obtidos analiticamente e numericamente para as configurações do estado fundamental (temperatura $T = 0$). No primeiro caso, calculamos a energia por partícula para diferentes configurações em função da intensidade e da periodicidade do substrato (L). Minimizamos tais expressões com relação as diferentes distâncias entre as partículas. A configuração encontrada com menor energia é a considerada como sendo o estado fundamental. A fim de prever quais estruturas devem ser levadas em conta na abordagem analítica, também utilizamos simulações por meio de dinâmica molecular como uma ferramenta complementar. O método numérico pode nos dar algumas dicas sobre que estruturas devem ser consideradas. Nota-se que um dos problemas da técnica numérica é que em alguns casos, existe um grande número de estados meta-estáveis, principalmente no limite de altas densidades, onde o sistema encontra-se numa estrutura de multi-cadeias. Dessa forma, a abordagem numérica é o único meio de se obter algumas configurações de mínima energia para estados incomensuráveis, os quais serão analisadas nas próximas seções.

Mostramos aqui que, dependendo da periodicidade do substrato, podemos ajustar a configuração do estado fundamental, induzindo transições de fase estruturais e controlando o número de cadeias. Isso é interessante do ponto de vista experimental, uma vez que o número de cadeias pode ser associado com a porosidade do sistema, tornando-o um filtro controlável.

As principais características do modelo que estamos estudando podem ser encontradas em situações mais simples, como por exemplo os regimes de uma e de duas cadeias. Por esta razão, nos limitaremos a estes casos, porque simplifica a interpretação física de nossos resultados.

3.3.1 Regime de uma cadeia

Como exemplo, estudaremos nesta seção sistemas com densidade $n = 0.5$ e $n = \sqrt{2}/2$, os quais são encontrados no regime de uma cadeia, na ausência do substrato ($V_0 = 0$). Para $n = 0.5$, consideramos a razão de comensurabilidade $L/a_0 = 1$ e $L/a_0 = 2$, enquanto para $n = \sqrt{2}/2$, consideramos o regime não-comensurável com $L/a_0 = \sqrt{2}$.

A configuração comensurável mais simples é aquela com uma cadeia, onde cada partícula está situada em um mínimo do potencial periódico. Isto ocorre por exemplo para $n = 0.5$ e $L/a_0 = 1$. Neste caso, a configuração permanece a mesma para qualquer

valor de V_0 . Note que em casos nos quais $L/a = 1/I$, onde $I \geq 1$ é um inteiro, esse mesmo comportamento é observado, desde que cada partícula esteja posicionada exatamente nos mínimos do substrato periódico. Por outro lado, o caso $L/a_0 = I$ é muito diferente e a configuração das partículas irá depender fortemente de V_0 . Iremos estudar estes casos nos próximos parágrafos.

No caso comensurável com $n = 0.5$ e $L/a = 2$, para pequenos valores de V_0 as partículas ficam localizadas nos pontos onde o potencial é nulo, [veja a inserção (I) na Fig. 18(a)]. Com um incremento no valor de V_0 o sistema é forçado a se acomodar em uma nova configuração de uma cadeia, onde em cada mínimo do substrato, pares de partículas são encontrados [veja Fig.18].

Com o aumento no valor de V_0 , as partículas dentro de cada um dos mínimos aproximam-se umas das outras e, como consequência interação repulsiva entre elas. Para um valor crítico da intensidade do substrato (≈ 0.8), uma transição estrutural para duas cadeias é induzida, [veja inserção (c) na Fig. 18]. O sistema aqui muda, por meio de uma transição estrutural de primeira ordem descontínua, de uma configuração de uma para duas cadeias, na configuração de duas cadeias a separação na direção x entre as partículas (d_x) em cada um dos mínimos do substrato é zero, o que significa que as partículas alinham-se na direção y . A separação d_y entre as cadeias não muda em função de V_0 . Nesta configuração particular, d_y é regido pela competição devido ao potencial repulsivo entre as partícula e o confinamento parabólico, sendo independente da intensidade do substrato periódico. O tipo de transição observada aqui é diferente daquela encontrada na Ref. [39], onde os autores demonstraram que na ausência de um substrato periódico e na presença de um confinamento parabólico ocorrem somente transições contínuas de uma para duas cadeias. No presente sistema, a transição de uma para duas cadeias é claramente de primeira ordem, em função de V_0 , que aqui é o parâmetro de ordem do sistema. Note que no sistema de duas cadeias, o sistema é reorganizado em um estrutural final comensurável com razão $L/a = 1$. Podemos aqui definir uma transição comensurável-comensurável entre diferentes ordens de comensurabilidade.

A expressão para a energia por partícula, a qual nos habilita a descrever todas as

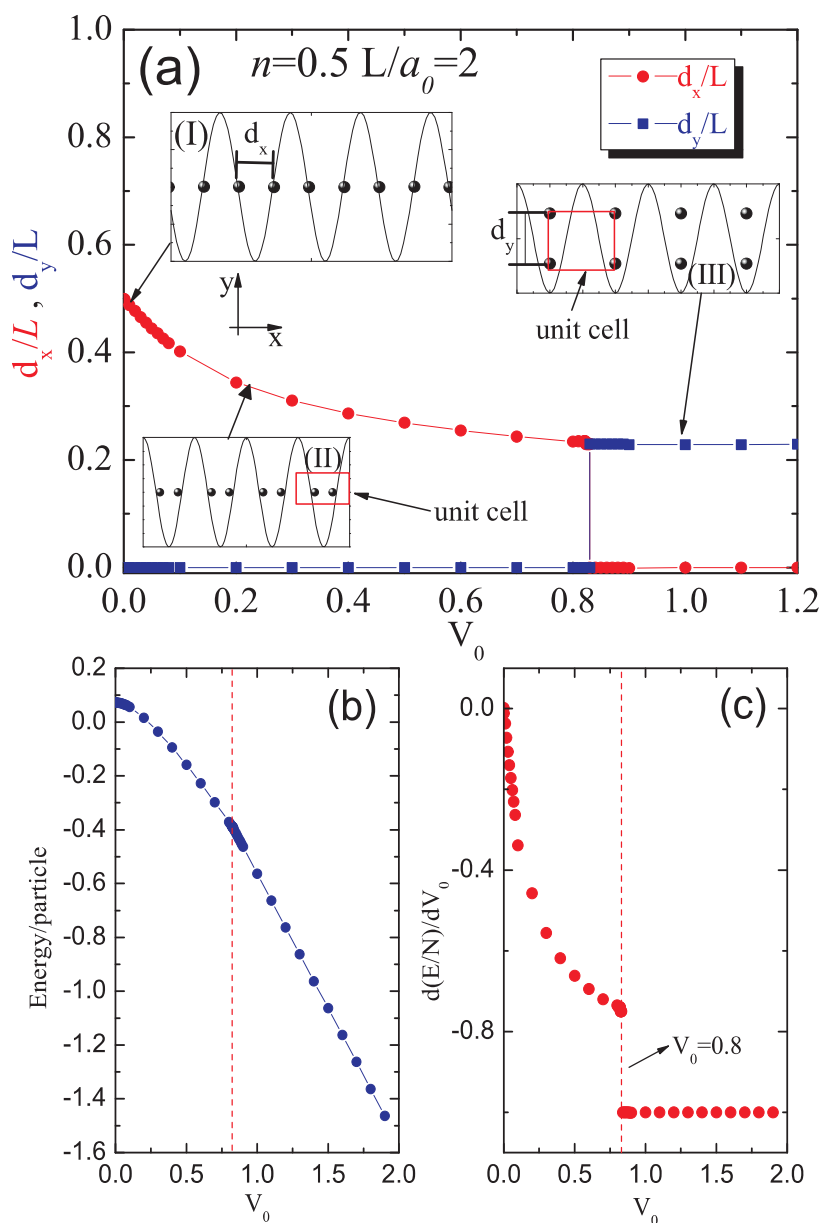


Figura 18: Separação entre os vizinhos mais próximos para as partículas na direção x (d_x) e na direção y (d_y) em função de V_0 para o caso $n = 0.5$ e $L/a_0 = 2$. Três possíveis configurações são mostradas na figuras internas. (b) A energia por partícula e a (c) derivada primeira da energia com relação a amplitude do potencial periódico (V_0).

fases observadas no caso $n = 0.5$ e $L/a_0 = 2$ e no caso $n = 1.0$ e $L/a_0 = 1$ é dada por:

$$E = \frac{n}{2} \sum_j \frac{e^{-2\kappa j/n}}{j} + \frac{n}{4} \sum_j \frac{e^{-\frac{2\kappa}{n} \sqrt{[(j-1)+c_x]^2 + c_y^2}}}{\sqrt{[(j-1) + c_x]^2 + c_y^2}} + \frac{n}{4} \sum_j \frac{e^{-\frac{2\kappa}{n} \sqrt{(j-c_x)^2 + c_y^2}}}{\sqrt{(j-c_x)^2 + c_y^2}} + 4 \left(\frac{c_y}{n} \right)^2 - \cos(\pi c_x) \quad (3.4)$$

onde $c_x = d_x/L$ e $c_y = d_y/L$ são, respectivamente, as distâncias adimensionais entre as partículas dentro dos mínimos do potencial periódico ao longo do canal e perpendicular ao mesmo.

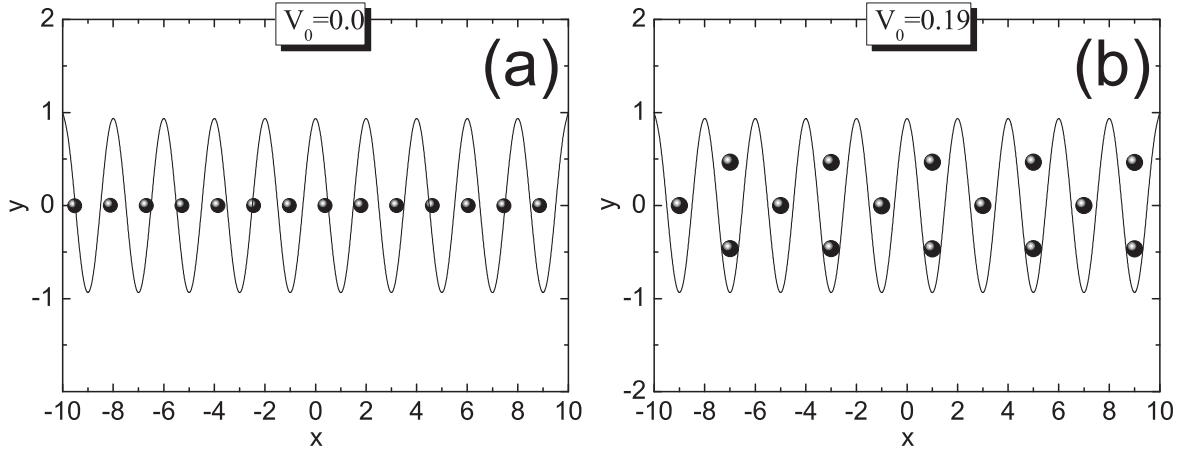


Figura 19: Estados de mínima energia para $n = \sqrt{2}$ e $L/a_0 = \sqrt{2}$ para: (a) $V_0 = 0.17$ (b) $V_0 = 0.19$.

Agora vamos discutir um caso inicialmente não comensurável com $n = \text{sqrt}(2)/2$ e $L/a_0 = \sqrt{2}/2$. O mesmo comportamento geral dos casos anteriores é observado aqui, com várias transições estruturais que são regidas pela intensidade do substrato periódico V_0 (Fig. 19). Para um valor suficientemente grande de V_0 o sistema pode ser encontrado em um regime final comensurável com $L/a \approx 1/2$, mas agora em um regime de três cadeias com partículas distribuídas quase que uniformemente nessas cadeias.

3.3.2 Regime de duas cadeias

Nesta seção iremos considerar o sistema com $n = 1.0$, onde o arranjo de duas cadeias é encontrado como a configuração de mínima energia para $V_0 = 0$. Diferentemente do que foi observado no regime de uma cadeia ($n = 0.5$), quando $L/a_0 = 1$, a configuração de duas cadeias permanece, mas o arranjo interno da estrutura depende do valor de V_0 . Isso é mostrado no gráfico da Fig. 20(a), onde as distâncias internas relevantes [Fig. 20(b)],

para estes arranjos são apresentado em função de V_0 .

Para $V_0 = 0.16$ o sistema muda a partir de uma configuração zig-zag ¹ ($d_x \neq 0$) para uma configuração onde as partículas ficam alinhadas ($d_x = 0$), considerando-se em ambos os casos um arranjo de duas cadeias. Esta transição estrutural é de segunda ordem (contínua), caracterizada pela descontinuidade na segunda derivada da energia em relação a V_0 . Note que no caso $L/a_0 = 1.0$, há sempre duas partículas por mínimo do potencial do substrato, e em tal fase comensurável o sistema é encontrado sempre em um regime de duas cadeias.

Vamos considerar agora um outro caso, com $n = 1.0$ e $L/a_0 = 2$. Quando V_0 é incrementado, algumas configurações incomuns aparecem, como apresentado na Fig. 21. Inicialmente, as partículas movem-se na direção x para os mínimos do potencial periódico e ao mesmo tempo, cada cadeia começa a dividir-se em mais duas cadeias [Fig. 21(c)] A transição estrutural encontrada aqui é de segunda ordem (contínua).

Com o aumento de V_0 as duas cadeias internas movem-se aproximando-se uma da outra [ver Fig. 21(d)] de forma que fundem-se em uma cadeia no centro [ver Figs. 21 (d,e,f)]. As partículas nas cadeias externas movem-se para os mínimos do potencial periódico [ver Figs. 21 (d,e,f)]. Continuando a incrementar V_0 os pares de partículas que formam a cadeia do meio passam a se aproximar na mesma direção de forma que após uma certa distância ocorre uma transição de fases estrutural de segunda ordem (contínua), e esse par de partícula agora passa a se localizar em uma mesma vertical alinhada com as partículas que compõem as cadeias externas, forma-se então uma estrutura de quatro partículas alinhadas ao longo da direção y e posicionados nos mínimos do potencial periódico see Figs. 21 (g,h)]. As configurações apresentadas na Fig. 21 indicam que este sistema apresenta uma propriedade que podemos denominar de porosidade controlada, a qual é função de V_0 . Esta é uma característica muito conveniente já que o sistema pode ser configurado para ser usado como um filtro ou peneira, como apresentado nas Refs. [77, 78], onde partículas coloidais superparamagnéticas foram auto-organizadas em estruturas de cadeia, e utilizado para separação de moléculas de DNA.

O movimento das diferentes partículas nas direções x e y em função de V_0 está representado na Fig. 22, onde as transições estruturais são indicadas por uma linha vertical tracejada. Três transições estruturais de segunda ordem são observadas em função de V_0 e o número de cadeias varia na seguinte sequência: $2 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 4$.

¹Nesta configuração as partículas ficam dispostas de forma escalonada, ou seja, temos um arranjo formado por duas cadeias, entretanto as partículas ficam alternadas, elas não ficam alinhadas em uma mesma vertical.

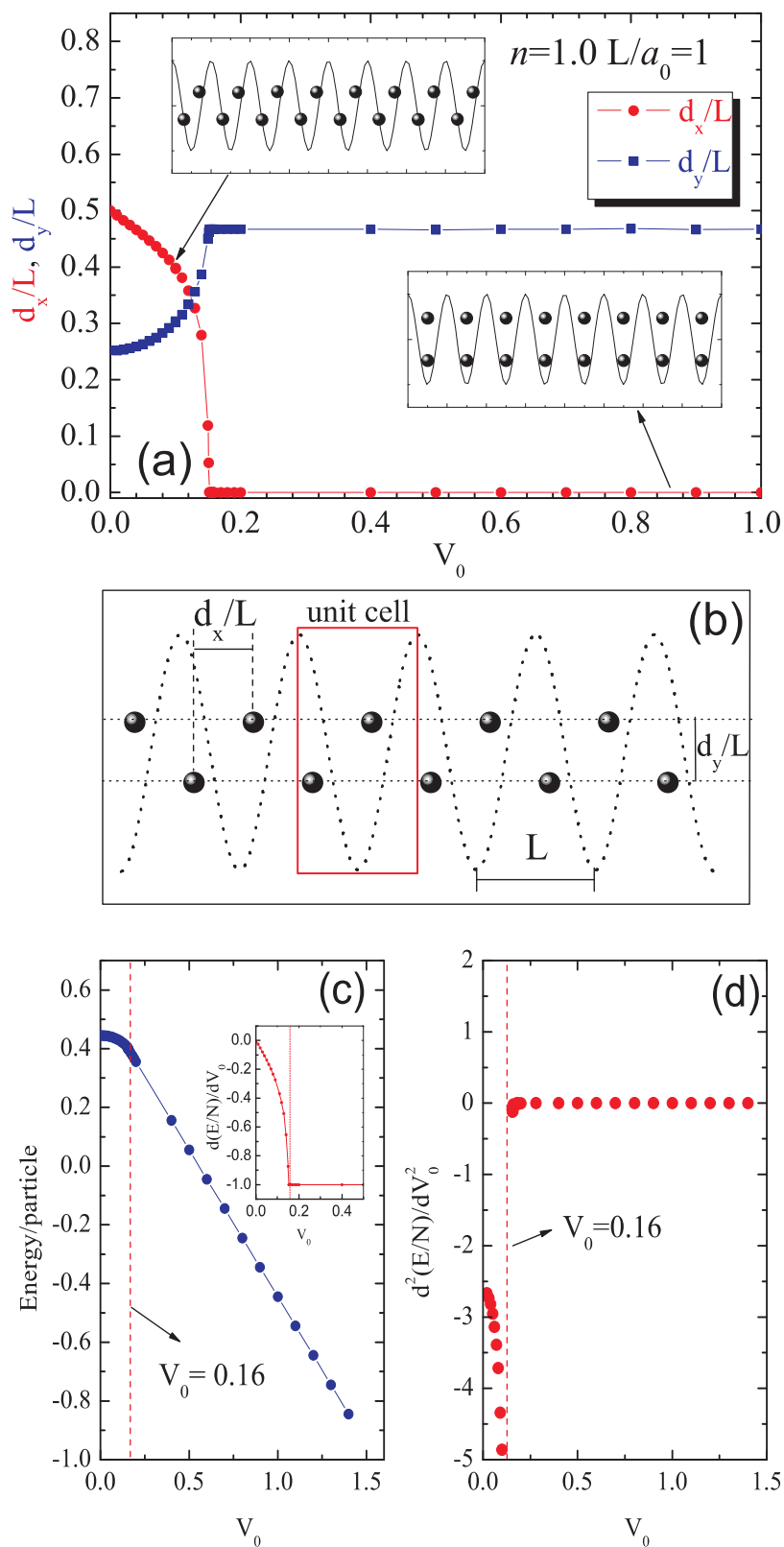


Figura 20: (a) Separação entre partículas como função de V_0 para $n = 1.0$ e $L/a_0 = 1.0$. (b) Um esboço da configuração de duas cadeias com as distâncias d_x e d_y indicadas. (c) A energia por partícula e a (d) derivada segunda da energia com relação a intensidade do substrato periódico.

