



Diego de Lucena Camarão

Propriedades Difusivas de Sistemas Clássicos Confinados

Fortaleza – CE

2011

Diego de Lucena Camarão

*Propriedades Difusivas de Sistemas
Clássicos Confinados*

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

Orientador:

Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira

Co-orientador:

Dr. Kwinten Nelissen

MESTRADO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza – CE

2011

Dissertação de Mestrado sob o título *Propriedades Difusivas de Sistemas Clássicos Confinados*, defendida por Diego de Lucena Camarão e aprovada em 14 de janeiro de 2011, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

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

Prof. Dr. Luís Eduardo Araripe
UFC – Campus Sobral

Prof. Dr. Milorad Milošević
Department of Physics – University of Antwerp,
Belgium

“Try not. Do or do not. There is no try.”

— Mestre Yoda, em *The Empire Strikes Back*

Este trabalho é dedicado aos familiares e amigos.

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer ao prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira, por todo o apoio e orientação ao longo deste trabalho, onde momentos difíceis foram superados com palavras de encorajamento e sabedoria. Certamente o prof. Wandemberg será lembrado como uma forte influência na minha formação acadêmica. Agradeço também ao prof. Dr. Gil de Aquino Farias, por todo o apoio durante o desenvolvimento deste trabalho. Gostaria de agradecer também aos professores do Curso de Pós-Graduação do Departamento de Física, especialmente àqueles que contribuíram diretamente para minha formação: André Auto Moreira, Jeanlex Sousa, Euclimar Passos e José Soares de Andrade Jr. Agradeço também ao prof. Dr. Luís Eduardo Araripe (Campus Sobral), por participar da banca e pelos valiosos conselhos para a melhoria deste trabalho.

Agradeço a todos os amigos, que sempre me apoiaram mesmo durante os momentos mais desestimulantes. Sem ordem de importância, agradeço aos amigos do Departamento de Física da UFC, com quem pude compartilhar ótimas experiências, tanto acadêmicas como de vida: Andrey Chaves, Felipe Munarin, João Cláudio, Daniel Gomes, Hygor Piaget, Leandro Jader, Levi Leite, Davi Dantas, Diego Rabelo, Diego Ximenes, Vagner Bessa, Rafael Alencar, Heitor Credidio, Saulo Dantas e Saulo-Reis Soares. Aos amigos com os quais compartilho o gosto pela música nas horas vagas: Leandro Vagner (Leco), Delano Lima e Leonardo Ângelo.

Aos familiares, agradeço à minha mãe D. Maria do Socorro, fonte de inspiração para a vida, ao meu irmão Rafael Lucena, à minha avó D. Jarina e à minha madrinha Marta Valéria. Sem eles, não teria chegado até aqui. Agradeço também à minha estimada Raquel Costa, por todos os momentos de compreensão, pois muitas vezes estive ausente devido ao trabalho, mas também pelos momentos de alegria e de descontração.

Finalmente, mas não menos importante, agradeço a todos os funcionários do Departamento de Física e do Curso de Pós-Graduação e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

I would also like to express all my gratitude to people who were directly involved in this work, but do not speak Portuguese: Dr. Kwinten Nelissen, Dr. Vyacheslav Misko (Slava), prof. Dr. François M. Peeters, Dr. Dmitri Tkachenko and prof. Dr. Milorad Milošević (for being a member of my Master jury), which are all members of Department of Physics from University of Antwerp (Belgium).

Resumo

Nesta dissertação, fizemos um estudo das propriedades difusivas de um sistema de partículas clássicas carregadas em canais *quasi*-unidimensionais. Mais especificamente, no Capítulo 2, apresentamos uma revisão do problema da difusão e do movimento browniano. Mostramos que as abordagens de Einstein e de Langevin para o movimento browniano são equivalentes no limite de tempos longos. Isto foi feito através do cálculo analítico do deslocamento quadrático médio (MSD) de um sistema unidimensional de N partículas não-interagentes através da solução da equação de difusão. No Capítulo 3, introduzimos o método de Dinâmica Molecular (DM), amplamente utilizado em simulações computacionais de sistemas de N partículas clássicas. Apresentamos dois métodos de integração numérica das equações de movimento: o algoritmo de Verlet e o algoritmo *leapfrog*. Abordamos brevemente o método de Dinâmica Molecular de Langevin (DML), que inclui um termo de flutuações térmicas (força estocástica), devido às colisões das moléculas do fluido com as partículas do sistema. Finalmente, apresentamos uma aproximação do método de DML chamada Dinâmica Browniana (DB). No Capítulo 4, estudamos as propriedades difusivas, através da análise do deslocamento quadrático médio, de um sistema de partículas clássicas carregadas sujeitas à ação de um potencial de confinamento unidimensional, analisando a transição do regime de difusão em linha (SFD) para o regime de difusão bidimensional (2D). Vimos como ocorre essa transição em função dos parâmetros que regulam o potencial de confinamento. Discutimos a validade dos resultados numéricos obtidos em relação a resultados analíticos teóricos encontrados na literatura. Finalmente, no Capítulo 5, apresentamos um resumo dos resultados obtidos, bem como discutimos perspectivas e sugestões para futuros trabalhos.