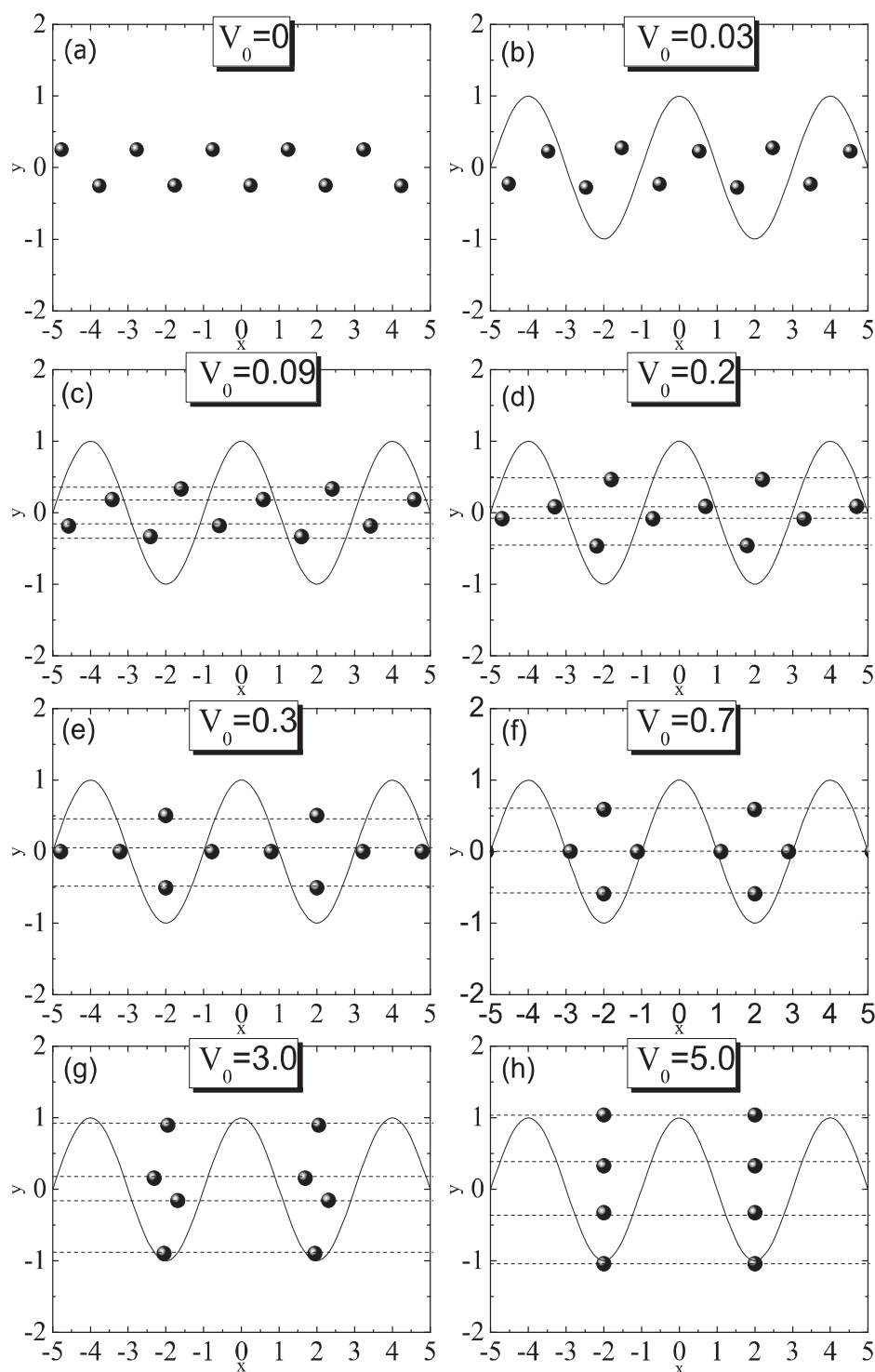


Figura 21: Estados de mínima energia para $n = 1.0$ e $L/a_0 = 2$ para diferentes valores de V_0 .

Por último vamos analisar o caso com $n = 1.5$ e $L/a_0 = 1.5$, o qual apresenta características muito interessantes não encontradas nos casos anteriores.. Aqui a razão de comensurabilidade muda de acordo com V_0 . Inicialmente, para $V_0 = 0$, o sistema acomoda-se em duas cadeias [veja Fig. 23(a)], as quais estão deslocadas uma em relação a outra sobre a metade da distância entre as partículas em cada cadeia. Existem duas partículas

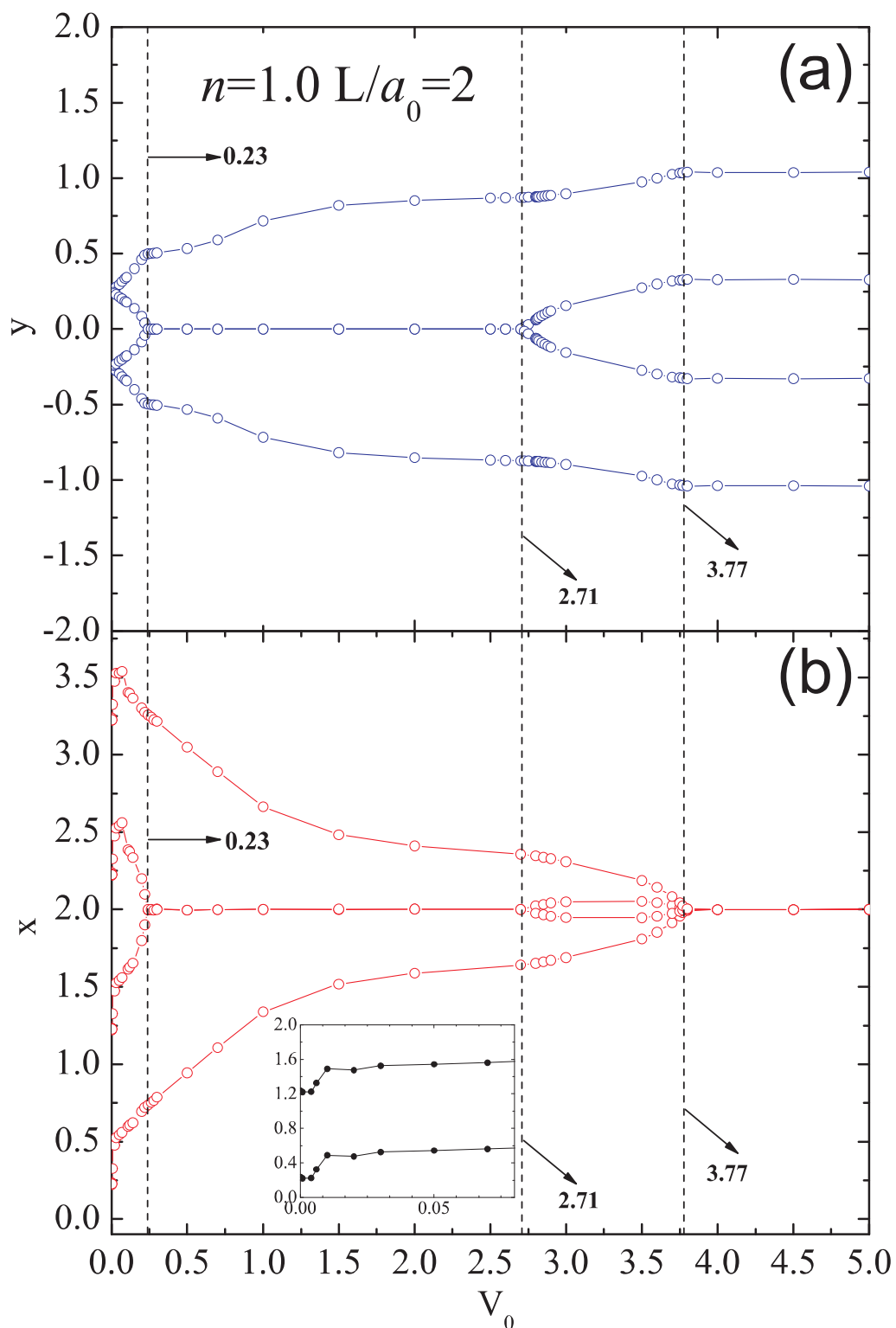


Figura 22: (a) Posição lateral em y das cadeias para o caso $n = 1.0$ e $L/a_0 = 2$. As linhas tracejadas vermelhas representam os valores de V_0 para os quais ocorrem transições estruturais. (b) Posição das partículas na direção x em função de V_0 .

por célula unitária, o que caracteriza uma configuração inicialmente comensurável (IC).

Quando V_0 aumenta o sistema muda para uma configuração de quatro cadeias através de transições estruturais de primeira ordem ou segunda ordem, com as cadeias externas tendo o dobro de partículas das cadeias internas [Fig. 23(b)]. Alternativamente, podemos também ver esta configuração como duas cadeias formando triângulos conforme indicado na região sombreada na Fig. 23(b). Neste caso $d_2 > d_3$ e $d_5 > d_4$ e o comprimento da célula unitária é $d_1 = d_2 + d_3$. Existem seis partículas na célula unitária, como no caso $V_0 = 0$.

Com o aumento de V_0 , a distância d_6 entre as duas cadeias internas vai a zero e o sistema muda para um arranjo de três cadeias [Fig. 23(c)] com o mesmo número de partículas em cada uma, e a cadeia central deslocada de $a/2$ ao longo da direção x com relação as cadeias externas, as quais estão alinhadas ao longo da direção y . Note que neste caso, existem apenas três partículas por célula unitária. Isso é interessante, pois o número de modos normais para este caso é metade do observado para o configuração representada na Fig. 23(b), onde o número de partículas na célula unitária é igual a seis. A redução no número de modos é controlada pela intensidade do potencial periódico, este comportamento é interessante e pode ser usado como uma possível aplicação em fonônica. Para $V_0 > 0.5$, partículas nas diferentes cadeias estão todas alinhadas ao longo da direção y e localizadas em cada um mínimo de substrato periódicos [Fig. 23(d)]. As trajetórias para as diferentes partículas no canal em função de V_0 é visualizado na Fig. 24.

Novamente, a relação entre a periodicidade do substrato e a distância entre as partículas é diferente no caso $V_0 = 0$, $L/a_0 = 1$. Isto é interessante, pois podemos mudar a comensurabilidade do sistema, alterando apenas a intensidade do potencial do substrato.

Conforme apresentado nas Figs. 18(c), 20 e 21(h), para um valor crítico de V_0 , o sistema é encontrado em uma configuração especial, onde as partículas estão alinhadas ao longo da direção do confinamento parabólico. Essa configuração com alinhamento em y (CAY) ocorre quando a condição $L/a_0 = p$, onde p é um inteiro (≥ 1), é válida. Neste caso, se N é o número de cadeias da estrutura inicial ($V_0 = 0$), então descobrimos que o número de partículas alinhadas ao longo da direção y , em cada mínimo do potencial devido ao substrato é $N.p$, que também é o número de cadeias. O valor crítico de V_0 em que a fase (CAY) pode ser induzida é obtido pela soma da interação entre as partículas e as energias de confinamento. A expressão geral para o CAY é dada por:

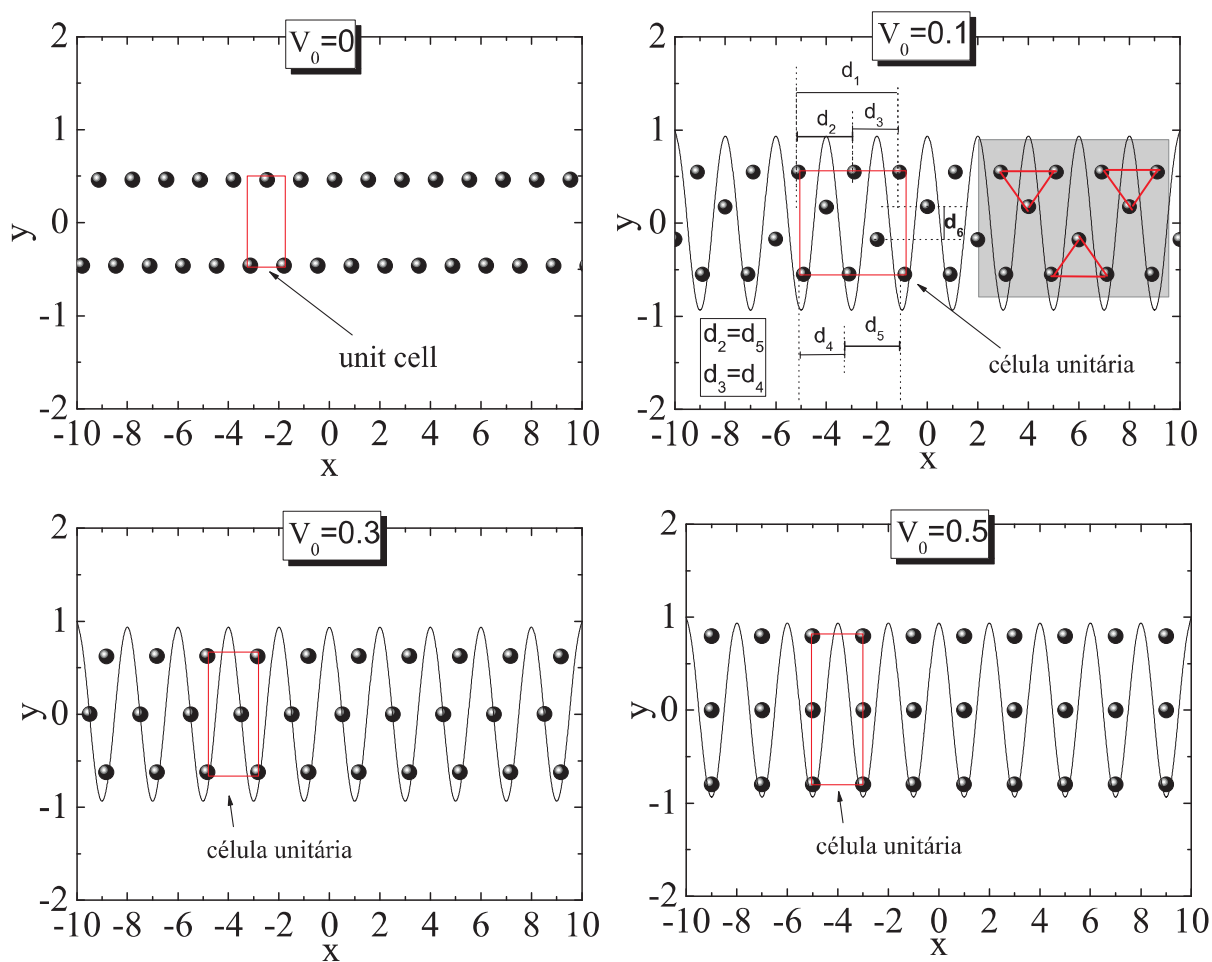


Figura 23: Estados de mínima energia para diferentes valores de V_0 para $n = 1.5$ e $L/a_0 = 1.5$. Em (b) as distâncias relevantes para os cálculos analíticos da energia são apresentados.

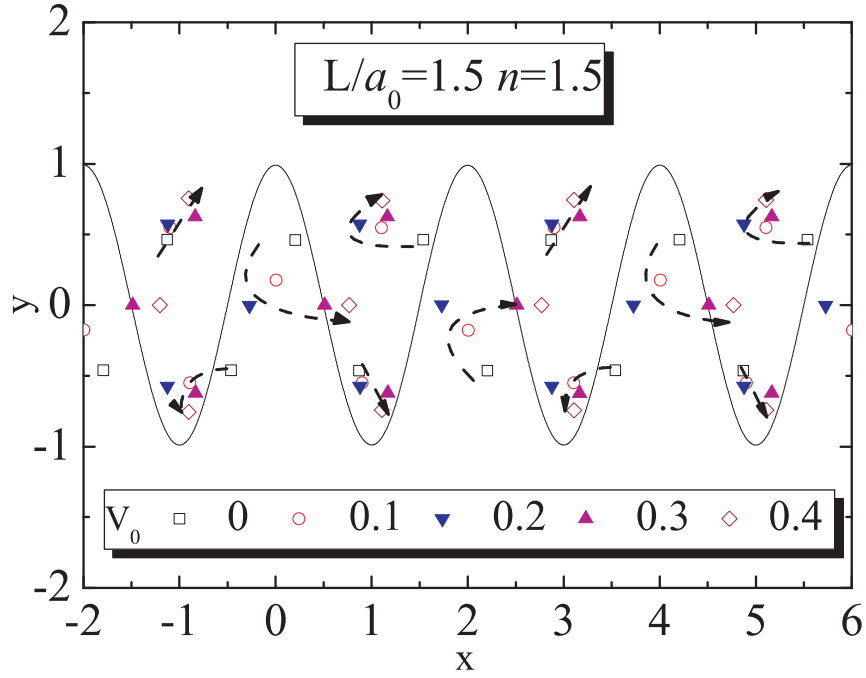


Figura 24: Trajetória das partículas para diferentes valores de V_0 próximos ao mínimo de potencial para o caso $n = 1.5$ e $L/a_0 = 1.5$.

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{n}{Np} \sum_j \frac{e^{-kNpj/n}}{j} \\
 &+ \frac{2n}{N^2p^2} \sum_{q=1}^{Np-1} \sum_{l=q+1}^{Np} \sum_j \frac{e^{-kNp/n\sqrt{j^2+(p-q)^2c^2}}}{\sqrt{j^2+(p-q)^2c^2}} \\
 &+ \frac{n}{N^2p^2} \sum_{q=1}^{Np-1} \sum_{l=q+1}^{Np} \frac{e^{-k(l-q)cNp/n}}{(l-q)c} \\
 &+ \frac{2c^2Np}{n^2} \sum_{l=1}^{Np/2} (l-1/2)^2,
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

no caso onde $N.p$ é par, e

$$\begin{aligned}
V = & \frac{n}{Np} \sum_j \frac{e^{-kNpj/n}}{j} \\
& + \frac{2n}{N^2p^2} \sum_{q=1}^{Np-1} \sum_{l=q+1}^{Np} \sum_j \frac{e^{-kNp/n\sqrt{j^2+(p-q)^2c^2}}}{\sqrt{j^2+(p-q)^2c^2}} \\
& + \frac{n}{N^2p^2} \sum_{q=1}^{Np-1} \sum_{l=q+1}^{Np} \frac{e^{-k(l-q)cNp/n}}{(l-q)c} \\
& + \frac{2c^2Np}{n^2} \sum_{l=1}^{Np/2} l^2,
\end{aligned} \tag{3.6}$$

se $N.p$ é um número ímpar.