Abstract

In this thesis, we studied diffusive properties of a classical system of charged particles in narrow *quasi*-one-dimensional (Q1D) channels. In Chapter 2, we present a revision of diffusion equation and Brownian motion. We showed that Einstein's and Langevin's approaches to the Brownian motion problem are equivalent in the limit of very long time scales. We calculated analytically the mean-square displacement (MSD) of a purely 1D system of N non-interacting particles by solving the diffusion equation. In Chapter 3, we introduced the method of Molecular Dynamics (MD) simulations, which has been widely used in computational simulations for N -particles interacting systems. We present two numerical integration schemes for the integration of the equations of motion: the Verlet and the *leapfrog* algorithms. We briefly show the method of Langevin Molecular Dynamics (LMD) simulations, which includes a term of stochastic fluctuations (stochastic forces) due to the collisions of the molecules of the medium with the Brownian particles. We also present the Brownian Dynamics (BD) approximation. In Chapter 4, we studied diffusive properties of a monodisperse system of interacting particles confined to a Q1D channel using MD simulations. We calculate numerically the MSD and investigate the influence of the width of the channel (or the strength of the confinement potential) on diffusion in finite-size channels of different shape (i.e., straight and circular). The transition from single-file diffusion (SFD) to the two-dimensional diffusion regime is investigated. We discussed the validity of our numerical results compared to analytical results found in literature. Finally, in Chapter 5, we presented a compilation of the obtained results, and we discussed perspectives and suggestions for future works.

Sumário

1	Introdução	p. 16
1.1	Sistemas Coloidais	p. 16
1.2	Limite Clássico <i>versus</i> Limite Quântico	p. 17
1.3	Difusão em Linha (SFD)	p. 19
1.4	Estrutura da Dissertação	p. 22
2	Processos Difusivos	p. 24
2.1	Equação de Difusão	p. 24
2.2	Classificação dos Processos Difusivos	p. 26
2.3	Movimento Browniano	p. 26
2.3.1	Equação de Difusão e o Movimento Browniano	p. 27
2.3.2	Equação de Langevin	p. 33
3	Métodos Numéricos	p. 39
3.1	Dinâmica Molecular (DM)	p. 39
3.1.1	Descrição do Método de DM	p. 40

3.1.2	Algoritmos de Integração Numérica	p. 42
3.1.2.1	Algoritmo de Verlet	p. 43
3.1.2.2	Algoritmo de <i>Leapfrog</i>	p. 44
3.1.3	Condições Periódicas de Contorno	p. 44
3.1.4	Cálculo de Propriedades	p. 46
3.1.4.1	Função de Distribuição Radial	p. 47
3.1.5	Relação com a Mecânica Estatística	p. 49
3.2	Dinâmica Molecular de Langevin (DML)	p. 50
3.3	Dinâmica Browniana (DB)	p. 51
4	Resultados e Discussões	p. 53
4.1	Sistemas Monodispersos	p. 53
4.1.1	Modelo do Sistema	p. 53
4.1.1.1	Unidades: Confinamento parabólico unidimensional e confinamento <i>hardwall</i>	p. 55
4.1.2	Difusão em um Canal Unidimensional Infinito	p. 55
4.1.3	Difusão em um Canal Circular Finito	p. 64
4.1.3.1	Quebra da Condição de SF (<i>single-file</i>)	p. 67
4.1.3.2	Regimes Difusivos	p. 69
5	Conclusões e Perspectivas	p. 73
	Referências	p. 76

Lista de Figuras

- 1 Sistemas coloidais experimentais: (a) Esquema de colóides magnéticos ordenados para separação de estruturas de DNA. (Retirada da referência [1]) (b) Imagem real de cristais coloidais ($< 1\mu\text{m}$) mostrando a coexistência de fases gasosa e líquida. (Retirada da referência [4]) p. 17

- 2 (a) Ilustração de uma armadilha de Penning, onde as partículas carregadas são confinadas utilizando-se um campo magnético e um campo elétrico. (b) Esboço do experimento utilizado para confinar as partículas e (c) imagem do aparelho utilizado no experimento da referência [6]. . . . p. 18

- 3 Representação gráfica do fenômeno de difusão em linha (SFD) em um sistema de partículas confinadas num canal de largura R_w . (a) Configuração do sistema em um instante de tempo t e (b) configuração do sistema em um instante de tempo posterior $t + \Delta t$. Note que a ordem das partículas não foi alterada com a evolução temporal do sistema. . . . p. 20

- 4 (a) Imagem dos canais circulares criados pelo processo de fotolitografia e (b) imagem feita por vídeo-microscopia das partículas coloidais (pontos pretos) paramagnéticas confinadas nos canais da imagem (a). As partículas foram observadas durante longos intervalos de tempo, permitindo aos autores do trabalho verificar que o comportamento do deslocamento quadrático médio (MSD) segue de fato uma lei do tipo $\text{MSD} \sim t^{1/2}$. Figura retirada da referência [31]. p. 22
- 5 Imagem retirada da referência [33], onde os autores estudaram a influência da posição da partícula no canal em suas propriedades difusivas. É possível observar uma linha de partículas macroscópicas (bolas de aço milimétricas), confinadas em um canal de comprimento L (na direção do eixo- x) e altura suficiente na direção do eixo- y , tal que as partículas não possam cruzar umas às outras. p. 22
- 6 Esquema de um “dusty” plasma. Os íons positivos que estão livres no meio plasmônico aderem na superfície de partículas maiores (“dusty”) fazendo com que haja uma interação eletrostática entre essas partículas. Figura retirada da referência [43]. p. 23
- 7 Trajetória de uma partícula executando um movimento browniano. Nota-se que o movimento é bastante irregular e experimentos mostraram que esse movimento se intensifica ao aumentarmos a temperatura ou diminuir a viscosidade do fluido. O quadrado vermelho (cinza) e o triângulo azul (cinza) representam o ponto inicial e final da trajetória, respectivamente. p. 27