O valor crítico de V_0 e a separação d entre as partículas em cada mínimo são apresentadas na Fig. 25. Um esboço da configuração em cada mínimo do substrato periódico com todos os parâmetros relevantes também é mostrado na figura interna na Fig.25(b). A dependência da lei de potência de V_0 e d/L com a densidade é encontrada.

3.4 Espectro de Fônons

Agora, analisaremos a dependência de V_0 em relação ao espectro dos modos normais. Nós seguimos aqui a aproximação harmônica e levamos em consideração a periodicidade do sistema no sentido não confinado (eixo x).

O presente modelo é um sistema estritamente bidimensional, onde o número de partículas na célula unitária e o número de graus de liberdade por célula unitária determina o número de ramos no espectro fônons. Se l é o número de partículas por célula unitária, existem então $2l$ modos no espectro fônons, dos quais metade deles correspondem a oscilações ao longo da cadeia, *i.e* ao longo do eixo x nós temos modos longitudinais, enquanto os outros são associados com vibrações ao longo da direção do confinamento (eixo y onde temos os modos transversais). Se as partículas na célula unitária oscilam em fase, o modo dominante é o acústico, enquanto que as oscilações fora de fase correspondem a modos óticos. Em geral, um modo normal pode ser classificado em uma das seguintes classes: longitudinal ótico (LO), longitudinal acústico (LA), transversal ótico (TO), ou transversal acústico (TA).

Na aproximação harmônica os modos normais são obtidos pela solução das equações de movimento:

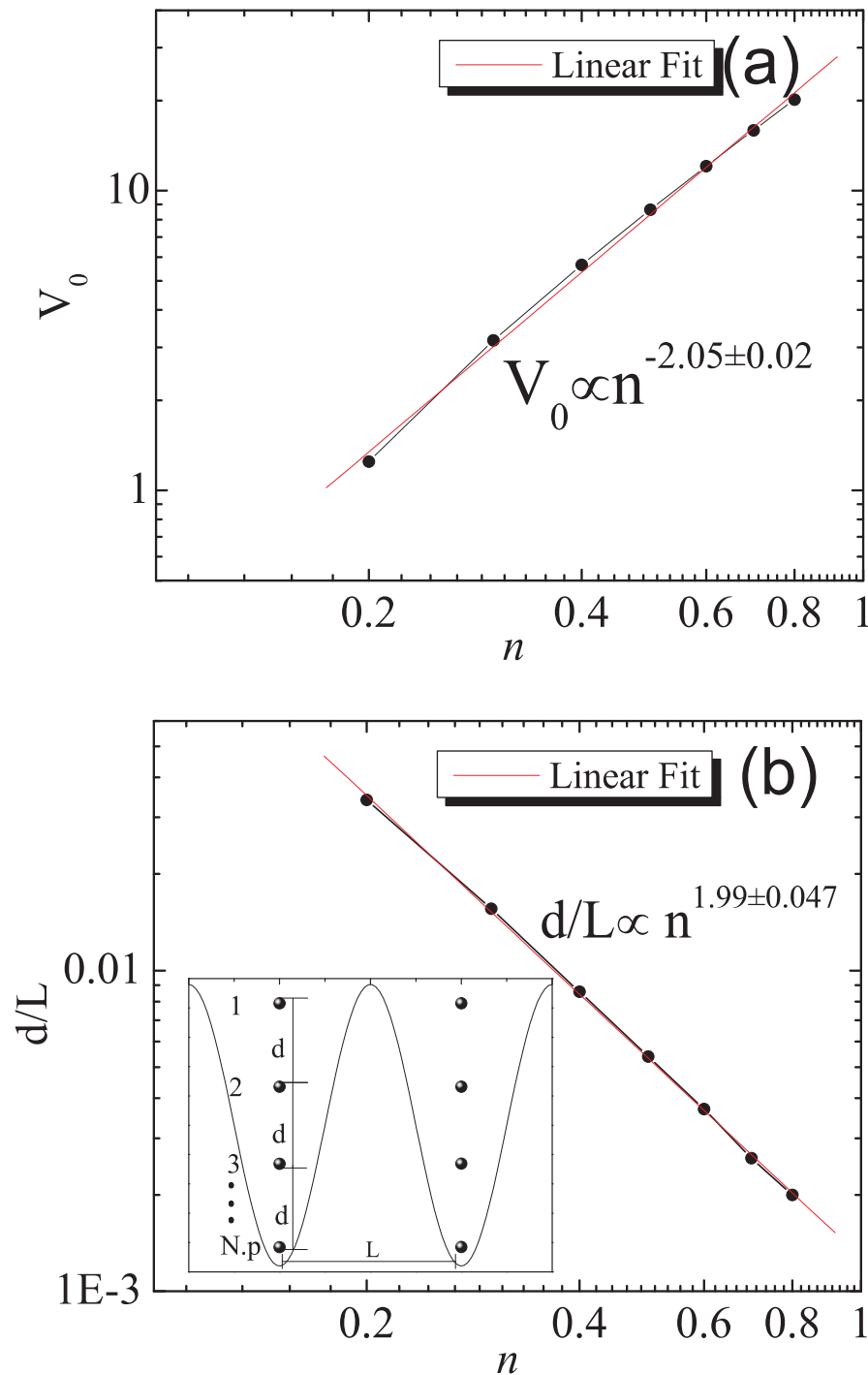


Figura 25: (a) Valor crítico de V_0 como função da densidade para a fase CAY. (b) A distância entre as partículas ao longo da direção y e em função da densidade na fase CAY. A inserção mostra um esquema da configuração de mínima energia com todos os parâmetros relevantes. A linha vermelha em ambas as figuras é um ajuste linear.

$$(\omega^2 \delta_{\mu\nu,ij} - D_{\mu\nu,ij})Q_{\nu,j} = 0, \quad (3.7)$$

onde $Q_{\nu,j}$ é o deslocamento da partícula j de sua posição de equilíbrio na direção ν , μ e ν representam aqui as coordenadas espaciais x e y , $\delta_{\mu\nu,ij}$ é uma matriz unitária e $D_{\mu\nu,ij}$ é a matriz dinâmica, definida por

$$D_{\mu\nu,ij} = \frac{1}{m} \sum_u \phi_{\mu,\nu}(u) e^{-iuqa}, \quad (3.8)$$

onde u é um inteiro associado a cada célula unitária. As forças constantes são dadas por

$$\phi_{\mu,\nu}(u) = \partial_\mu \partial_\nu \frac{\exp(-\kappa \sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2})}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2}}, \quad (3.9)$$

com $(x-x')$ = distância entre partículas ao longo do eixo x e $(y-y')$ = distância entre as cadeias com (x,y) e (x',y') sendo as posições de equilíbrio das partículas na célula unitária, e

$$\phi_{\mu,\nu}(u=0) = - \sum_{u \neq 0} \phi_{\mu,\nu}(u). \quad (3.10)$$

O espectro de fônons é dado em unidades de $\omega_0/\sqrt{2}$. A matriz dinâmica completa para o regime de uma e de duas cadeias são dadas no apêndice deste capítulo.

As frequências para as configurações de uma cadeia no caso $V_0 = 0$, são dadas por $\omega_l = \sqrt{A_1}$ para o modo acústico e $\omega_t = \sqrt{1 + A_2}$ para o modo ótico, A_1 e A_2 são definidos no apêndice deste capítulo.

As frequências para a configuração de uma cadeia quando nós temos $V_0 \neq 0$ e um arranjo de duas cadeias pode ser dado por:

$$\omega_l = \sqrt{\frac{1}{4}(B_1 + B_3 \pm \sqrt{B_1^2 + 4B_5B_6 - 2B_1B_3 + B_3^2 + sub})} \quad (3.11)$$

para os modos longitudinais, e por

$$\omega_t = \frac{1}{2} \sqrt{4 + B_2 + B_4 \pm \sqrt{B_2^2 + 4B_6B_8 - 2B_2B_4 + B_4^2}} \quad (3.12)$$

para os modos transversais. As expressões para B_1, B_2, \dots, B_6 E são dadas no Apêndice.

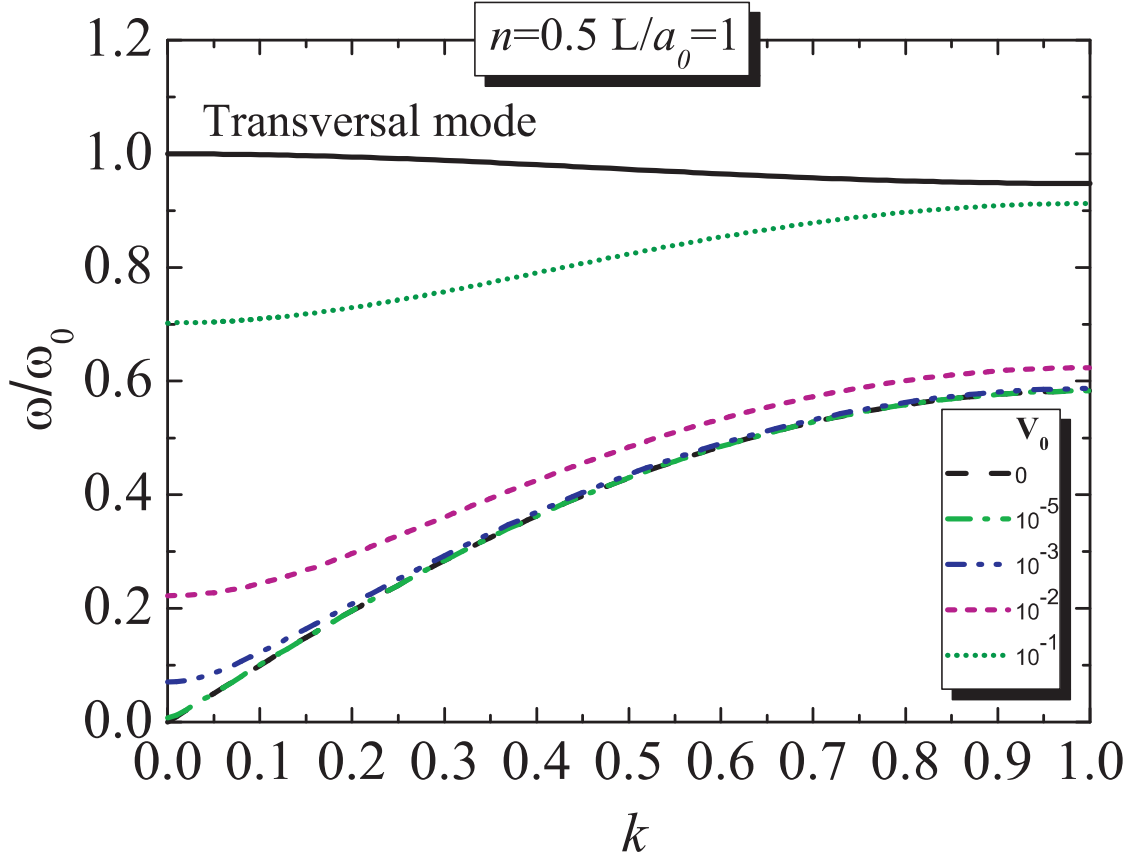


Figura 26: Espectro de fônons para diferentes valores de V_0 no caso $n = 0.5$ e $L/a_0 = 1$.

Aqui $sub = 8V_0\pi^2\cos(\pi c_x)$ é o termo relacionado ao substrato periódico. o número de onda k para o regime de uma e de duas cadeias está em unidades de $2\pi/L$, onde L é o comprimento da célula unitária na direção x .

Na Fig. 26(a), o espectro de fônons para a configuração de uma cadeia é apresentado para diferentes valores de V_0 , densidade fixa $n = 0.5$ e $L/a_0 = 1$. Neste caso, existe apenas uma partícula por célula unitária localizada em cada mínimo do substrato resultando em somente um modo transversal e um longitudinal. A frequência do modo longitudinal aumenta com o aumento de V_0 , e existe uma abertura neste modo em $k = 0$. A razão é que o potencial periódico atua localmente como um confinamento parabólico na forma $V(x) \simeq V_0 \frac{2\pi^2}{L^2} x^2$ com frequência $\omega = \sqrt{V_0/m} \frac{2\pi}{L}$. O gap $k = 0$ com esta frequência corresponde a valores não muito pequenos de V_0 . O modo transversal corresponde a oscilação de partículas na direção y e é portanto praticamente independente de V_0 .

Na Fig. 27, a curva de dispersão para $n = 0.5$ e $L/a_0 = 2$ são apresentadas para diferentes valores de V_0 . Como observado na Fig. 18, a presença de um substrato ($V_0 \neq 0$) modifica o número de partículas na célula unitária de modo que o número de ramos no espectro de fônons aumenta quando comparado ao caso $V_0 = 0$ [Fig. 27(a)]. Para $V_0 \neq 0$

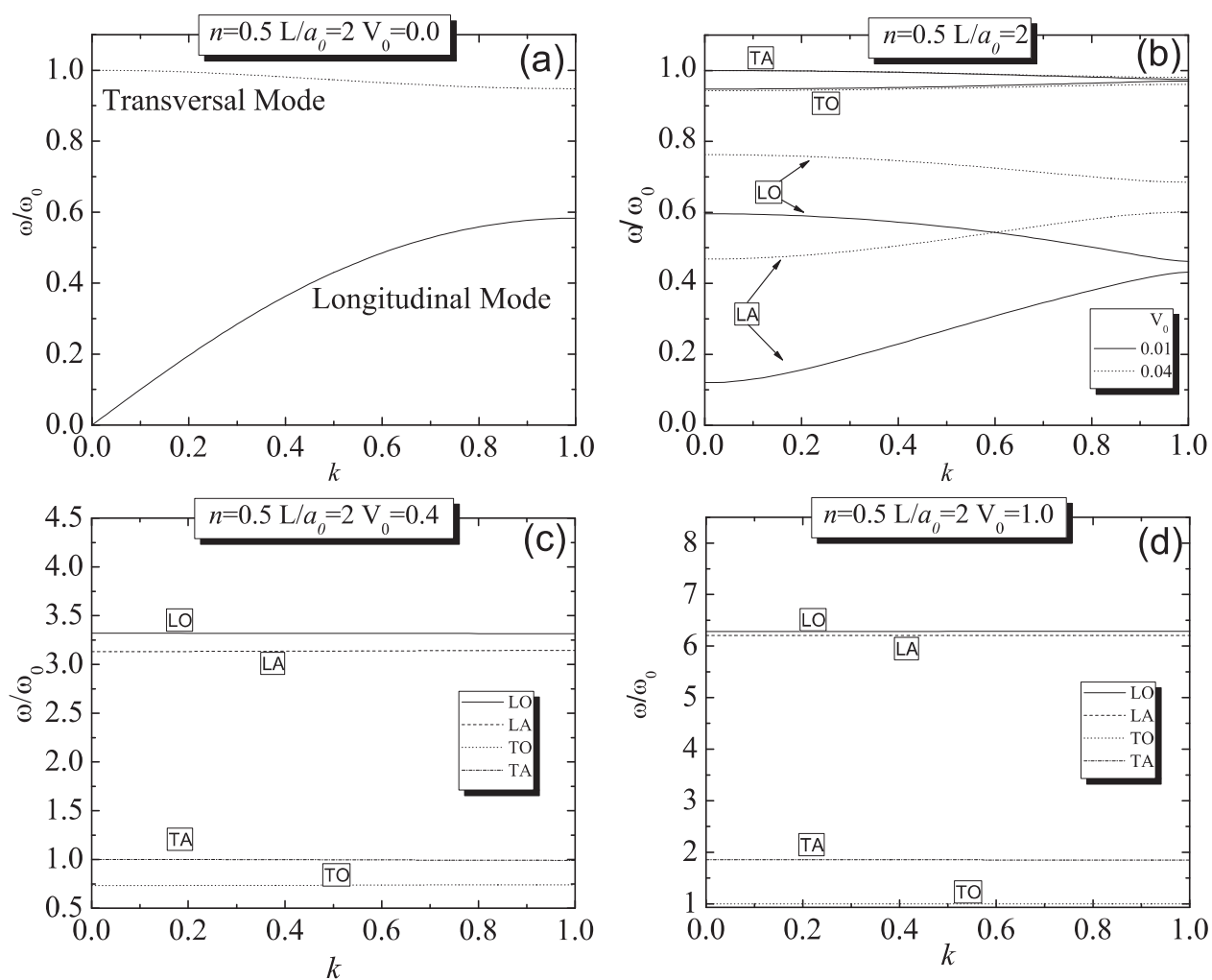


Figura 27: Espectro de fônons para diferentes valores de V_0 no caso $n = 0.5$ e $L/a_0 = 2$.

existem duas partículas por célula unitária e conseqüentemente quatro modos no espectro de fônons. Quando V_0 aumenta, a frequência do modo LA também aumenta, o qual pode ser explicado tendo-se em mente que para pequenos valores de V_0 , existe uma pequena repulsão eletrostática entre partículas vizinhas, de modo que essas partículas oscilam horizontalmente sem maiores dificuldades. O comportamento oposto é encontrado para o modo transversal ótico, *i.e.*, diminui com o aumento de V_0 . A distância entre partículas adjacentes no mesmo mínimo do substrato torna-se menor, e a força repulsiva entre elas então aumenta e atua como uma força retardadora.

O modo LO tem um comportamento bastante diferente em relação ao modo TO, *i.e.*, há um endurecimento de sua frequência, quando V_0 aumenta, o qual é consequência de uma larga repulsão devido a proximidade entre as partículas. Para um valor suficientemente grande de V_0 [Fig. 27(c)] o espectro dos modos normais torna-se discreto, *i.e.* frequências tornam-se independentes em k , o que significa que a velocidade de grupo é zero e o modo torna-se localizado.

Como comentado anteriormente, para $V_0 \geq 0.8$ ocorre uma transição de fase estrutural para o arranjo de duas cadeias com partículas alinhadas ao longo da direção y (fase CAY) em cada mínimo do substrato [Fig. 18]. Novamente, devido ao forte confinamento os modos são localizados, e um espectro discreto é encontrado [Fig. 27(c)] com largas frequências para os modos longitudinais. Os modos transversais também apresentam um aumento na frequência devido ao largo confinamento na direção y .

Agora nós iremos discutir o comportamento das curvas de dispersão de nosso sistema para densidade $n = 1.0$ e $L/a_0 = 1$, [Fig. 28]. Como mostrado anteriormente [Fig. 20], as partículas permanecem na configuração de duas cadeias para todos os valores de V_0 com mudanças apenas em suas estruturas internas. Novamente o potencial devido ao substrato induz lacunas (*gaps*) nas frequências dos modos normais como mostrado na Fig. 28. Os modos TA, TO, LA e LO aumentam com o aumento de V_0 .

No caso do modo LA, para baixos valores de V_0 as partículas não estão alinhadas, tendo mais liberdade para oscilar na direção horizontal. Quando V_0 aumenta, a força eletrostática torna-se maior (partículas agora estão alinhadas) tornando as oscilações bem mais duras de ocorrer ao longo do canal.

O modo LO também aumenta com o aumento de V_0 . Isto é uma consequência da força do potencial do substrato, o qual prende as partículas em suas posições de equilíbrio, reduzindo dessa forma a oscilação fora de fase das partículas. A frequência TO aumenta levemente, pois o movimento fora de fase é mais difícil de ocorrer. O modo de frequência

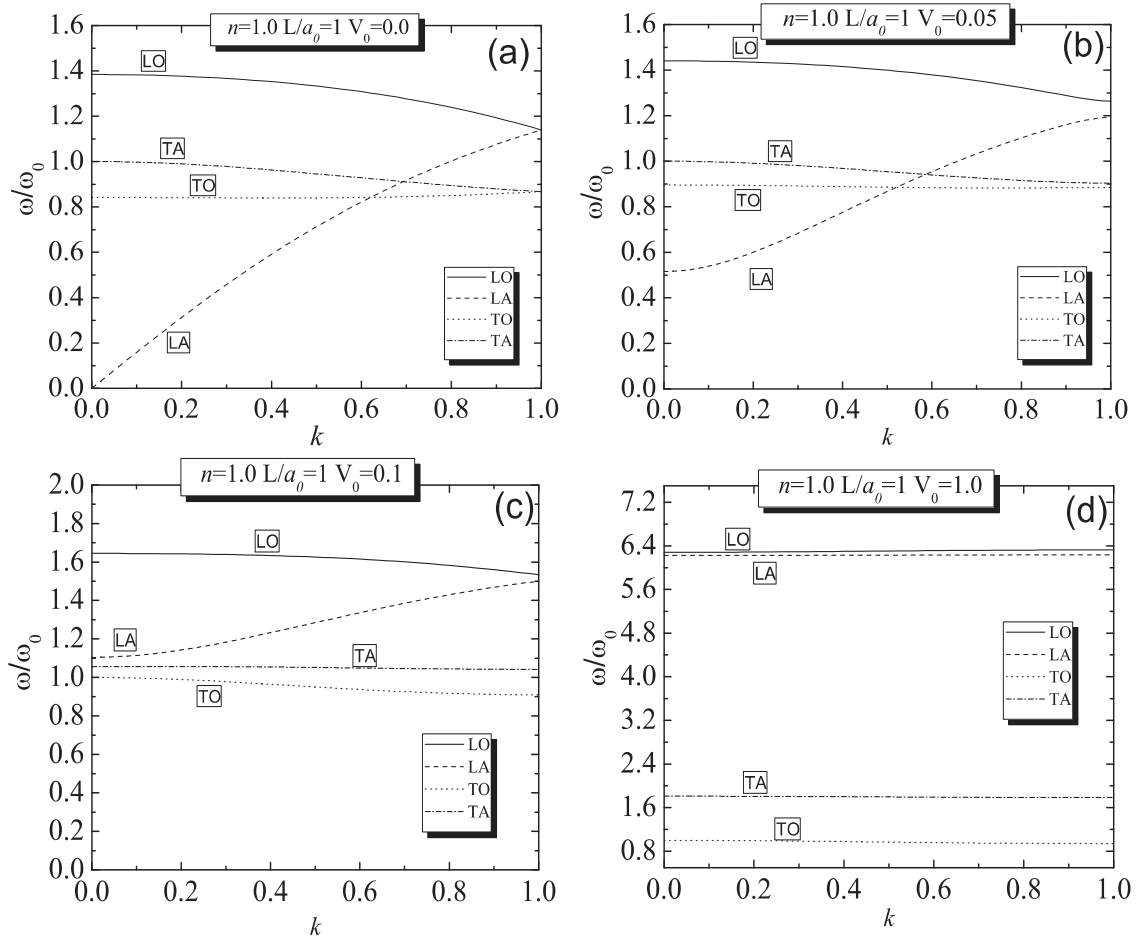


Figura 28: Espectro de fônons para diferentes valores de V_0 no caso $n = 1$ e $L/a_0 = 1$.

TA é quase independente de V_0 pois corresponde a oscilações na direção y e é portanto determinado pelo potencial de confinamento harmônico com frequência ω_0 .

Para a fase CAY, $V_0 > 0.16$, o espectro dos modos normais torna-se discreto [Fig. 28(d)], como no caso $n = 0.5$, $L/a = 2.0$. Os modos são quase constante, devido ao forte potencial de confinamento imposto pelo substrato juntamente com o potencial de confinamento harmônico.

3.5 Conclusões

Investigamos a estrutura e propriedades dinâmicas de um sistema bidimensional repulsivo de partículas confinadas por um canal parabólico e submetidos a um potencial periódico unidimensional (substrato). As configurações de estado fundamental foram obtidas analiticamente e numericamente, onde para o último caso usamos simulações por meio de dinâmica molecular. O espectro de fônons também foi calculado analiticamente para uma configuração de uma e de duas cadeias através da aproximação harmônica.

As principais características da estrutura e do espectro de modo normal foram estudados (para diferentes densidades) em função da periodicidade (L) e da intensidade (V_0) do substrato, que são parâmetros experimentalmente ajustáveis em sistemas como por exemplo, colóides na presença de um campo de luz periódico composto de dois feixes de laser que se interferem. Um conjunto interessante de configurações de estado fundamental com porosidade controlável é observado principalmente em função de V_0 , através de diversas transições estruturais de primeira ou segunda ordem. Estes arranjos são regidos principalmente pelo fato que as partículas tendem a ir para os mínimos do substrato periódico, modificando a simetria das estruturas ordenadas. No entanto, para V_0 pequeno a interação repulsiva entre as partícula é dominante e as partículas são encontradas em todas as posições possíveis no potencial periódico, incluindo regiões próximas aos máximos do potencial. Para V_0 grande, as partículas cada vez mais são atraídas para os poços do potencial periódico.

Para alguns casos específicos, descobrimos transições estruturais onde o número de partículas na célula unitária do sistema periódico mudou, o que implica por exemplo, um número diferente de modos no espectro de fônons, que é um aspecto interessante do comportamento dinâmico do sistema, especialmente para aplicações em cristais fonônicos.

As frequências dos modos normais, depende da densidade linear do sistema, da periodicidade e intensidade do substrato periódico. Nós observamos regiões no espectro de

fônons não acessíveis, o que indica que há frequências bloqueadas pelo cristal. Para V_0 além de um valor crítico e para valores específicos de taxa de taxa de L/a_0 o sistema encontra-se em uma configuração especial, onde as partículas estão alinhados em cada um mínimo do substrato periódicos e perpendiculares à direção x . Para tal configuração as frequências dos modos normais tornam-se independente do vetor de onda e os modos localizam-se em um pequeno intervalo de frequência.

3.6 Apêndice

A matriz $\omega^2 \mathbf{I} - \mathbf{D}$ (onde \mathbf{I} é a matriz unitária e \mathbf{D} é a matriz dinâmica) é usada nos cálculos dos modos normais para as configurações de uma e de duas cadeias. A matriz dinâmica para o arranjo de uma cadeia quando $V_0 = 0$ é:

$$\begin{bmatrix} \omega^2 - A_1 & 0 \\ 0 & (\omega^2 - \omega_0^2) - A_2 \end{bmatrix},$$

onde as quantidades A_1 e A_2 são dadas por:

$$A_1 = \sum_{j=1}^{\infty} n^3 \frac{e^{-\kappa j/n}}{j^3} \left[2 + \frac{2\kappa j}{n} + \frac{\kappa^2 j^2}{n^2} \right] [1 - \cos(k\pi j)] + V_0 \pi n^2 \cos(\pi j) \quad (3.13)$$

$$A_2 = \sum_{j=1}^{\infty} n^3 \frac{e^{-\kappa j/n}}{j^3} \left[1 + \frac{\kappa j}{n} \right] [1 - \cos(k\pi j)] \quad (3.14)$$

O número de onda adimensional k está em unidades de $2\pi/L$. A matriz dinâmica para a configuração de uma cadeia $V_0 \neq 0$ e para a configuração de duas-cadeias é:

$$\begin{bmatrix} \omega^2 - B_1 - sub & 0 & -B_5 & 0 \\ 0 & \Delta\omega^2 - B_2 & 0 & -B_6 \\ -B_7 & 0 & \omega^2 - B_3 - sub & 0 \\ 0 & -B_8 & 0 & \Delta\omega^2 - B_4 \end{bmatrix},$$

onde $\Delta\omega^2 = \omega^2 - \omega_0^2$. As quantidades B_1, B_2, B_3, B_4, B_5 e B_6 são dadas por:

$$\begin{aligned}
B_1 &= \sum_{j=1}^{\infty} n^3 \frac{e^{-2\kappa r/n}}{(2r)^3} \left[(j - c_x)^2 \left(\frac{3}{r^2} + \frac{6\kappa}{nr} + \frac{4\kappa^2}{n^2} \right) \right. \\
&\quad \left. - \left(1 + \frac{2\kappa r}{n} \right) \right] + \sum_{j=1}^{\infty} n^3 \frac{e^{-2\kappa j/n}}{(2j)^3} \left[2 + \frac{4\kappa j}{n} + \frac{(2\kappa j)^2}{n^2} \right] \\
&\quad \times [1 - \exp(ikjL)]
\end{aligned} \tag{3.15}$$

$$\begin{aligned}
B_2 &= \sum_{j=1}^{\infty} n^3 \frac{e^{-2\kappa r/n}}{(2r)^3} \left[\frac{3c_y^2}{r^2} + \frac{4\kappa^2 c_y^2}{n^2} + \frac{6\kappa c_y^2}{nr} - \left(1 + \frac{\kappa r}{n} \right) \right] \\
&\quad - \sum_{j=1}^{\infty} n^3 \frac{e^{-2\kappa j/n}}{(2j)^3} \left[1 + \frac{2\kappa j}{n} \right] [1 - \exp(ikjL)],
\end{aligned} \tag{3.16}$$

$$\begin{aligned}
B_3 &= \sum_{j=1}^{\infty} n^3 \frac{e^{-2\kappa r_1/n}}{(2r)^3} \left[(j - 1 + c_x)^2 \left(\frac{3}{r^2} + \frac{6\kappa}{nr} + \frac{4\kappa^2}{n^2} \right) \right. \\
&\quad \left. - \left(1 + \frac{2\kappa r_1}{n} \right) \right] + \sum_{j=1}^{\infty} n^3 \frac{e^{-2\kappa j/n}}{(2j)^3} \left[2 + \frac{4\kappa j}{n} + \frac{(2\kappa j)^2}{n^2} \right] \\
&\quad \times [1 - \exp(ikjL)]
\end{aligned} \tag{3.17}$$

$$\begin{aligned}
B_4 &= \sum_{j=1}^{\infty} n^3 \frac{e^{-2\kappa r_1/n}}{(2r_1)^3} \left[\frac{3c_y^2}{r_1^2} + \frac{4\kappa^2 c_y^2}{n^2} + \frac{6\kappa c_y^2}{nr_1} - \left(1 + \frac{\kappa r_1}{n} \right) \right] \\
&\quad - \sum_{j=1}^{\infty} n^3 \frac{e^{-2\kappa j/n}}{(2j)^3} \left[1 + \frac{2\kappa j}{n} \right] [1 - \exp(ikjL)]
\end{aligned} \tag{3.18}$$

$$\begin{aligned}
B_5 &= \sum_{j=1}^{\infty} n^3 \frac{e^{-2\kappa r/n}}{(2r)^3} \left[(j - c_x)^2 \left(\frac{3}{r^2} + \frac{6\kappa}{nr} + \frac{4\kappa^2}{n^2} \right) \right. \\
&\quad \left. - \left(1 + \frac{2\kappa r}{n} \right) \right] [\exp(ikL(j - c_x))]
\end{aligned} \tag{3.19}$$

$$\begin{aligned}
B_6 &= \sum_{j=1}^{\infty} n^3 \frac{e^{-2\kappa r/n}}{(2r)^3} \left[\frac{3c_y^2}{r^2} + \frac{4\kappa^2 c_y^2}{n^2} + \frac{6\kappa c_y^2}{nr} - \left(1 + \frac{\kappa r}{n} \right) \right] \\
&\quad \times [\exp(ikL(j - c_x))],
\end{aligned} \tag{3.20}$$

$$B_7 = \sum_{j=1}^{\infty} n^3 \frac{e^{-2\kappa r_1/n}}{(2r)^3} \left[(j-1+c_x)^2 \left(\frac{3}{r^2} + \frac{6\kappa}{nr} + \frac{4\kappa^2}{n^2} \right) - \left(1 + \frac{2\kappa r_1}{n} \right) \right] [\exp(ikL(j+c_x))] \quad (3.21)$$

$$B_8 = \sum_{j=1}^{\infty} n^3 \frac{e^{-2\kappa r_1/n}}{(2r_1)^3} \left[\frac{3c_y^2}{r_1^2} + \frac{4\kappa^2 c_y^2}{n^2} + \frac{6\kappa c_y^2}{nr_1} - \left(1 + \frac{\kappa r_1}{n} \right) \right] \times [\exp(ikL(j+c_x))], \quad (3.22)$$

onde $r = \sqrt{(i-c_x)^2 + c_y^2}$, $r_1 = \sqrt{(i-1+c_x)^2 + c_y^2}$, o número de onda adimensional k está escrito em unidades de $2\pi/L$, $i = \sqrt{-1}$ e $sub = 8V_0\pi^2 \cos(\pi c_x)$.

4 *Difusão em um sistema quasi-uni-dimensional com potencial periódico*

4.1 Introdução

A difusão pode ser definida como o movimento de partículas entre regiões de diferentes concentrações. No entanto, a difusão também pode ocorrer mesmo quando não existe um gradiente de concentração aplicada. Exemplos clássicos são: difusão de calor; difusão molecular, a qual é um transporte de moléculas de uma região de maior concentração para uma região de menor de concentração devido ao movimento molecular aleatório e movimento browniano [84], que é um movimento aleatório de partículas microscópicas suspensas em um líquido ou gás, devido as colisões com o meio circundante.

O transporte de partículas em geometrias muito restritas, foi estudado por Harris em 1965 [85]. O autor considerou um conjunto unidimensional (1D) de partículas duras difundindo-se ao longo de uma linha de tal modo que as partículas não podem cruzar-se umas às outras. Neste sistema fortes correlações aparecem entre as partículas, de modo que o deslocamento de partículas individuais impulsiona o deslocamento de outras partículas ao longo da mesma direção. Como consequência, a sequência na qual as partículas estão dispostas se mantém ao longo do tempo (condição de difusão em linha). Este fenômeno ficou conhecido como regime de difusão em linha ou *single-file diffusion* (SFD). Essa restrição provoca alterações fundamentais no comportamento difusivo, dando origem a regimes difusivos anômalos.

Nas últimas décadas, o regime de difusão em linha tem sido extensivamente estudado devido a numerosas aplicações na biologia, química e física. Alguns exemplos são o fluxo de íons, colóides e líquidos através de canais de tamanho molecular em membranas [86, 87, 88], efeitos de filtro molecular devido ao transporte de moléculas adsorventes através de microporos [89], transporte de colóides em canais quasi-unidimensionais [90, 91, 92]

e separação nanofluidica de macromoléculas rígidas como o DNA através de nanofiltros [93]. Uma propriedade fundamental do regime de SFD é que o deslocamento quadrático médio (MSD), de uma partícula, para tempos muito maiores que τ (tempo necessário para que uma partícula se mova uma fração significativa da distância média entre elas) é proporcional à raiz quadrada do tempo, é dado por:

$$\lim_{t \gg \tau} W(t) = 2F\sqrt{t}, \quad (4.1)$$

onde F é o fator de mobilidade de difusão em linha, t é o tempo e $W(t) = \langle \Delta x^2 \rangle$. Processos de difusão em linha, ao contrário daqueles processos que ocorrem em duas e três dimensões, não podem ser descritos por um coeficiente de difusão e portanto, não obedecem a lei de Fick. Esse comportamento não Fickiano é uma propriedade fundamental do SFD, que não leva a um aumento linear de $W(t)$ com o tempo, e por isso é chamado de difusão anômala. Para a difusão normal, o coeficiente de difusão é definido pela relação: $\langle \Delta x^2 \rangle = 2Dt$, onde D é o coeficiente de difusão. Esta relação é válida até um tempo característico, a partir do qual as colisões de partículas tornam-se importantes e o comportamento subdifusivo descrito na equação (4.1) aparece.

Em um recente trabalho de Kollmann [94] foi mostrado que $W(t)$ é determinado pelo comportamento coletivo de curta duração e de larga escala das partículas do sistema. A equação (4.1) é válida para qualquer potencial de interação, enquanto o comprimento de correlação ¹ entre as partículas é finito e é válida para qualquer sistema físico no estado líquido. Além disso, essa relação é única, no caso dos sistemas clássicos e no caso dos sistemas superamortecidos.

As primeiras tentativas experimentais para observar Eq. (4.1) foram realizadas em materiais zeolíticos, os quais consistem de longos poros quase cilíndricos, com diâmetros de vários ângstroms [95]. No entanto, evidências experimentais da ocorrência de SFD, como previsto por diferentes autores, permanecem contraditórios. Evidências experimentais confirmando essa difusão anômala foram encontradas por Wei *et al.*, os quais investigaram a dinâmica de colóides paramagnéticos em canais quasi-unidimensionais (Q1D). Os resultados experimentais mostraram que, no limite de tempos longos, o deslocamento quadrático médio se comporta de acordo com a equação (4.1).

Vários modelos analíticos têm sido propostos para o estudo do SFD [96, 97]. Como

¹O comprimento de correlação é uma medida do intervalo em que flutuações em uma região do espaço estão correlacionadas (sofrem influências) de outras flutuações noutra região. Dois pontos que estão separados por uma distância maior do que o comprimento de correlação terão flutuações que são relativamente independentes, isto é, não correlacionadas.

exemplo de um processo de SFD podemos citar o trabalho com partículas interagentes realizado por Nelissen *et al.* na Ref. [92]. Os autores demonstraram que a ocorrência de SFD depende diretamente da interação entre as partículas, o qual poderia ser suprimido se a interação for suficientemente forte, exibindo até mesmo um comportamento mais lento do que $t^{1/2}$. Uma formulação de Langevin para SFD [98] foi apresentada na Ref. [99].