- 8 Distribuição de probabilidade $P(x, t)$ em função da posição x para diferentes intervalos de tempo. No limite em que $t \rightarrow 0$, a função $P(x, t)$ tende a uma função delta de Dirac centrada na origem ($x = 0$). À medida que o sistema evolui no tempo, a distribuição de probabilidade tende se espalhar no eixo- x , representando a difusão das partículas ao longo da dimensão x p. 31
- 9 (a) Velocidade quadrática média $w(t)$ em função do tempo para diferentes valores do parâmetro γ e (b) deslocamento quadrático médio $z(t)$ em função do tempo para $\gamma = 1.0$ kg/s. Em ambos os gráficos, utilizamos $m = 1.0$ kg. O “inset” em (b) mostra o deslocamento quadrático médio em função do tempo em escala log-log. É possível observar que o regime balístico (onde $z(t) \sim t^2$) ocorre em intervalos de tempo $t \lesssim 1.5$ s. Para $t > 1.5$ s, o comportamento de difusão normal ($z(t) \sim t$) é recuperado. . . p. 38
- 10 Representação de condições periódicas de contorno para um sistema bidimensional. Ao centro, temos a região de simulação e ao lado dessa região central, podemos ver as réplicas do sistema original. (Retirada da referência [57]) p. 45
- 11 (a) Ao centro, temos a partícula de referência (escurecida). Os círculos em torno dela representam as outras partículas. Um anel centrado é desenhado como referência e possui raio r e espessura dr . (b) Função de distribuição radial para um sistema de partículas, na fase líquida, interagindo através de um potencial do tipo Lennard–Jones. p. 48

- 12 Deslocamento quadrático médio na direção do eixo- x ($z_x(t)$) como função do tempo para: (a) diferentes valores de χ e (b) diferentes valores de R_w . As linhas tracejadas vermelhas indicam algumas inclinações importantes. Dois regimes diferentes podem ser observados em ambos os casos: (I) regime de difusão normal, com $z_x(t) \sim t$ e (II) regime subdifusivo, com $z_x(t) \sim t^\alpha$ (onde $\alpha < 1.0$). p. 57
- 13 Deslocamento quadrático médio na direção do eixo- x e eixo- y ($z_r(t)$) como função do tempo para: (a) diferentes valores de χ e (b) diferentes valores de R_w . As linhas tracejadas vermelhas indicam algumas inclinações importantes. Dois regimes diferentes podem ser observados em ambos os casos: (I) regime de difusão normal, com $z_r(t) \sim t$ e (II) regime subdifusivo, com $z_r(t) \sim t^\alpha$ (onde $\alpha < 1.0$). p. 58
- 14 As inclinações α_x e α_r versus (a) o parâmetro de confinamento unidimensional parabólico χ e (b) largura R_w do canal *hardwall*. Ambos são calculados no regime subdifusivo (região (II) na Figura 13). “PBC” em (b) indica simulações utilizando condições periódicas de contorno em x e y . p. 59
- 15 Distância média absoluta $\langle |y| \rangle$ e desvio padrão médio σ como funções da largura R_w do canal *hardwall*. p. 61
- 16 Para o caso do confinamento *hardwall*, mostramos as trajetórias típicas das partículas após 10^6 passos de simulação, confinadas em canais de largura (a) $R_w = 0.20$, (b) $R_w = 0.60$ e (c) $R_w = 0.80$ p. 62
- 17 Distribuição de probabilidade $P(y)$ ao longo da direção do eixo- y são mostradas para (a) diferentes valores do parâmetro χ (confinamento parabólico 1D) e (b) quatro valores diferentes de largura R_w do canal *hardwall*. p. 63
- 18 Trajetórias das partículas após 10^6 passos de simulação em um canal circular, para vários valores do parâmetro γ : (a) $\gamma = 1.0$, (b) $\gamma = 2.0$, (c) $\gamma = 3.0$, (d) $\gamma = 5.0$, (e) $\gamma = 7.0$, (f) $\gamma = 9.0$ p. 66

- 19 Distribuição de probabilidade $P_{rad}(r)$ de partículas ao longo da direção radial r . As diferentes curvas são para vários valores de γ . Um aumento no valor desse parâmetro faz com que haja um crescimento na largura da distribuição $P_{rad}(r)$, devido à redução na intensidade do potencial de confinamento. p. 68
- 20 Distribuição espacial do potencial $V_{int}(r, \phi)$ criado por uma partícula (círculo vermelho) e a distribuição de partículas $P_{rad}(r)$ no canal circular ao longo da direção radial r . A função $\overline{\Delta r}$ determina uma distância radial aproximada entre as partículas quando a barreira de potencial U_{bar} se torna “penetrável” para uma dada temperatura T . A função Δr_{sw} caracteriza a largura da distribuição $P_{rad}(r)$ para esse valor de temperatura T p. 68
- 21 Deslocamento quadrático médio (MSD) em função do tempo (escala log-log) para diferentes valores da “temperatura efetiva” γ . As curvas foram calculadas (a) na direção longitudinal (angular) e (b) longitudinal (angular) e transversal (radial). (c) O expoente α como função de γ . Note que o aumento de γ leva a uma transição gradual do regime de SFD ($\alpha = 0.5$) para o regime de difusão normal 2D ($\alpha \approx 1.0$). p. 71

Capítulo 1

Introdução

1.1 Sistemas Coloidais

Sistemas de partículas coloidais têm sido foco de diversos trabalhos teóricos e experimentais nos últimos 20 anos. Avanços em técnicas numéricas e experimentais permitiram um considerável aumento nas possibilidades de estudar estruturas cristalinas formadas por colóides sob certas circunstâncias. Esse tipo de sistema está presente em várias áreas da ciência, como a Física (problemas fundamentais em teoria da Física da Matéria Condensada e Física Estatística), Química, sistemas biológicos (separação de estruturas de DNA através de colóides magnéticos [1] e mecanismos de transporte através de membranas celulares) e são essenciais em diversas aplicações técnicas, desde tintas até lubrificantes [2]. Sistemas coloidais também estão presentes em aplicações médicas e farmacêuticas, como mecanismos de *drug delivery* utilizando fluidos portadores de colóides. A organização e manipulação de colóides em um nível microscópico são obtidas utilizando-se feixes de laser, que confinam as partículas, formando estruturas cristalinas [3].

Um dos dispositivos utilizados para confinamento de partículas carregadas é chamado de armadilha de Penning, onde um campo magnético estático homogêneo e um campo elétrico são usados para confinar as partículas carregadas. Esse dispositivo de confinamento tem uma simetria tipicamente cilíndrica e baterias são colocadas nas pontas do

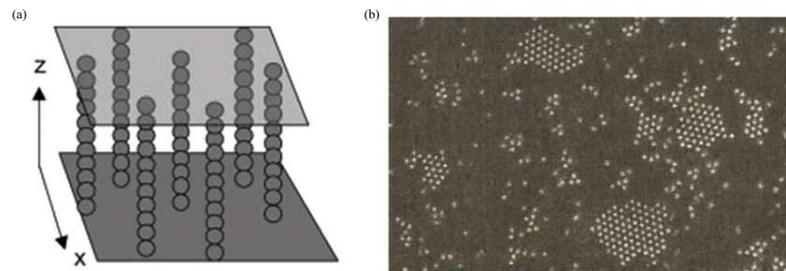


Figura 1: Sistemas coloidais experimentais: (a) Esquema de colóides magnéticos ordenados para separação de estruturas de DNA. (Retirada da referência [1]) (b) Imagem real de cristais coloidais ($< 1\mu\text{m}$) mostrando a coexistência de fases gasosa e líquida. (Retirada da referência [4])

cilindro para produzir os campos elétricos e magnéticos de baixo para cima (Figura 2). Além disso, um feixe de laser é utilizado para diminuir a temperatura para valores muito baixos, onde estados de líquido e cristal são encontrados.

Partículas coloidais têm sido largamente utilizadas como peças fundamentais na criação de sistemas de escala nanoscópica, que prometem ser a nova geração de dispositivos para aplicações tecnológicas [5]. Sistemas coloidais apresentam rico diagrama de fase e transições estruturais de fase, além de se mostrarem um interessante modelo para o estudo de propriedades dinâmicas em sistemas confinados em uma dimensão (1D), como veremos na seção 1.3.

1.2 Limite Clássico *versus* Limite Quântico

Sistemas atômicos podem ser tratados como clássicos somente se o comprimento de onda térmico de de Broglie, definido por $\lambda_{dB} = h^2/2\pi mk_B T$, for muito menor que a distância média entre as partículas, onde h é a constante de Planck e m é a massa do átomo [7]. Deste modo as partículas apresentam um comportamento clássico, com posição e momento bem definidos, sendo conseqüentemente distinguíveis. Para sistemas moleculares, consideraremos que $h\nu \ll k_B T$ (h é a constante de Planck, ν é a frequência do movimento vibracional intermolecular, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura

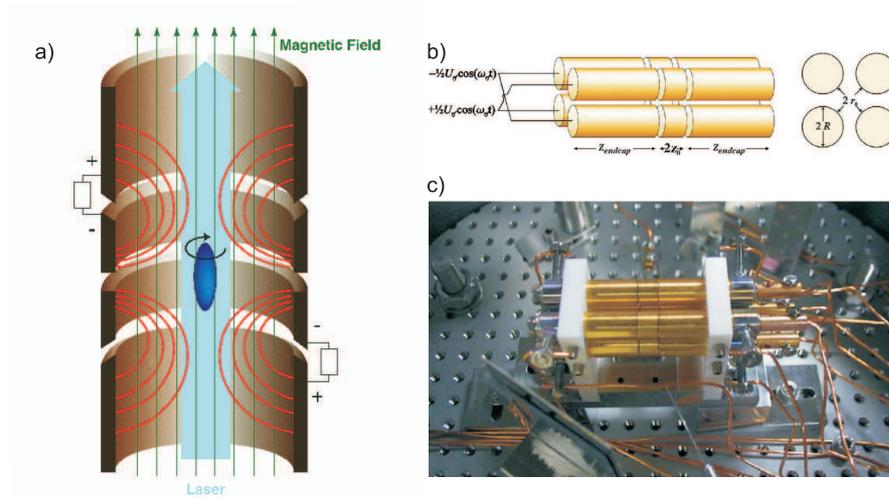


Figura 2: (a) Ilustração de uma armadilha de Penning, onde as partículas carregadas são confinadas utilizando-se um campo magnético e um campo elétrico. (b) Esboço do experimento utilizado para confinar as partículas e (c) imagem do aparelho utilizado no experimento da referência [6].

absoluta) [8]. Essa aproximação é importante pois é válida para uma ampla faixa de sistemas líquidos. No sistema estudado neste trabalho nos limitaremos apenas à aproximações clássicas.