Na maioria dos sistemas reais os canais não são perfeitos. Eles apresentam, por exemplo, enrugamentos na direção x do canal ou ainda flutuações de largura. Neste trabalho estudamos como exemplo, difusão de partículas carregadas em um canal Q1D onde existe um substrato periódico na direção x . Ao aumentarmos a intensidade (amplitude) do substrato observa-se uma transição de difusão normal, $W(t) \propto t$, considerando-se um curto intervalo de tempo (STR) para um regime subdifusivo em tempos intermédios (ITR), $W(t) \propto t^\alpha$, com $\alpha < 1$, o qual depende da intensidade do potencial periódico.

Para certos valores da densidade de partículas, uma dependência não-monotônica de α com relação a intensidade do potencial periódico é encontrada. Para regimes de tempos muito longos (LTR), a difusão normal é recuperada, ou seja, $W(t) \propto t$. Um exemplo típico da dependência temporal do MSD $W(t)$ é mostrada na Fig. 29, onde se apresentam os três diferentes regimes de difusão.

Em nosso trabalho anterior (Ref. [100]), apresentado no capítulo 2, estudamos as estruturas de mínima energia para este mesmo sistema em função da amplitude do potencial periódico considerando-se diferentes valores de densidade. Algumas transições estruturais de primeira e segunda ordem foram encontradas entre as diferentes configurações de partículas configurações deste sistema.

4.2 Modelo do sistema e aproximação numérica

O sistema é composto por N partículas idênticas que interagem entre si através de um potencial de Coulomb blindado (potencial de Yukawa). As partículas estão restritas a se moverem em um plano bidimensional (2D), estão submetidas a um confinamento parabólico na direção y , e a um substrato periódico ao longo da direção x .

Em nosso sistema, a difusão dessas partículas coloidais movendo-se em um líquido não-magnético é superamortecida e as equações de movimento estocásticas de Langevin podem ser substituídas por aquelas que descrevem um movimento browniano [101]:

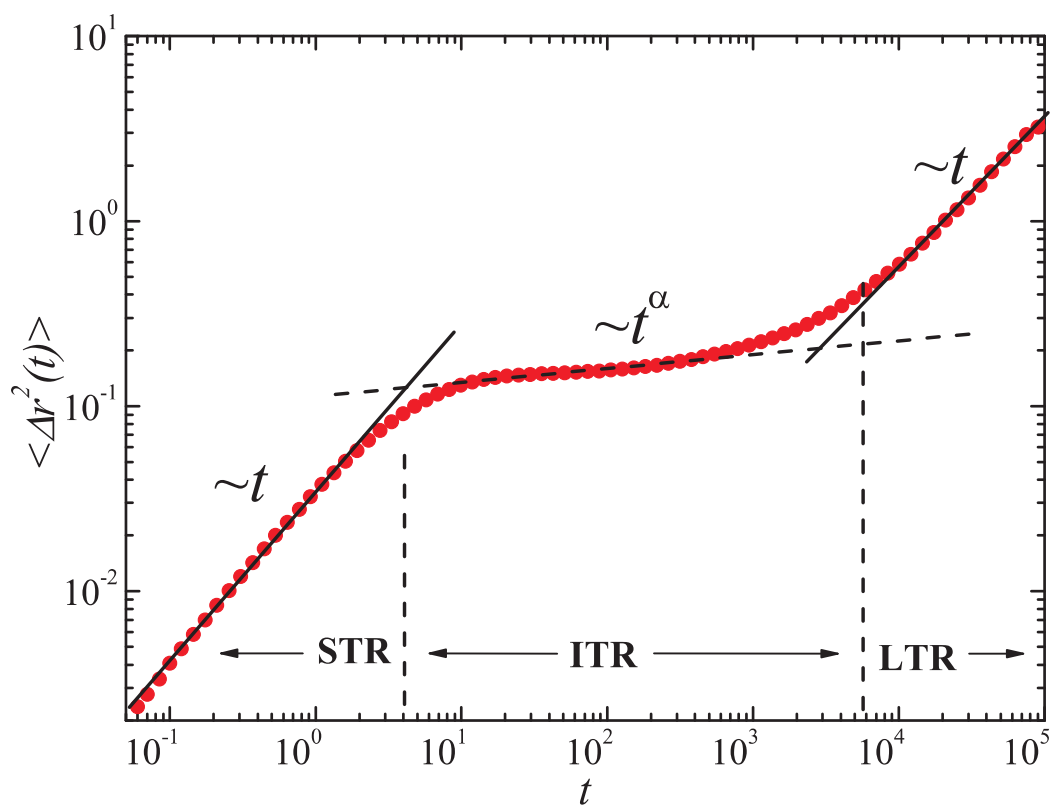


Figura 29: Exemplo da dependência temporal do deslocamento quadrático médio (curva vermelha) e indicação dos três diferentes regimes cuja dependência temporal é mostrada pelas linhas tracejadas.

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{D_i}{k_B T} \left(\sum_{j=1}^N \frac{dV_{int}(\vec{r}_{ij})}{d\vec{r}_i} + \frac{dV_c(\vec{r}_i)}{d\vec{r}_i} + \frac{dV_{sub}(\vec{r}_i)}{d\vec{r}_i} + \vec{F}_T^i \right), \quad (4.2)$$

onde \vec{r}_i e D_i são a posição da i -ésima partícula e o coeficiente de difusão, respectivamente, t é o tempo, k_B é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura absoluta do sistema.

Além disso $V_c(\vec{r}_i)$ representa o potencial de confinamento parabólico sendo $\vec{r}_i = (x_i, y_i)$, $V_{int}(\vec{r}_{ij})$ o potencial de interação entre as partículas, onde $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ é a distância entre as i -ésima e j -ésima partícula, $V_{sub}(\vec{r}_i)$ é o potencial periódico existente na direção x . O potencial de confinamento parabólico é dado por:

$$V_c(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} m \omega_0^2 y_i^2, \quad (4.3)$$

onde m é a massa de cada partícula, ω_0 é a intensidade do potencial confinante, e y_i a distância de cada partícula até o eixo central do confinamento. As partículas interagem por um potencial de Coulomb blindado dado por:

$$V_{int}(\vec{r}_{ij}) = \frac{q^2 e^{-|\vec{r}_i - \vec{r}_j|/\lambda_D}}{\epsilon |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (4.4)$$

onde q é a carga de cada partícula, ϵ é a constante dielétrica do meio e λ_D é o parâmetro de blindagem. O substrato periódico $V_{sub}(\vec{r}_i)$ atua sobre cada partícula do sistema, sendo dado por:

$$V_{sub}(\vec{r}_i) = V_0 \sum_i \cos\left(\frac{2\pi x_i}{L}\right), \quad (4.5)$$

onde V_0 é a intensidade do substrato periódico e L sua periodicidade.

\vec{F}_T^i é uma força flutuante aleatória, com as seguintes propriedades: $\langle \vec{F}_T \rangle = 0$ e $\langle F_T^i(t) F_T^j(t') \rangle = 2\eta k_B T \delta_{ij} \delta(t - t')$, o qual significa que apresenta uma distribuição normal (*i.e.* distribuição gaussiana), onde η é o coeficiente de fricção. A Eq. (4.2) pode ser escrita na forma adimensional:

$$\frac{d\vec{r}'_i}{dt'} = \Gamma \left(\sum_{j=1}^N \frac{dV'_{int}(\vec{r}'_{ij})}{d\vec{r}'_i} + \frac{dV'_c(\vec{r}'_i)}{d\vec{r}'_i} + \frac{dV'_{sub}(\vec{r}'_i)}{d\vec{r}'_i} + \vec{F}'_T^i \right), \quad (4.6)$$

onde as distâncias são expressas em unidades de r_0 , $\kappa = r_0/\lambda_D$. Aqui introduzimos um parâmetro de acoplamento Γ , o qual é a razão entre a energia potencial média e a energia cinética média por partícula, $\Gamma = \langle V \rangle / \langle K \rangle = (q^2 e^{-\kappa r_0}) / k_B T \epsilon r_0$. O tempo t' é dado por $t' = tD/r_0^2$. Além disso, a partir de agora iremos omitir os apóstrofes por simplicidade.

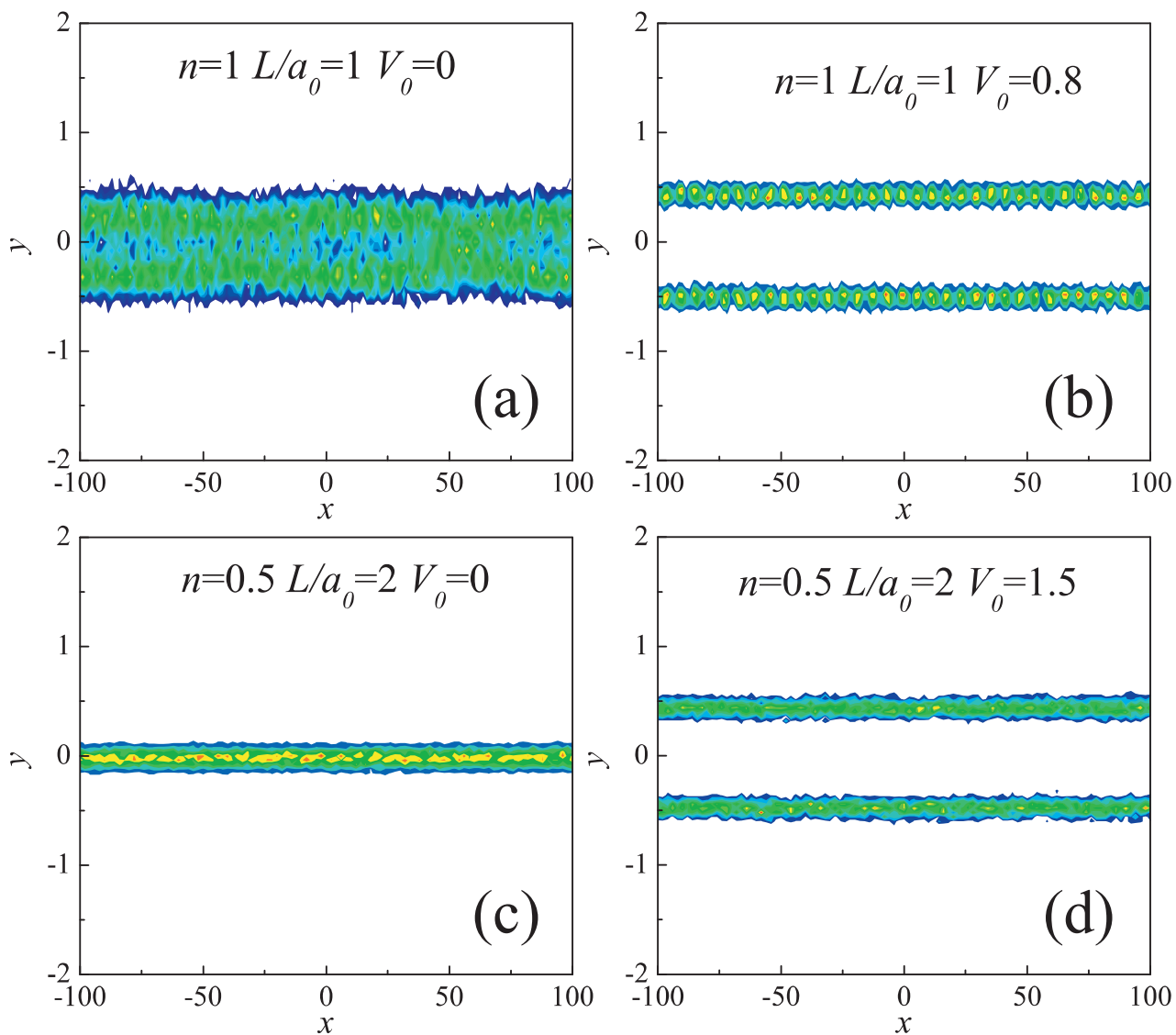


Figura 30: Posições das partículas tomadas no plano bidimensional durante o intervalo de tempo 5×10^8 para $\Gamma = 100$ considerando: (a) $n = 1.0$, $L/a_0 = 1.0$ e $V_0 = 0.0$, (b) $n = 1.0$, $L/a_0 = 1.0$ e $V_0 = 0.8$, (c) $n = 0.5$, $L/a_0 = 2.0$ e $V_0 = 0.0$, e (d) $n = 0.5$, $L/a_0 = 2.0$ e $V_0 = 1.5$.

Para a integração numérica das equações de movimento usamos o método de diferenças finitas de primeira ordem, com condições de contorno periódicas na direção x . O passo de tempo utilizado aqui foi $\Delta t = 0.0005$ e $\kappa = 1$, o qual é um valor típico utilizado para plasmas complexos e sistemas coloidais. O número de partículas utilizadas na simulação foi entre 300-400. As simulações foram realizadas considerando-se dois valores para o parâmetro de acoplamento Γ , ou seja, *i.e.* $\Gamma = 10$ e $\Gamma = 100$. Além disso, o sistema é definido em termos de V_0 , L e a densidade de partículas n a qual é a razão entre o número de cadeias N_{ch} e a_0 , *i.e.* $n = N_{ch}/a_0$ onde a_0 é a distância média entre as partículas em cada cadeia quando $V_0 = 0$. Exemplos das posições das partículas considerando-se intervalos de tempo muito longos são mostrados na Fig. 30 para diferentes valores de V_0 , n e L/a_0 . As configurações de uma cadeia e de duas cadeias são claramente visíveis. Uma situação de derretimento, onde se observa uma modificação na estrutura das partículas devido ao aumento de temperatura, pode ser visualizada na Fig. 30 (a), onde é possível observar que as partículas movem-se aleatoriamente entre as duas cadeias.

4.3 Resultados e discussões

Em geral, observa-se que a difusão ou transporte de partículas em um substrato periódico ocorre de forma mais lenta do que a difusão na ausência do mesmo, e sua magnitude depende do balanço energético entre as interações partícula-partícula e partícula-substrato [102, 103].

Neste capítulo vamos mostrar que esse a diminuição na difusão de partícula na presença de um substrato, nem sempre é válido para nosso sistema Q1D. Além disso, as transições estruturais podem ocorrer, dependendo da periodicidade do substrato e da densidade, a qual apresenta um impacto sobre o comportamento difusivo das partículas.

A fim de caracterizar a difusão do sistema, calcula-se o deslocamento quadrático médio (MSD) como segue:

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \right\rangle_{\Delta t^*} \quad (4.7)$$

onde r é a posição das partículas, N é o número total de partículas e $\langle \dots \rangle_{\Delta t^*}$ representa a média temporal considerando-se um longo intervalo de tempo Δt^* .

A fim de ilustrar os resultados obtidos, apresentamos a difusão do sistema em função da intensidade do substrato para configurações específicas, aquelas que foram obtidas e

discutidas no capítulo anterior desta tese. Estas configurações são: 1) a configuração de uma cadeia, onde as partículas estão alinhadas em uma única linha [Fig. 32(a)]; 2) a configuração de duas cadeias [Fig. 32(c),(d)]; 3) uma configuração dependente do substrato, onde transições estruturais de uma configuração de uma cadeia para duas cadeias podem ocorrer, alterando a intensidade do substrato periódico [Fig. 32(b)]. Além disso, vamos analisar o sistema acima considerando-se o mesmo no estado líquido ($\Gamma = 100$ e $\Gamma = 10$) e para diferentes valores de V_0 (intensidade do potencial periódico).

Três diferentes regimes de tempo podem ser distinguidos. Um exemplo típico é aquele mostrado na Fig. 29: i) regime de tempo curto (STR), no qual o movimento das partículas é superamortecido resultando em $\langle \Delta r^2(t) \rangle \sim t$, onde o deslocamento quadrático médio é dado por $\langle \Delta r^2(t) \rangle < (b.a_0)^2$ com b um parâmetro da ordem de $0.1 - 1$; ii) regime de tempo intermediário (ITR) onde $\langle \Delta r^2(t) \rangle \sim t^\alpha$, com $\alpha \leq 1$, onde tipicamente $(b.a_0)^2 < \langle \Delta r^2(t) \rangle < L^2$, sendo L a periodicidade do sistema; e (iii) o regime de tempos longos (LTR), aqui $\langle \Delta r^2(t) \rangle > L^2$ onde o movimento das partículas torna-se totalmente correlacionado [92] devido a invariância transacional, resultando em $\langle \Delta r^2(t) \rangle \sim t$, que é o comportamento do movimento superamortecido. Como estamos estudando um sistema infinito (condições periódicas na direção x) com um número finito de partículas, não vamos nos focar aqui no regime para tempos longos. Ao invés disso, vamos focar o presente no regime de tempo intermediário. O MSD no regime LTR é apenas um indicativo se as partículas estão localizadas ou não, nos mínimos do substrato periódico. Porém, não é suficiente para descrever a difusão considerando-se um limite de tempo muito longo, pois depende do número total de partículas consideradas.

Para o regime STR, as partículas não sentem a presença umas das outras e executam um movimento aleatório regular (*random walk*), levando a um regime de difusão normal. Este regime já foi intensamente estudado antes e portanto não será discutido aqui. Para os três regimes nós fitamos uma curva t^α onde α foi calculado de tal forma que os resultados da simulação coincidissem com a curva t^α no meio do regime ITR. A forma específica do regime transiente entre os casos analisados aqui não será objeto de estudo desta tese.