No regime clássico, a importância da interação entre os constituintes do sistema é determinada pelo parâmetro de acoplamento $\Gamma = \langle V \rangle / \langle K \rangle$, que, no caso da interação coulombiana, é definido pela razão entre a energia potencial $\langle V \rangle = e^2 \langle 1/r \rangle$ e a energia cinética $\langle K \rangle = k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta do sistema. De acordo com o parâmetro Γ , diferentes regimes podem ser observados [9]. Quando $\Gamma < 1$, que ocorre em geral em sistemas que se encontram a uma temperatura bastante elevada, a interação coulombiana passa a ter pouca importância no sistema, e este torna-se quase um gás de férmions. 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 torna-se extremamente importante, em relação à energia cinética, na determinação das propriedades do sistema, fazendo com que o mesmo seja levado, normalmente através de transições estruturais de fase, para um estado ordenado [9].

1.3 Difusão em Linha (SFD)

O fenômeno de difusão em linha (SFD, *single-file diffusion*) se refere ao processo unidimensional (1D) no qual o movimento de partículas em canais muito estreitos (por exemplo, sistemas *quasi-1D*) é limitado tal que as partículas não podem cruzar umas às outras (Figura 3). Como resultado dessa restrição, a seqüência na qual as partículas estão dispostas se mantém ao longo do tempo. Essa restrição ao movimento em uma dimensão dá origem a regimes difusivos anômalos. Uma das características marcantes do processo de SFD é que o deslocamento quadrático médio (MSD), $z_x(t)$, de uma partícula, no limite de tempos longos, é proporcional à raiz quadrada do tempo, tal que [10]:

$$\lim_{t \gg \tau^*} z_x(t) = 2Ft^{1/2}, \quad (1.1)$$

onde F é o chamado fator de mobilidade de difusão em linha e τ^* é o tempo de relaxamento característico do sistema. O mecanismo de SF (*single-file*) foi originalmente sugerido em 1955 por Hodgkin e Keynes [11] com o objetivo de estudar a passagem de moléculas através de canais moleculares estreitos. Como a ordem das partículas é conservada ao longo do tempo, isso resulta em uma interessante dinâmica para o sistema, diferente daquela que é prevista para a difusão governada pela Lei de Fick [12, 13]. Apesar de Hodgkin e Keynes terem introduzido o problema de SF do ponto de vista fenomenológico, o estudo matemático aprofundado do modelo de difusão em linha (SFD) foi introduzido apenas em 1965, no trabalho pioneiro de T. E. Harris [14].

Avanços recentes na área de nanotecnologia têm estimulado um crescente interesse no processo de SFD, em particular, o estudo de transporte de partículas nanométricas em nanoporos [15, 16, 17]. Canais de íons em membranas biológicas e nanotubos de carbono são exemplos de tais nanoporos. O fluxo macroscópico de partículas através desses nanoporos é de grande importância para várias aplicações práticas; por exemplo, o transporte de partículas através de membranas é um passo intermediário crucial em quase todos os processos biológicos e de engenharia química. O fenômeno de SFD foi

observado em experimentos de difusão de moléculas em peneiras moleculares de zeólitos [18] e difusão de proteínas ao longo de uma cadeia de DNA [19], que podem servir como uma boa realização experimental de sistemas unidimensionais investigados teoricamente. Além disso, SFD também está relacionado a fenômenos de crescimento [20]. O aparato teórico do SFD foi desenvolvido em estudos de fenômenos de transporte em canais 1D [21, 22, 23].

Também é interessante investigar a influência do tamanho do sistema em suas propriedades difusivas. Em sistemas finitos, o processo de SFD tem sido foco de crescente atenção, já que existem alguns resultados teóricos para esse caso [24, 25, 26] que demonstram a existência de diferentes regimes de difusão. Recentemente [24], o resultado (1.1) foi obtido analiticamente para um sistema finito de N partículas com um diâmetro fixo σ , que interagem através de um potencial $V_{hc}(r)$ do tipo *hardcore* (caroço duro):

$$V_{hc}(r) = \begin{cases} 0 & \text{para } r \geq \sigma \\ \infty & \text{para } r < \sigma, \end{cases} \quad (1.2)$$

onde r é a distância entre duas partículas. O problema de difusão em linha em sistemas finitos também foi estudado analiticamente em [27], onde os autores descrevem o fenômeno de SFD através de uma formulação via equação de Langevin, e em [28], no qual o problema é abordado do ponto de vista da equação de Edwards–Wilkinson [29].