4.3.1 Regime de uma cadeia

Inspiração pelos nossos trabalhos anteriores relacionados a colóides carregados submetido a um substrato periódico [100], começaremos aqui com o caso mais simples com $n = 0.5$ e $L/a_0 = 1.0$, para o qual a configuração de uma cadeia foi encontrada no estado

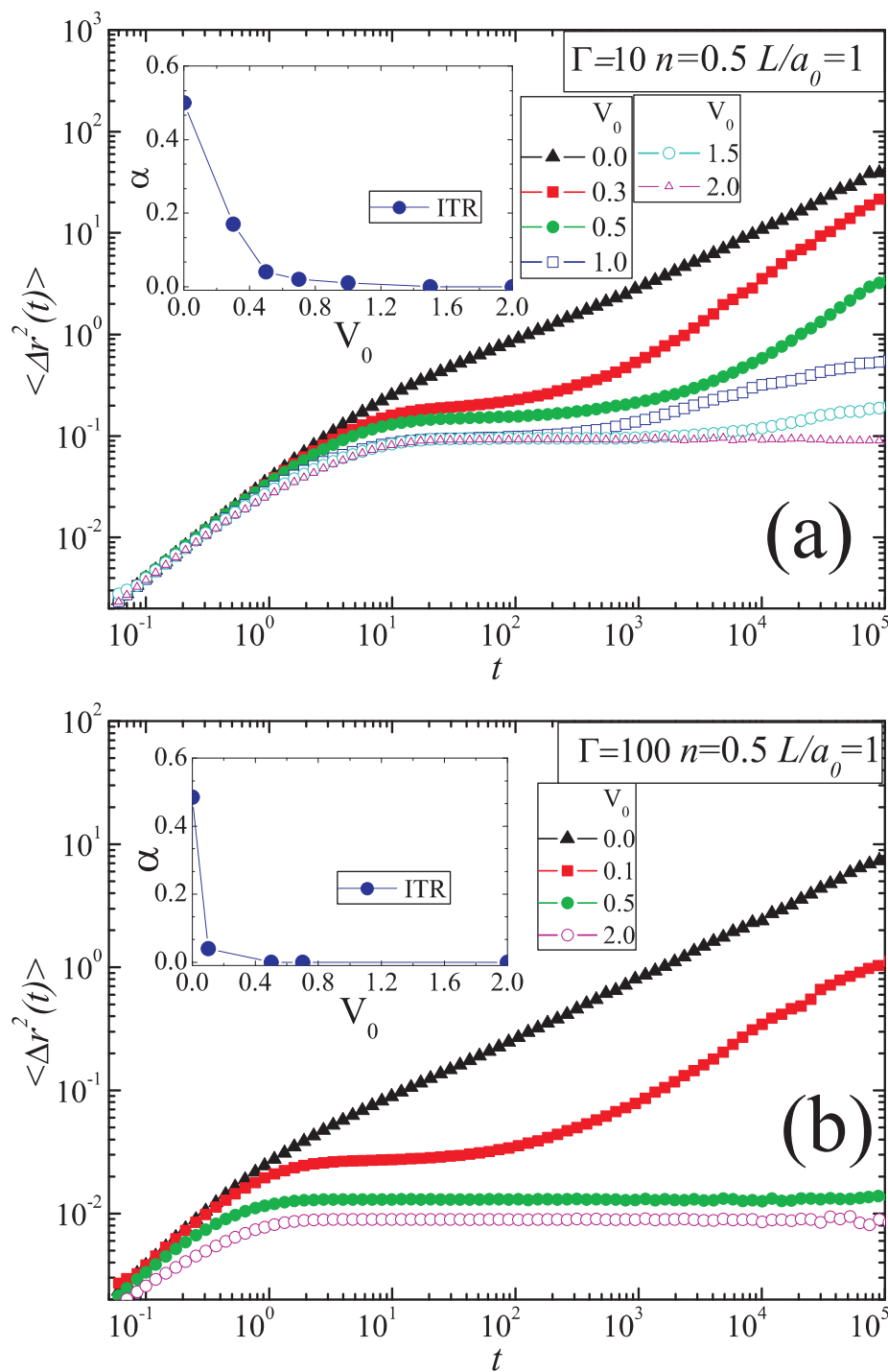


Figura 31: Log-log das curvas do deslocamento quadrático médio (MSD) tendo em conta tanto a direção x - assim como a direção y -, plotadas em função do tempo para $n = 0.5$, $L/a_0 = 1.0$ considerando (a) $\Gamma = 10$ e (b) $\Gamma = 100$. Uma lei de potência do coeficiente α para a região ITR é plotada em função de V_0 nas inserções (I) e (II), para $\Gamma = 10$ e $\Gamma = 100$

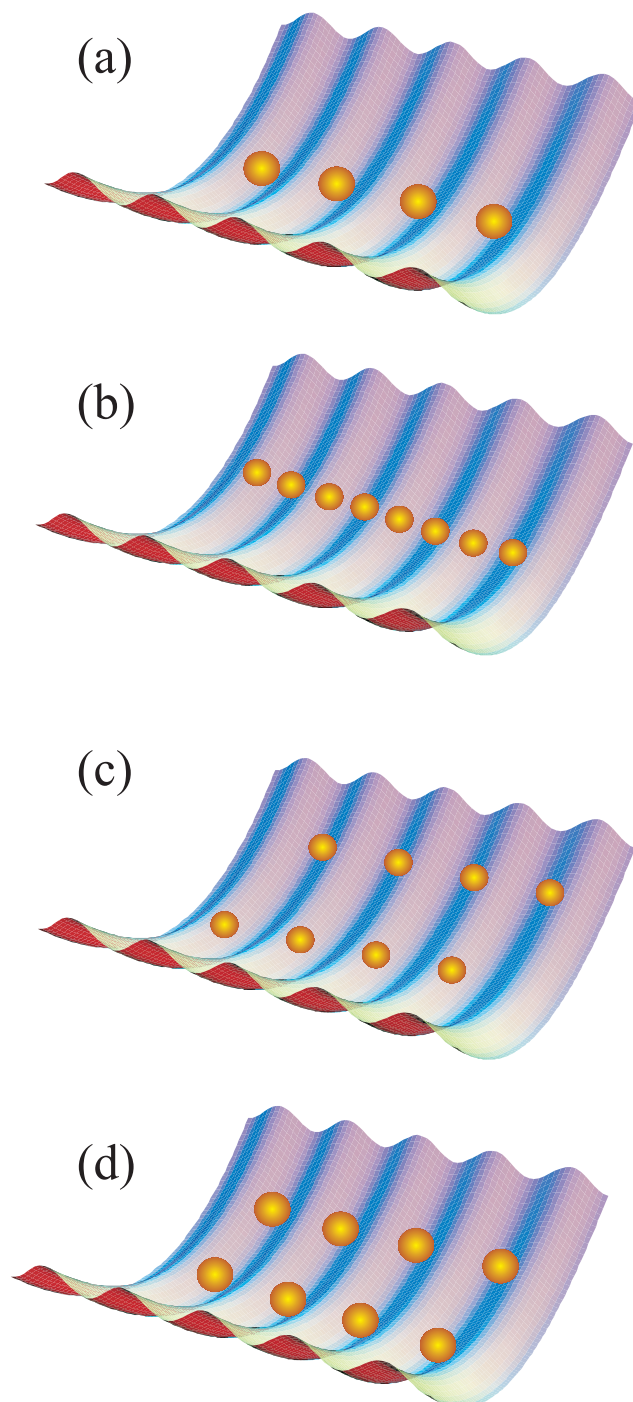


Figura 32: Esboços do modelo do sistema para as configurações: (a) uma cadeia, com uma partícula posicionada em cada mínimo do potencial periódico, (b) uma cadeia, com duas partículas posicionadas em cada mínimo, (c) duas cadeias, com partículas em uma configuração escalonada e (d) duas cadeias com partículas em uma configuração alinhada

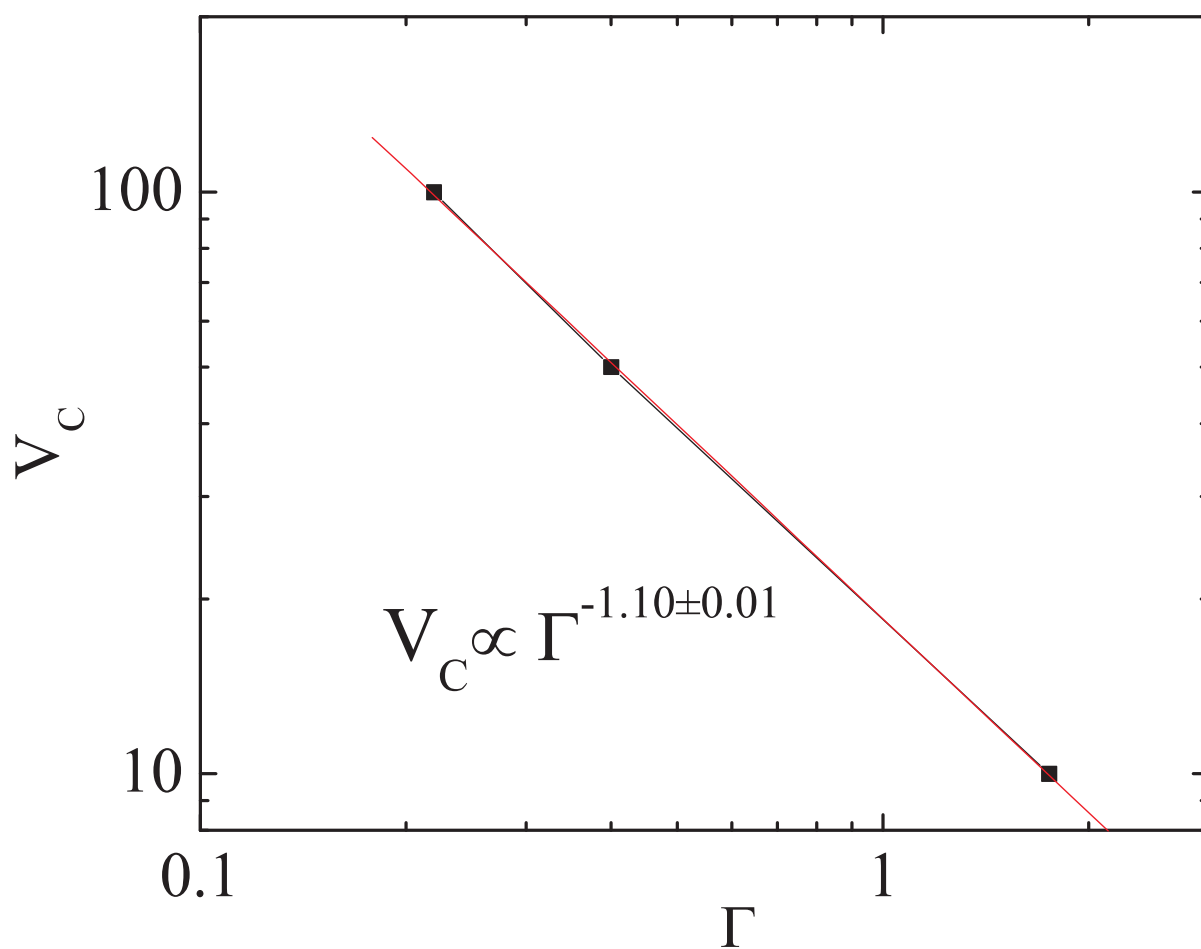


Figura 33: Valores críticos de V_0 para diferentes valores de Γ . Esta curva é uma lei de potência a qual foi fitada sobre nossos resultados.

fundamental. Para estes parâmetros, cada partícula é posicionada exatamente em cada mínimo do potencial periódico. Desse modo, a configuração não é afetada pela força do substrato.

Nas Figs. 31(a),(b), o MSD é plotado em função do tempo para $n = 0.5$, $L/a_0 = 1.0$, considerando-se $\Gamma = 10$ e $\Gamma = 100$. A inclinação α das curvas, no regime ITR, é plotada em função de V_0 (veja as inserções nas Figs. 31(a) e 31(b)).

No regime ITR o processo dinâmico torna-se subdifusivo. Entretanto, algumas características interessantes valem ser ressaltadas. Quando não existe substrato periódico, ou seja $V_0 = 0$, as curvas do MSD [Figs. 31(a),(b)], são caracterizadas por $\langle \Delta r^2(t) \rangle \propto t^{1/2}$, ou seja o SFD. Aumentando-se levemente a intensidade do substrato ($V_0 > 0$), a difusão das partículas é severamente afetada. O processo de difusão neste regime torna-se mais lento do que $\langle \Delta r^2(t) \rangle \propto t^{1/2}$. Essa redução na difusão de partículas é ocasionada devido a barreira energética imposta pelo substrato. As partículas oscilam em torno dos mínimos de substrato por um longo tempo antes de atingirem um movimento difusivo. Em seguida, após algum tempo, as curvas do MSD recuperam seu comportamento linear crescente. Se aumentarmos ainda mais a intensidade do potencial periódico as partículas ficam fixas nos mínimos do potencial substrato. Essa é a razão pela qual a inclinação da curva do deslocamento quadrático médio no regime ITR torna-se zero para $\Gamma = 10$ e $\Gamma = 100$ resultando em $\alpha = 0$. Este comportamento pode ser observado em inserções (I) e (II) da Fig. 31, onde a dependência em função de V_0 é mostrada. As partículas ficam presas nos mínimos do substrato para valores bem pequenos de V_0 para $\Gamma = 100$, ao contrário do que ocorre quando $\Gamma = 10$, onde as partículas ficam fixas para valores maiores de V_0 ($V_0 \approx 0.5$ versus $V_0 \approx 1.0$), isso ocorre devido ao fraco acoplamento do sistema [ver Figs.31(a) e (b)].

Desta subseção concluímos que aumentando-se a amplitude do potencial periódico a mobilidade das partículas ao longo do canal fica reduzida, e após um valor crítico da intensidade do substrato, torna-se zero. Ou seja, as partículas ficam presas dentro de cada um dos mínimos do substrato periódico. O valor crítico de V_0 depende da intensidade do parâmetro de acoplamento. Valores maiores de Γ resultam em menores valores críticos de V_0 . Uma lei de potência de Γ em função de V_0 também foi encontrado, e é apresentada na Fig. 33.

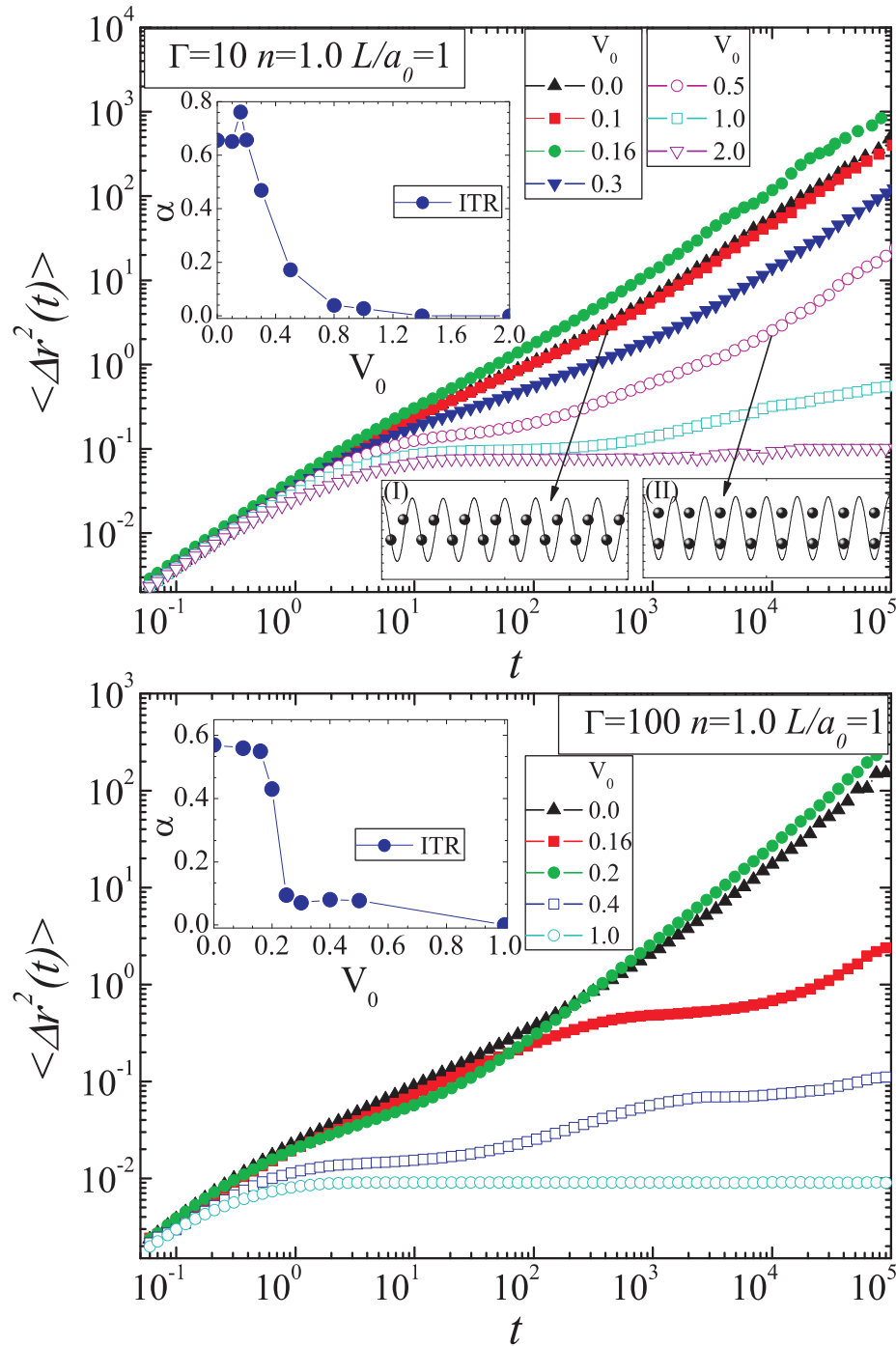


Figura 34: Log-log das curvas do deslocamento quadrático médio (MSD) tendo em conta tanto a direção x - assim como a direção y -, plotadas em função do tempo para $n = 1.0$, $L/a_0 = 1.0$ considerando (a) $\Gamma = 10$ e (b) $\Gamma = 100$. Uma lei de potência do coeficiente α para a região ITR é plotada em função de V_0 nas inserções (I) e (II), para $\Gamma = 10$ e $\Gamma = 100$.

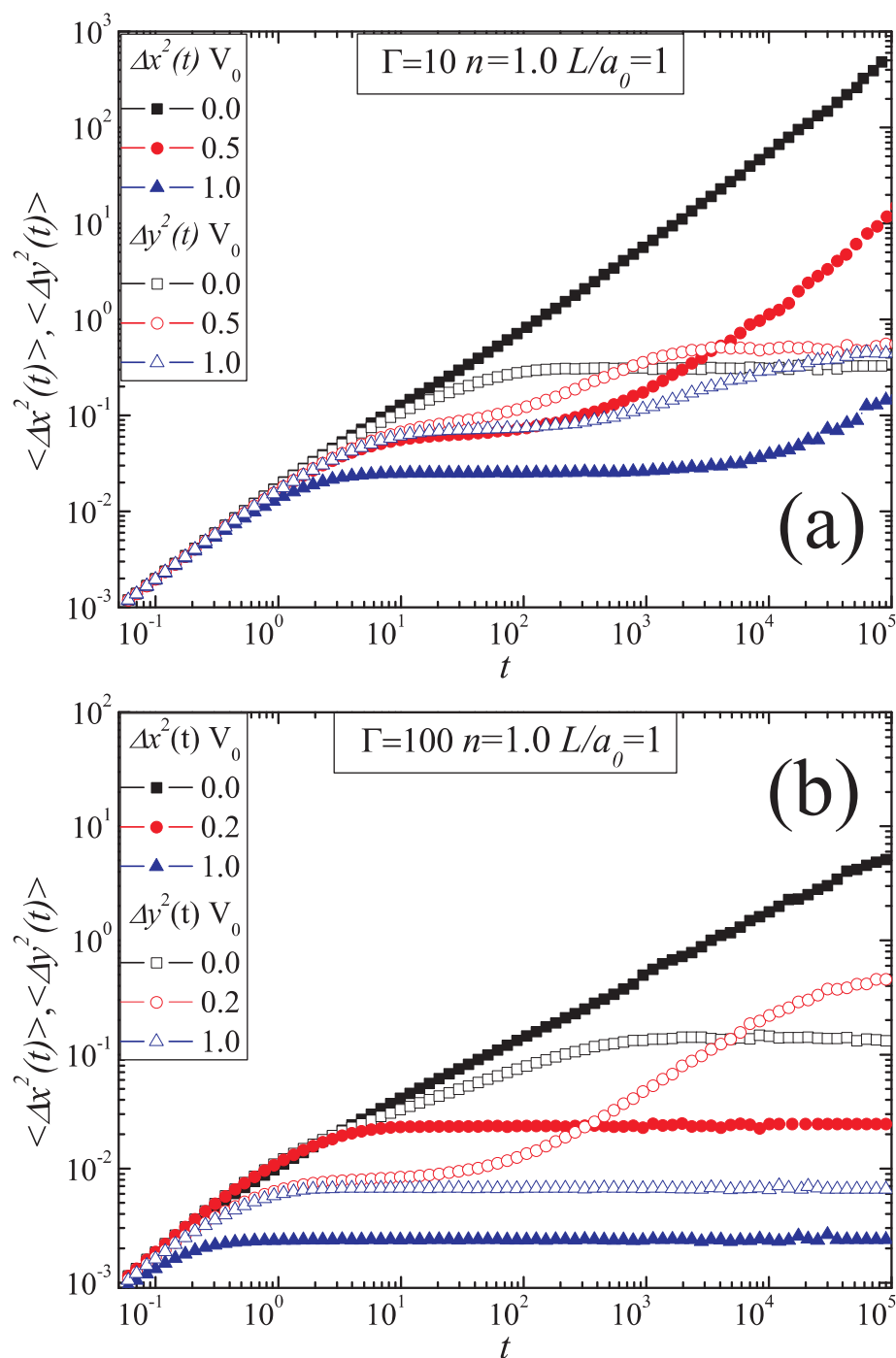


Figura 35: Log-log das curvas do deslocamento quadrático médio (MSD) tendo em conta: (a) direção x - e em (b) direção y -, para diferentes valores da intensidade do substrato e para $\Gamma = 10$ e $\Gamma = 100$, respectivamente.

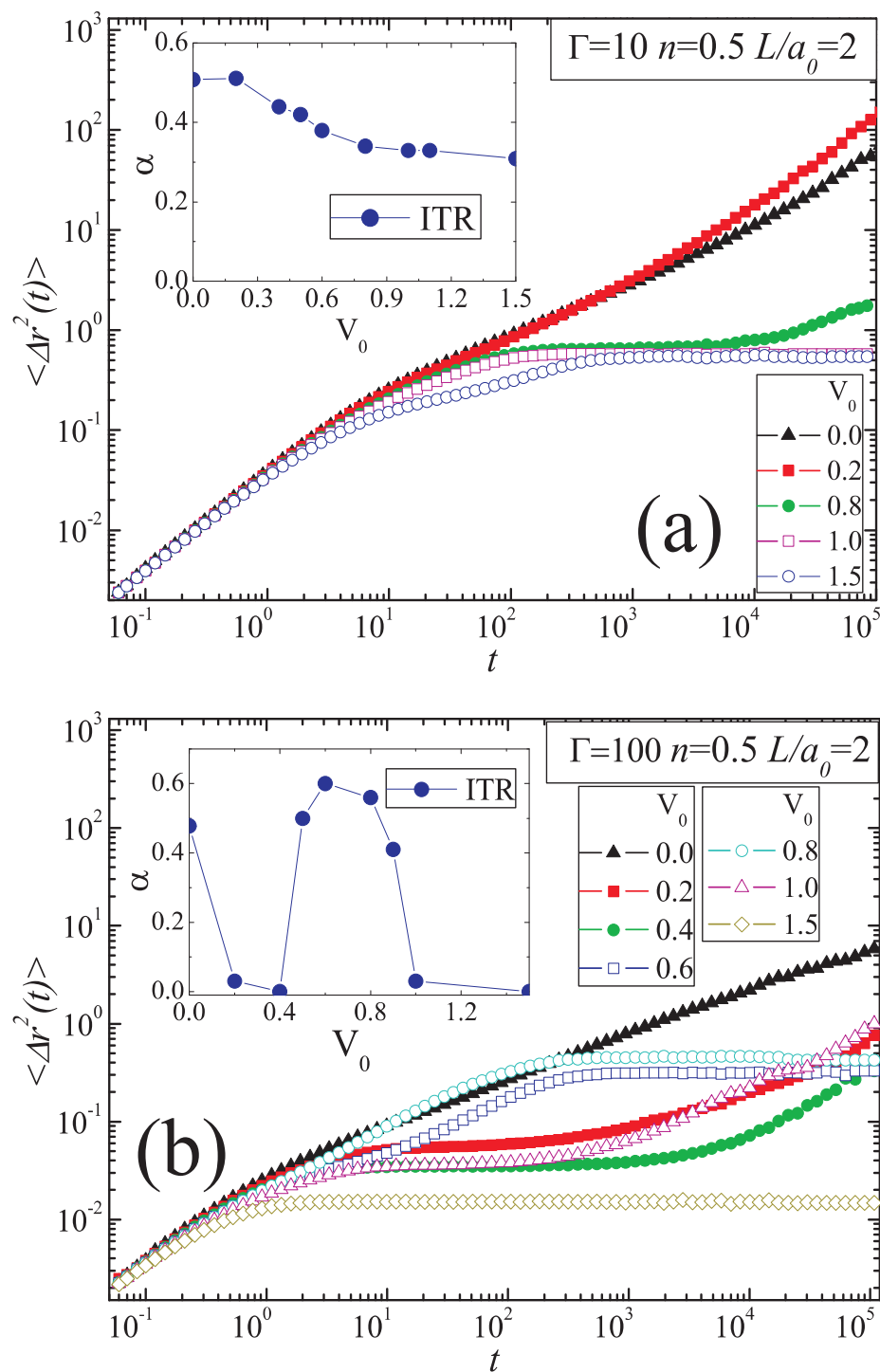


Figura 36: Log-log das curvas do deslocamento quadrático médio (MSD) tendo em conta tanto a direção x - assim como a direção y -, plotadas em função do tempo para $n = 1.0$, $L/a_0 = 2.0$ considerando (a) $\Gamma = 10$ e (b) $\Gamma = 100$. Uma lei de potência do coeficiente α para a região ITR é plotada em função de V_0 nas inserções (I) e (II), para $\Gamma = 10$ e $\Gamma = 100$, respectivamente.

4.3.2 Regime de duas cadeias

No capítulo anterior vimos [100] que em temperatura zero, com $n = 1.0$ e $L/a_0=1$, a configuração de menor energia para as partículas consiste num arranjo de duas cadeias, onde a sua estrutura interna depende fortemente da intensidade V_0 do substrato periódico. Na fig. 20 do capítulo 2 as distâncias internas relevantes para a configuração do estado fundamental são apresentadas em função de V_0 . Verificou-se que para $V_0 = 0.16$, o sistema passa por uma transição estrutural de segunda ordem (ou contínua) de uma configuração de duas cadeias, onde as partículas estão desalinhadas na direção y [veja a inserção (i) Fig. 34(a)] para uma configuração de duas cadeias onde, agora, as partículas ficam alinhadas ao longo do eixo- y [veja a inserção (ii) na Fig. 34(a)].

Para temperaturas diferentes de zero, o parâmetro de acoplamento gama aumenta se V_0 também aumenta, tendo-se em vista que as partículas ficam próximas umas das outras em cada mínimo do substrato periódico. Consequentemente, a energia média de interação entre as partículas é maior. Neste caso, V_0 pode ser visto como um parâmetro inverso da temperatura, de modo que um aumento na intensidade de V_0 leva o sistema para um estado mais ordenado. Para ilustrar isso, mostra-se nas Figs. 30 (a),(b), a distribuição de probabilidade de encontrar uma partícula numa certa posição ao longo do canal para $n = 1.0$ e $L/a_0 = 1.0$. Cores mais escuras correspondem com uma probabilidade maior. Note que quando a intensidade do substrato é suficientemente alta uma configuração de duas cadeias bem definida é formada.

A dependência do deslocamento quadrático médio para o sistema com $n = 1.0$ e $L/a_0 = 1$ é apresentada nas Figs. 34(a,b), para $\Gamma = 10$ e $\Gamma = 100$, respectivamente. Em ambos os casos o regime STR é caracterizado por um comportamento difusivo normal, isto é $\langle \Delta r^2(t) \rangle \propto t^1$.

Para $\Gamma = 10$, a difusão no regime ITR não é modificada ao aumentar-se a intensidade do substrato até $V_0 = 0.1$ [Figs. 34(a)], mas após mais um pequeno incremento na intensidade do substrato, a difusão cresce atingindo um máximo em $V_0 = 0.16$. Tal comportamento é bastante interessante, pois no estado de mínima energia, quando o valor de V_0 é próximo de 0.16, o sistema muda de um arranjo de duas cadeias onde as partículas estão desalinhadas na direção y para um arranjo também de 2 cadeias, porém com as partículas alinhadas ao longo da mesma vertical. Como consequência da estrutura encontrada neste último caso, as partículas passam a não se entrelaçarem mais. As partículas nas duas cadeias ficam mais livres para se mover uma com relação as outras, resultando em uma maior difusão. Observe que no caso em que as cadeias não estão

alinhadas, o atrito dinâmico de uma com relação a outra é maior devido ao efeito de entrelaçamento. Se uma dessas cadeias move-se suficientemente uma da outra, elas então não serão mais capazes de ter este entrelaçamento e, conseqüentemente, elas deslizam muito mais facilmente uma sobre a outra. Um aumento de V_0 resulta em uma difusão muito lenta, de modo que para $V_0 > 1.4$ a difusão é severamente suprimida.

Para longos períodos de tempo, o regime de difusão normal é recuperado para $V_0 \leq 0.5$, enquanto que para $V_0 > 1.5$ a difusão é completamente suprimida em todas as direções. Como ilustração apresentamos o caso $V_0 = 2.0$ [ver Fig. 34(a)], onde toda a difusão é eliminada.

Para $\Gamma = 100$ [Fig. 34(b)] encontramos inicialmente (quando $V_0 = 0$) que a curva do MSD é caracterizada por um comportamento subdifusivo $\langle \Delta r^2(t) \rangle \propto t^{1/2}$, que é identificado como o já comentado anteriormente regime de difusão em linha. Para $V_0 > 0.16$ a inclinação das curvas de MSD, e os correspondentes valores de α , diminuem com o aumento V_0 [inserção na Fig. 34(b)]. Para $V_0 > 0.3$ as partículas em ambas as cadeias ficam presas nos mínimos do substrato e desse modo a difusão delas é completamente eliminada.

No regime LTR, observamos que, para $V_0 = 0$, a difusão normal é recuperada, enquanto que para $0 < V_0 < 0.16$ a difusão é suprimida. No entanto, para $V_0 \geq 0.16$ [Fig. 34(b)] encontramos um notável ressurgimento na difusão das partículas. A razão física para este comportamento é que o sistema sofre uma transição estrutural da configuração escalonada (partículas estão desalinhadas na direção y) para uma configuração alinhada em torno de $V_0 \geq 0.16$, resultando em uma maior liberdade para que as partículas se movam ao longo do canal.

Para entender o efeito do substrato sobre a dinâmica das partículas, mostramos também as curvas do MSD nas direções x e y separadamente [Figs. 35(a) e (b)]. Tanto para $\Gamma = 10$ assim como para $\Gamma = 100$, nos regimes de curto intervalo de tempo o processo de difusão normal é estabelecido. Para tempos intermédios, o processo de difusão torna-se subdifusivo enquanto para tempos suficientemente longos a difusão normal é recuperada para pequenos valores de V_0 . Para valores maiores de V_0 , a difusão é completamente suprimida. A partir destas curvas pode-se perceber que a difusão na direção x ocorre em uma escala de tempo diferente da que ocorre ao longo da direção y .

Observe que, para $\Gamma = 10$ e $V_0 \approx 1.0$, a difusão ao longo das direções x e y [Fig. 35(a)] é suprimida no regime ITR, mas para o regime LTR, a difusão é recuperada e as partículas começam a difundir-se em ambas as direções novamente. Isto pode ser explicado pois as

partículas oscilam em torno de cada dos mínimos do potencial periódico por um longo período de tempo antes de alcançar o movimento difusivo.

Depois de um longo período de tempo as partículas dentro de cada mínimo do substrato periódico, eventualmente, podem mudar suas posições, dependendo da intensidade do substrato. Como exemplo desse comportamento, podemos observar o caso para $\Gamma = 100$ e $V_0 \approx 0.2$ [Fig. 35(b)]. Aqui a difusão ao longo da direção x e y é suprimida no regime ITR, mas para o regime LTR, a difusão é recuperada apenas na direção y . No entanto, para $V_0 > 0.3$, as partículas ficam presas dentro de cada mínimo até mesmo no regime LTR.

A partir desta subseção, podemos concluir que em uma configuração de duas cadeias, a difusão na direção x ocorre em uma escala de tempo diferente da que ocorre na direção y , resultando em um processo difusivo que ocorre em duas etapas no ITR. Além disso, um comportamento reentrante no processo de difusão é encontrado para certos valores da intensidade do substrato periódico, o qual é ocasionado devido a transição estrutural existente quando a estrutura muda do regime onde as partículas estão escalonadas para o regime no qual estão alinhadas.

4.3.3 A transição do regime de uma cadeia para o regime de duas cadeias

Iremos analisar agora o caso em que $n = 0.5$, $L/a_0 = 2.0$, aqui pode se observar uma transição estrutural de primeira ordem de um regime de uma cadeia para um regime de duas cadeias. Para pequenos valores de V_0 , as partículas estão localizadas em cada um dos zeros do potencial periódico, resultando em uma configuração de uma cadeia. A medida que o valor de V_0 vai aumentando, a separação entre as partículas dentro dos mínimos vai diminuindo, enquanto isso o sistema permanece na configuração de uma cadeia. Para o valor crítico de $V_0 \approx 0.8$, uma configuração de duas cadeias é alcançada através de uma transição estrutural de primeira ordem. Aqui as partículas ficam alinhadas ao longo da direção y em cada um dos mínimos do potencial periódico. Nas Figs. 30(c,d), mostramos as distribuições de probabilidade de encontrar uma partícula em uma determinada posição no canal para $n = 0.5$ e $L/a_0 = 2.0$ para $\Gamma = 100$ ($T \neq 0$). Pode-se ver claramente que a configuração depende da intensidade do substrato. Se V_0 aumenta, as partículas passam por um transição estrutural de um regime de uma para duas cadeias.

Nas Figs. 36(a,b), o MSD em função do tempo para o sistema com $n = 0.5$, $L/a_0 = 2.0$ é apresentado para $\Gamma = 10$ e $\Gamma = 100$. No regime ITR, um comportamento dependente

de Γ é encontrado para o deslocamento quadrático médio. Para $\Gamma = 10$ [Fig. 7 36(a)], uma diminuição esperada da difusão é observada quando V_0 aumenta. O sistema evolui de um regime de difusão em linha ($V_0 = 0$) para um regime ainda mais subdifusivo com o aumento de V_0 . Na inserção da Fig. 36(a), pode-se ver que com o aumento da intensidade do potencial periódico α é reduzido de $\alpha = 0.5$ para $\alpha = 0.3$.

Para $\Gamma = 100$ um comportamento reentrante é encontrado para a difusão no regime ITR em função de V_0 . Em primeiro lugar, como esperado, a difusão no regime ITR é reduzida através do aumento da intensidade do substrato até $V_0 = 0.4$ [Figs. 36 (b)]. Quando aumenta-se um pouco mais a intensidade do substrato, a difusão cresce de modo que atinge um novo máximo em torno de $V_0 = 0.7$. A razão é que, em torno deste valor o sistema passa por uma transição estrutural de uma para duas cadeias. Como as partículas agora estão organizadas em duas cadeias, a distância média entre duas partículas vizinhas ao longo de cada uma das cadeias aumenta, resultando em uma maior difusão. Logo após a formação das duas cadeia, e após um leve aumento na intensidade do potencial periódico, ocorre uma redução da difusão pois agora as partículas tornam-se mais presas em cada um dos mínimos potencial. Finalmente, para $V_0 = 1.3$, a difusão novamente é suprimida por completo. No entanto, isto não é observado para $\Gamma = 10$. Isto porque para uma valor de acoplamento pequeno, as partícula possuem muito mais energia térmica, permitindo-as escapar dos mínimos do substrato e impedindo-as de ficarem presas quando a amplitude do substrato não é muito grande.

A partir desta subseção, podemos concluir que a difusão pode ser reforçada por um ligeiro aumento na intensidade do potencial periódico devido a transição estrutural de uma para duas cadeias observada aqui. Encontramos ainda um comportamento reentrante no MSD em função da intensidade do potencial periódico quando o acoplamento do sistema é muito forte. Este comportamento reentrante é induzido por uma transição de fase estrutural de uma cadeia para uma configuração de duas cadeias.

4.4 Conclusões

Usamos a técnica de simulação por dinâmica browniana para estudar o movimento difusivo de um sistema coloidal confinado por um potencial parabólico em uma direção (Q1D) e submetido a um potencial periódico na outra direção. Em particular, calculamos o MSD para diferentes intensidades do substrato.

As simulações foram realizadas para três configurações iniciais distintas: 1) confi-

guração de uma cadeia, 2) uma configuração de duas cadeias, e 3) uma configuração dependente do substrato, onde o sistema sofre uma transição estrutural a partir de uma cadeia para uma configuração de duas cadeias em função do potencial periódico. Para todas as configurações, podemos concluir que aumentando-se a intensidade do substrato, a mobilidade das partículas é reduzida, o que para um certo valor crítico da intensidade do substrato, leva a fixação das partículas nos mínimos do potencial periódico. Este valor crítico de V_0 depende sensivelmente do valor do parâmetro de acoplamento Γ . Valores maiores de Γ leva a maiores valores críticos de V_0 .