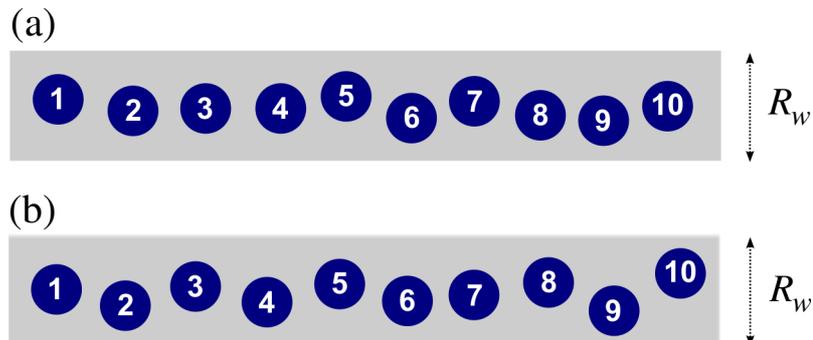


Figura 3: Representação gráfica do fenômeno de difusão em linha (SFD) em um sistema de partículas confinadas num canal de largura R_w . (a) Configuração do sistema em um instante de tempo t e (b) configuração do sistema em um instante de tempo posterior $t + \Delta t$. Note que a ordem das partículas não foi alterada com a evolução temporal do sistema.

Sistemas coloidais, plasmas complexos (*dusty plasmas*) e vórtices em supercondutores do tipo-II são exemplos de sistemas onde o fenômeno de SFD pode ocorrer. Em particular, o uso de colóides é tecnicamente interessante, pois permite a observação, em tempo real, das posições das partículas através de técnicas de vídeo-microscopia. Isso é uma grande vantagem em relação a átomos e moléculas, como mostrado recentemente em estudos experimentais de defeitos induzidos pela transição sólido-líquido (“melting”) [30]. Tipicamente, partículas coloidais com dimensões de alguns micrometros são utilizadas em canais estreitos, como mostrado em [31, 32]. No trabalho de Wei *et al.* [31], esferas coloidais paramagnéticas de aproximadamente $3.6 \mu\text{m}$ foram confinadas em canais circulares (Figura 4), fabricados pelo processo de fotolitografia, e suas trajetórias foram acompanhadas durante longos intervalos de tempo. Os resultados experimentais mostraram que, no limite de tempos longos, o deslocamento quadrático médio se comporta de acordo com a equação (1.1). O processo de SFD também foi recentemente investigado em um outro trabalho experimental [33], no qual os autores mostraram que partículas coloidais carregadas confinadas em um canal de tamanho finito L (Figura 5) possuem propriedades difusivas distintas dependendo da posição da partícula no canal. Esse efeito é resultado de um eco das flutuações térmicas refletidas pelas paredes que confinam as partículas em 1D.

Existem diversos estudos focados em propriedades estruturais e dinâmicas de plasmas complexos [34, 35, 36, 37, 38]. Tal sistema consiste em partículas (“dust”) micrométricas suspensas em um “background” de plasma gasoso (Figura 6). Devido à presença de cargas livres nesse meio plasmônico, essas partículas (“dust”) adquirem carga negativa e portanto, interagem umas com as outras através de uma força eletrostática [39].

Sistemas de partículas de baixa dimensionalidade ou submetidos a um potencial externo de confinamento exibem comportamentos diferentes de sistemas infinitos (sem limitações) [40]. O efeito combinado da interação entre as partículas e do potencial de confinamento desempenha um papel muito importante em suas propriedades físicas e químicas [41]. Em [42], os autores mostraram que o processo de SFD depende da interação

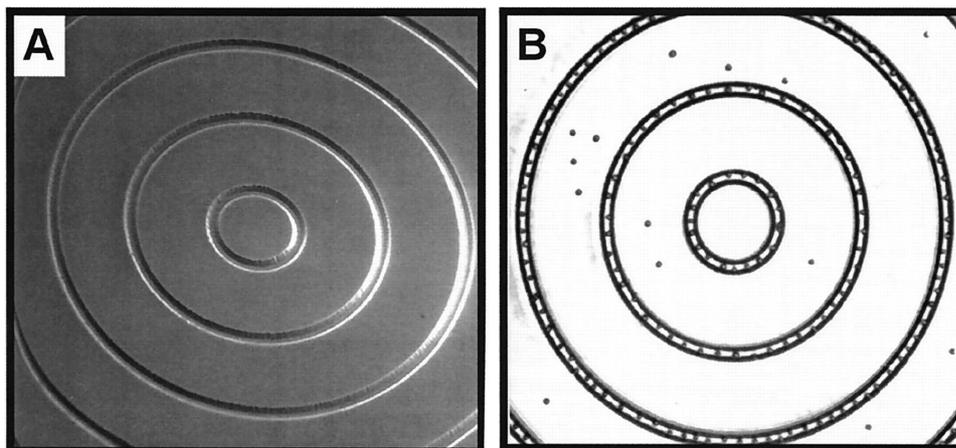


Figura 4: (a) Imagem dos canais circulares criados pelo processo de fotolitografia e (b) imagem feita por vídeo-microscopia das partículas coloidais (pontos pretos) paramagnéticas confinadas nos canais da imagem (a). As partículas foram observadas durante longos intervalos de tempo, permitindo aos autores do trabalho verificar que o comportamento do deslocamento quadrático médio (MSD) segue de fato uma lei do tipo $\text{MSD} \sim t^{1/2}$. Figura retirada da referência [31].



Figura 5: Imagem retirada da referência [33], onde os autores estudaram a influência da posição da partícula no canal em suas propriedades difusivas. É possível observar uma linha de partículas macroscópicas (bolas de aço milimétricas), confinadas em um canal de comprimento L (na direção do eixo- x) e altura suficiente na direção do eixo- y , tal que as partículas não possam cruzar umas às outras.

entre as partículas e concluíram que esse processo pode ser suprimido caso a interação seja suficientemente forte, resultando em um comportamento subdifusivo mais lento do que $t^{1/2}$.

1.4 Estrutura da Dissertação

No Capítulo 2, apresentaremos uma revisão do problema da difusão e do movimento browniano. Mostraremos que as abordagens de Einstein e de Langevin para o movimento browniano são equivalentes no limite de tempos longos. Isto será feito através do cálculo analítico do deslocamento quadrático médio (MSD) de um sistema unidimensional de N

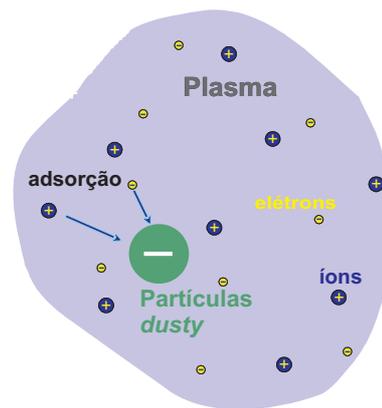


Figura 6: Esquema de um “dusty” plasma. Os íons positivos que estão livres no meio plasmônico aderem na superfície de partículas maiores (“dusty”) fazendo com que haja uma interação eletrostática entre essas partículas. Figura retirada da referência [43].

partículas não-interagentes.

No Capítulo 3, introduziremos o método de Dinâmica Molecular (DM), amplamente utilizado em simulações computacionais de sistemas de N partículas clássicas. Apresentaremos dois métodos de integração numérica das equações de movimento: o algoritmo de Verlet e o algoritmo *leapfrog*. Abordaremos brevemente o método de Dinâmica Molecular de Langevin (DML), que inclui um termo de flutuações térmicas (força estocástica), devido às colisões das moléculas do fluido com as partículas do sistema. Finalmente, apresentaremos uma aproximação do método de DML chamada Dinâmica Browniana (DB).

No Capítulo 4, estudaremos as propriedades difusivas, através da análise do deslocamento quadrático médio, de um sistema de partículas clássicas carregadas sujeitas à ação de um potencial de confinamento unidimensional, analisando a transição do regime de difusão em linha (SFD) para o regime de difusão bidimensional (2D). Veremos como ocorre essa transição em função dos parâmetros que regulam o potencial de confinamento. Discutiremos a validade dos resultados numéricos obtidos em relação a resultados analíticos teóricos encontrados na literatura.

Finalmente, no Capítulo 5, faremos um resumo dos resultados obtidos, bem como discutiremos perspectivas e sugestões para futuros trabalhos.

Capítulo 2

Processos Difusivos

2.1 Equação de Difusão

Processos difusivos ocorrem frequentemente na natureza e estão relacionados diretamente ao transporte de alguma quantidade física. Por exemplo, o transporte de moléculas em um fluido (difusão molecular), condução de calor em uma barra de metal (difusão de calor) e o movimento de uma partícula suspensa em um fluido viscoso (movimento browniano) caracterizam alguns tipos de processos de difusão. Uma primeira descrição matemática de um fenômeno de difusão se deu por volta do século XVIII, quando o matemático Joseph Fourier estudou a condução de calor em uma barra de metal aquecida [44]. Fourier percebeu que a quantidade de calor transferida ao longo da barra (Q) era diretamente proporcional à variação de temperatura entre dois pontos distintos da barra e inversamente proporcional à distância entre esses pontos, tal que:

$$Q = \frac{kA|T_2 - T_1|}{d}, \quad (2.1)$$

onde d é a distância entre os pontos 1 e 2, com temperaturas T_1 e T_2 respectivamente. A é a área da seção transversal da barra e k é uma constante de proporcionalidade. Em sua forma diferencial, a equação (2.1) é escrita como:

$$q(x, t) = -kA \frac{\partial}{\partial x} u(x, t). \quad (2.2)$$

onde $u(x, t)$ é o perfil de temperatura da barra no ponto x em um determinado instante de tempo t e $q(x, t)$ é a quantidade de calor transferida entre o ponto x e $x + dx$ no intervalo de tempo $t + dt$. O sinal negativo em (2.2) é devido ao fato de que a quantidade de calor flui de um ponto de temperatura mais alta para um ponto de temperatura mais baixa. Esse fato é conhecido como a lei de resfriamento de Fourier.

A variação ΔU_{int} da energia interna em uma pequena região ξ da barra ($x - \Delta x \leq \xi \leq x + \Delta x$) em um intervalo de tempo τ ($t - \Delta t \leq \tau \leq t + \Delta t$) é dada por:

$$\Delta U_{int} = \zeta \int_{t-\Delta t}^{t+\Delta t} \int_{x-\Delta x}^{x+\Delta x} \frac{\partial u}{\partial \tau} d\xi d\tau, \quad (2.3)$$

onde ζ é uma constante relacionada à capacidade térmica do material da barra. Se o sistema estiver isolado, é razoável assumir que a variação $\Delta U'_{int}$ da energia interna é devido apenas ao fluxo de calor nas extremidades da barra. Dessa forma, podemos escrever:

$$\Delta U'_{int} = k \int_{t-\Delta t}^{t+\Delta t} \int_{x-\Delta x}^{x+\Delta x} \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} d\xi d\tau. \quad (2.4)$$

Pela conservação da energia, devemos ter que $\Delta U_{int} = \Delta U'_{int}$. Substituindo a equação (2.3) em (2.4), obtemos:

$$\int_{t-\Delta t}^{t+\Delta t} \int_{x-\Delta x}^{x+\Delta x} \left[\zeta \frac{\partial u}{\partial \tau} - k \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} \right] d\xi d\tau = 0. \quad (2.5)$$

Como o elemento de integração $d\xi d\tau$ é arbitrário, o valor do termo entre colchetes na equação (2.5) deve ser identicamente nulo, o que leva a:

$$\frac{\partial}{\partial t} u(x, t) = \frac{k}{\zeta} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t), \quad (2.6)$$

onde o termo k/ζ é conhecido como coeficiente de difusão térmico e (2.6) é conhecida como **equação de difusão do calor**.