Se as partículas estão organizados em uma configuração de duas cadeias, então a difusão ao longo das direções x e y possuem diferentes escalas de tempo, resultando em um processo de difusão em duas etapas dentro do regime intermediário (ITR). Além disso, um aumento no processo de difusão pode ser encontrado para certos valores da intensidade do substrato, que é consequência da transição estrutural observada quando o regime de duas cadeias evolui de uma configuração onde estão desalinhadas para uma configuração onde as partículas ficam alinhadas na mesma vertical dentro de cada um dos mínimos do substrato periódico. Tal mecanismo de difusão nunca foi explorado antes.

Se a configuração das partículas depende da intensidade do substrato, transições estruturais terão um grande impacto sobre o comportamento difusivo das partículas. A difusão das partículas também pode ser reforçada por um ligeiro aumento na intensidade do substrato devido a transição estrutural de uma para duas cadeias. Além disso um comportamento reentrante no MSD, induzido devido a transição estrutural, em função do potencial de substrato foi encontrado para sistemas onde o parâmetro de acoplamento é forte.

5 *Conclusões*

Nesta tese, estudamos propriedades estruturais, dinâmicas e difusivas de um sistema de partículas clássicas confinadas sob a ação de um potencial parabólico na direção y e um substrato periódico na direção x . Estudamos e analisamos as transições estruturais encontradas nos regimes onde a temperatura do sistema é zero, calculamos os modos normais deste sistema para diferentes parâmetros e por último estudamos a difusão de partículas através da análise do deslocamento quadrático médio (MSD) como função tempo.

As configurações de estado fundamental foram obtidas analiticamente e numericamente, onde para o último caso usamos simulações por meio de dinâmica molecular. O espectro de fônons também foi calculado analiticamente para uma configuração de uma e de duas cadeias através da aproximação harmônica. As principais características da estrutura e do espectro de modo normal foram estudados (para diferentes densidades) em função da periodicidade (L) e da intensidade (V_0) do substrato. Um conjunto interessante de configurações de estado fundamental com porosidade controlável é observado principalmente em função de V_0 , através de diversas transições estruturais de primeira ou segunda ordem. Estes arranjos são rígidos principalmente pelo fato que as partículas tendem a ir para os mínimos do substrato periódico, modificando a simetria das estruturas ordenadas. No entanto, para V_0 pequeno a interação repulsiva entre as partículas é dominante e as partículas são encontradas em todas as posições possíveis no potencial periódico, incluindo regiões próximas aos máximos do potencial. Para V_0 grande, as partículas cada vez mais são atraídas para os poços do potencial periódico.

Para alguns casos específicos, descobrimos transições estruturais onde o número de partículas na célula unitária do sistema periódico mudou, o que implica por exemplo, um número diferente de modos no espectro de fônons, que é um aspecto interessante do comportamento dinâmico do sistema, especialmente para aplicações em cristais fonônicos. As frequências dos modos normais, depende da densidade linear do sistema, da periodicidade e intensidade do substrato periódico. Nós observamos regiões no espectro de fônons não acessíveis, o que indica que há frequências bloqueadas pelo cristal. Para V_0

além de um valor crítico e para valores específicos de L/a_0 o sistema encontra-se em uma configuração especial, onde as partículas estão alinhados em cada um dos mínimos do substrato periódico e perpendiculares à direção x . Para tal configuração as frequências dos modos normais tornam-se independente do vetor de onda e os modos localizam-se em um pequeno intervalo de frequência.

Por meio de dinâmica browniana estudamos também o movimento difusivo de um sistema coloidal confinado por um potencial parabólico nem uma direção (Q1D) e submetido a um potencial periódico na outra direção. Em particular, calculamos o MSD para diferentes intensidade do substrato.

As simulações foram realizadas para três configurações distintas: 1) configuração de uma cadeia, 2) uma configuração de duas cadeias, e 3) uma configuração dependente do substrato, onde o sistema sofre uma transição estrutural a partir de uma cadeia para uma configuração de duas cadeia em função do potencial periódico. Para todas as configurações, podemos concluir que aumentando-se a intensidade do substrato, a mobilidade das partículas é reduzida, Este valor crítico de V_0 depende sensivelmente do valor do parâmetro de acoplamento Γ . Valores maiores de Γ leva a maiores valores críticos de V_0 .

Se as partículas estão organizados em uma configuração de duas cadeias, então a difusão ao longo das direções x e y possuem diferentes escalas de tempo, resultando em um processo de difusão em duas etapas dentro do regime intermediário (ITR). Além disso, um aumento no processo de difusão pode ser encontrado para certos valores da intensidade do substrato, que é consequência da transição estrutural observada quando o regime de duas cadeias evolui de uma configuração onde estão desalinhadas para uma configuração onde as partículas ficam alinhadas na mesma vertical dentro de cada um dos mínimos do substrato periódico. Tal mecanismo de difusão nunca foi explorado antes.

Se a configuração das partículas depende da intensidade do substrato, transições estruturais terão um grande impacto sobre o comportamento difusivo das partículas. A difusão das partículas também pode ser reforçada por um ligeiro aumento na intensidade do substrato devido a transição estrutural de uma para duas cadeias. Além disso um comportamento reentrante no MSD, induzido devido a transição estrutural, em função do potencial de substrato foi encontrado para sistemas onde o parâmetro de acoplamento é forte.

Referências

- [1] WIGNER E. *Phys. Rev.*, **46**, 1002 (1934).
- [2] GRIMES, C. C. E ADAMS G. *Phys. Rev. Lett.* **42**, 795 (1979).
- [3] CRANDALL, R. S. E WILLIAMS, R. *Phys. Lett. A* **34**, 404 (1971).
- [4] NESER, S.; BECHINGER, C.; LEIDERER, P. E PALBERG, T. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2348 (1997).
- [5] R. BUBECK, C. BECHINGER, S. NESER, E P. LEIDERER., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3364 (1999).
- [6] CHU J. H. E L. I, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 4009 (1994).
- [7] THOMAS H.; MORFILL G. E.; DEMMEL V.; GOREE J.; FEUERBACHER B.; E MOHLMANN D. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 652 (1994).
- [8] HAYASHI Y. E TACHIBANA K. *J. Appl. Phys.* **33**, 804 (1994).
- [9] MELZER A.; TROTTENBERG T.; E PIEL A. *Phys. Lett. A* **191**, 301 (1994).
- [10] LEIDERER, P.; EBNER,W.; SHIKIN, V. B. *Surf. Sci.* **113**, 405 (1987).
- [11] ELLIOTT, P. L.; NAZIN, S. S.;PAKES, C. I.; SKRBK, L.; VINEN, W. F. E COX, G. F. *Phys. Rev. B* **56**, 3447 (1997).
- [12] MELZER, A.; KLINDWORTH, M. E PIEL, A. *Phys. Rev. Lett*, **87**, 115002, (2001).
- [13] BEDANOV, V. M. E PETEERS, F. M. *Phys. Rev. B*, **49**, 2667, (1994).
- [14] SMITH R. G. E MAITLAND G. C. *Trans. Inst. Chem. Eng. A* **76**, 539, (1998).
- [15] FORDHAM E. J., HORSELD M. A., HALL L. D. E MAITLAND G. C. *J. Colloid Interface Sci.* **156**, 253 (1993).
- [16] KANEDA Y. *Adv. Drug Delivery Rev.* **43**, 197 (2000).
- [17] GELBART W. M., BRUINSMA R. F., PINCUS P. A. E PARSEGIAN V. A. *Phys. Today* **53**, 38 (2000).
- [18] ANDREWS D. W. *Cell* **102**, 139 (2000).
- [19] POON W. C. K, EGELHAAF S. U., BEALES P. A., SALONEN A. E SAWYER L. *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 569 (2000).
- [20] ADRIANA FONTES *Sistema de micromanipulacao e microanálise com pinças óticas* , Tese de Doutorado, Universidade de Campinas (2004).

- [21] H. H. VONGRÜNBERG E J. BAUMGARTL *Phys. Rev. E* **75**, 051406 (2007).
- [22] A. CHOWDHURY, B. J. ACKERSON, E N. A. CLARK *Phys. Rev. Lett.* **55**, 833 (1985).
- [23] C. BECHINGER, M. BRUNNER, E P. LEIDERER *Phys. Rev. Lett.* **86**, 930 (2001).
- [24] C. J. O. REICHHARDT E C. REICHHARDT *J. Phys. A: Math. Gen.* **36**, 5841 (2003).
- [25] C. REICHHARDT E C. J. OLSON *Phys. Rev. Lett.* **88**, 248301 (2002)
- [26] Redação do Site Inovação Tecnológica - 08/07/2003. Disponível em:<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010110030708>. Acesso em: 15 jul. 2011.
- [27] PAULO DANTAS SESION JÚNIOR *Filtros Acústicos em Cristais Fonônicos*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2009).
- [28] Z. HOU, F. WU E Y. LIU *Solid State Commun.* **130**, 745 (2004).
- [29] M. S. KUSHWAHA E B. DJAFARI-ROUHANI *J. Appl. Phys.* **80**, 3191 (1996).
- [30] S. MANVIR E KUSHWAHA *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3218 (1997).
- [31] M. MIKULIS, C.J. OLSON REICHHARDT, C. REICHHARDT, R.T. SCALETTAR, E G.T. ZIMÁNYI *J. Phys: Condens. Matter* **16**, 7909 (2004).
- [32] M. BRUNNER E C. BECHINGER *Phys. Rev. Lett.* **88**, 248302 (2002).
- [33] A. M. ALSAYED, M. F. ISLAM, J. ZHANG, P. J. COLLINGS, E A. G. YODH *Science*, **309**, 1207 (2005).
- [34] S. HERRERA-VELARDE E R. CASTANEDA-PRIEGO *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 226215 (2007).
- [35] S. HERRERA-VELARDE E R. CASTANEDA-PRIEGO *Phys. Rev. E* **77**, 041407 (2008).
- [36] M. KÖPPL, P. HENSELER, A. ERBE, P. NIELABA, E P. LEIDERER *Phys. Rev. Lett.* **97**, 208302 (2006).
- [37] P. S. DOYLE, J. BIBETTE, A. BANCAUD, J.L VIOSY *Science* **295**, 2237 (2002).
- [38] G. PIACENTE, I. V. SCHWEIGERT, J. J. BETOURAS, E F. M. PEETERS *Phys. Rev. B* **69**, 045324 (2004).
- [39] G. PIACENTE, G. Q. HAI, E F. M. PEETERS, *Phys. Rev. B* **81**, 024108 (2010).
- [40] W. P. FERREIRA, J. C. N. CARVALHO, P. W. S. OLIVEIRA, G. A. FARIAS, E F. M. PEETERS, *Phys. Rev. B* **77**, 014112 (2008).
- [41] W. P. FERREIRA, G. A. FARIAS, E F. M. PEETERS *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 11627 (2010).
- [42] A. MELZER, *Phys. Rev. E* **73**, 056404 (2006).

- [43] T. E. SHERIDAN E K. D. WELLS *Phys. Rev. E* **81**, 016404 (2010).
- [44] L. CANDIDO, J.P. RINO, N. STUDARTA, E F.M. PEETERS *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 11627 (1998).
- [45] G. A FARIAS, E F. M. PEETERS *Solid State Commun.*, v. 100, p. 711, (1996).
- [46] W.P. FERREIRA, G. A. FARIAS, H. A. CARMONA E F. M. PEETERS *Solid State Commun.*, v. 122, p. 665, (2002).
- [47] W. P. FERREIRA, A. MATULIS, G. A. FARIAS E F. M. PEETERS *Phys. Rev. E*, v. 67, p. 046601, (2003).
- [48] M. KONG, B. PARTOENS, A. MATULIS E F. M. PEETERS *Phys. Rev. E*, v. 69, p. 036412, (2004).
- [49] Y. J. LAI *Phys. Rev. E*, **60**, 4743,(1999).
- [50] J. LIU, E. M. LAWRENCE, A. WU, M. L. IVEY, G. A. FLORES, K. JAVIER E J. BIBETTE *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2828 (1995).
- [51] D. FRENKEL, B. SMIT *Understanding Molecular Simulation - From Algorithms to Applications*. Academic Press: São Diego, EUA, 1996.
- [52] N. METROPOLIS, J. S. ULAM *Amer. Stat. Ass.*, **44**, 339, (1949).
- [53] A. RAHMAN *Phys. Rev.* **136**, A405 (1964).
- [54] C. SCHERER *Métodos Computacionais da Física* (1a Edição); Editora Livraria da Física: São Paulo, (2005).
- [55] D. C. RAPAPORT *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. [Second Edition]: Cambridge University Press, 2004.
- [56] E. L. KNUTH *Introduction to Statistical Thermodynamics*. McGraw-Hill Book Company: Nova Iorque, EUA, (1966).
- [57] K. HUANG *Statistical Mechanics*. John Wiley Sons: Nova Iorque, EUA, 1987.
- [58] D. J. BEEMAN *Comp. Phys.*, **20**, 130, (1976).
- [59] S. J. NOSÉ *Chem. Phys.*, **81**, 511, (1984).
- [60] H. C. ANDERSON *J. Chem. Phys.*, **72**, 2384, (1980).
- [61] M. PARRINELLO, A. RAHMAN *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1196, (1980).
- [62] M. PARRINELLO, A. RAHMAN *J. Appl. Phys.*, **52**, 7182, 1981.
- [63] M.P. ALLEN, D. J. TILDESLEY *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, Oxford (1992).
- [64] R. MANNELLA *Int. J. Mod. Phys. C* **13**, 1177 (2002).
- [65] R. MANNELLA *Phys. Rev. E* **69**, 041107 (2004).

- [66] G. NÄGELE *Computational Condensed Matter Physics B* pag. XXX, 37th IFF Spring School (2006).
- [67] BIN LIU, K. AVINASH E J. GOREE *Phys. Rev. Lett.* **91**, 255003 (2003).
- [68] BIN LIU E J. GOREE *Phys. Rev. E* **71**, 046410 (2005).
- [69] K. ZAHN, R. LENKE, E G. MARET *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2721 (1999).
- [70] M. GOLOSOVSKY, Y. SAADO, E D. DAVIDOV *Phys. Rev. E* **65**, 061405 (2002).
- [71] P. GLASSON, V. DOTSENKO, P. FOZOONI, M. J. LEA, W. BAILEY, G. PAPA-GEORGIOU, S.E. ANDRESEN, E A. KRISTENSEN *Phys. Rev. Lett.* **87**, 176802 (2001).
- [72] D. REES E K. KONO *J. Low Temp. Phys.* **158**, (2010).
- [73] O. M. BRAUN E Y. S. KIVSHAR *The Frenkel-Kontorova Model Concepts, Methods and Applications, Springer, Berlin* (2004).
- [74] Y. I. FRENKEL E T. KONTOROVA *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **8**, 1340 (1938).
- [75] P. M. CHAIKIN, E T. C. LUBENSKY *Principles of Condensed Matter Physics (Cambridge University Press; 1st edition)* (2000).
- [76] S. AUBRY *Solitons and Condensed Matter Physics, edited by A. R. Bishop and T. Schneider* (Springer, Berlin, 1979)
- [77] J. OU, S. J. CARPENTER, E K. D. DORFMAN *Biomechanics* **4**, 013203 (2010).
- [78] P. S. DOYLE, J. BIBETTE, A. BANCAUD, E J.-L. VIOVY, *Science* **295**, 2237 (2002).
- [79] A. HOMANN, A. MELZER, S. PETERS E A. PIEL, *Phys. Rev. E* **56**, 7138 (1997).
- [80] T. MISAWA, N. OHNO, K. ASANO, M. SAWAI, S. TAKAMURA, E P. K. KAW, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1219 (2001).
- [81] K. MANGOLD, J. BIRK, P. LEIDERER, E C. BECHINGER, *Phys. Chem. Phys.*, **6**, 1623(2004).
- [82] H. LÖWEN *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, R415 (2001).
- [83] A. YETHIRAJ E A. VAN BLAADEREN, *Nature (London)* **421**, 513 (2003).
- [84] A. EINSTEIN *Ann. Phys. (Leipzig)* **17**,549 (1905).
- [85] T. E. HARRIS *J. Appl. Probab.* **2**, 323 (1965).
- [86] J. A. HERNANDEZ E J. FISCHBARG *J. Gen. Physiol.* **99**,645 (1992).
- [87] J. H. MORAIS-CABRAL, Y. ZHOU, E R. MACKINNON *Nature (London)* **414**, 37 (2001).
- [88] D. A. DOYLE, J. M. CABRAL, A. K. PFUETZNER, J. M. GULBIS, S. L. COHEN, B. T. CHAIT, E R. MACKINNON *Science* **280**, 69 (1998).

-
- [89] D. S. SHOLL E K. A. FICHTHORN *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3569 (1997).
- [90] H. KONIG, R. HUND, K. ZAHN, E G. MARET, *Eur. Phys. J. E* **18**, 287 (2005).
- [91] Q.-H. WEI, C. BECHINGER, E P. LEIDERER, *Science* **287**, 625 (2000).
- [92] K. NELISSEN, V. R. MISKO, E F. M. PEETERS, *Europhys. Lett.* **80**, 56004 (2007).
- [93] N. LAACHI, C. DECLET, C. MATSON, E K. D. DORFMAN *Phys. Rev. Lett.* **98**, 098106 (2007).
- [94] M. KOLLMANN, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 180602 (2003).
- [95] V. KUKLA, J, KORNAOWSKI, D. DEMUTH, I. GIRNUS, H. PFEIFER, L. V. C. REES, S. SCHUNK, K. K. UNGER, AND J. KARGER, *Science* **272**, 702 (1996).
- [96] C. COSTE, J.-B. DELFAU, C. EVEN, E M. SAINT JEAN *Phys. Rev. E* **81**, 051201 (2010).
- [97] J.-B. DELFAU, C. COSTE, E M. SAINT JEAN *arXiv:1103.3642v1* (2011).
- [98] A. TALONI E M. A. LOMHOLT *Phys. Rev. E* **78**, 051116 (2008).
- [99] M. KÖPPL, P. HENSELER, A. ERBE, P. NIELABA, E P. LEIDERER *Phys. Rev. Lett.* **97**, 208302 (2006).
- [100] J. C. N. CARVALHO, W. P. FERREIRA, G. A. FARIAS, AND F. M. PEETERS *Phys. Rev. B* **83**, 094109 (2011).
- [101] D. L. ERMAK E J. A. MCCAMMON *J. Chem. Phys.* **69**, 1352 (1978).
- [102] A. TALONI E F. MARCHESONI *Phys. Rev. Lett.* **96**, 020601 (2006).
- [103] S. HERRERA-VELARDE E R. CASTANEDA-PRIEGO *Phys. Rev. E* **79**, 041407 (2009).