2.2 Classificação dos Processos Difusivos

Os processos difusivos são classificados de acordo com o comportamento do deslocamento quadrático médio (MSD, *mean square displacement*), $z(t)$, definido como:

$$z(t) = \langle r^2 \rangle = \langle [r(t + \Delta t) - r(t)]^2 \rangle_{\Delta t}, \quad (2.7)$$

onde $[r(t + \Delta t) - r(t)]$ é a distância percorrida pela partícula no intervalo de tempo Δt e $\langle \dots \rangle$ representa uma média nesse intervalo de tempo. Em muitos casos, a forma funcional do MSD pode ser expressa em função do tempo como $z(t) \sim t^\alpha$, onde α é uma constante positiva e é chamada de expoente de difusão. Os regimes difusivos podem ser classificados como: (i) difusão normal (se $\alpha = 1$), (ii) subdifusão (se $\alpha < 1$) e (iii) superdifusão (se $\alpha > 1$). Sob essa perspectiva, o processo de SFD, como vimos anteriormente, é considerado um processo subdifusivo. Já o regime de difusão balístico, onde $z(t) \sim t^2$, é classificado como superdifusivo.

Neste capítulo, vamos abordar o problema do movimento browniano sob dois pontos de vista importantes: a abordagem difusiva de Albert Einstein e o método das equações diferenciais estocásticas, desenvolvido pelo francês Paul Langevin. Mostraremos que, no limites de tempos longos, as duas abordagens levam a resultados equivalentes.

2.3 Movimento Browniano

O movimento irregular de partículas suspensas em uma solução é chamado de movimento browniano. Esse fenômeno foi primeiramente estudado¹ pelo botânico escocês Robert Brown [45], em meados de 1828, que observou o movimento de uma suspensão de grãos de pólen em uma certa porção de água e percebeu que esse movimento era bastante irregular (Figura 7). Inicialmente, Brown assumiu a hipótese de que esse movimento seria causado por organismos vivos contidos na suspensão, mas depois de uma série de

¹Há relatos de que o físico holandês Jan Ingenhauz verificou movimentos irregulares de partículas de carvão pulverizado em uma solução de álcool em 1785, ou seja, antes de Robert Brown.

experimentos, essa hipótese foi abandonada. Experimentos mostravam que o movimento se tornava cada vez mais intenso quando a temperatura da solução aumentava ou quando a viscosidade do meio diminuía. Esse fenômeno foi estudado por muitos anos sem que houvesse uma explicação plausível. No entanto, em 1905, o físico alemão Albert Einstein elucidou a questão do movimento browniano com um tratamento matemático sofisticado, que mostraremos a seguir².

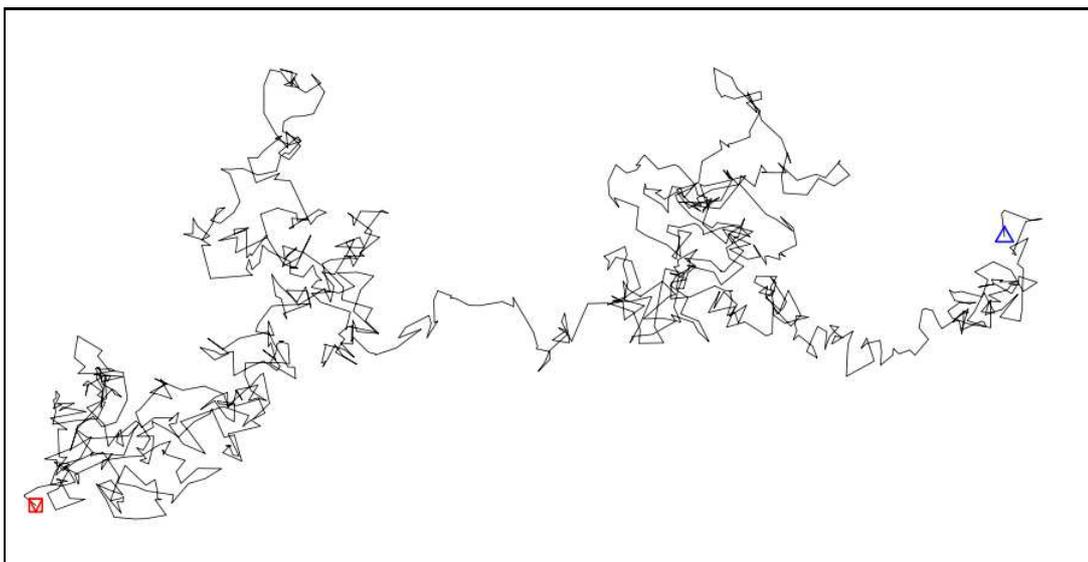


Figura 7: Trajetória de uma partícula executando um movimento browniano. Nota-se que o movimento é bastante irregular e experimentos mostraram que esse movimento se intensifica ao aumentarmos a temperatura ou diminuir a viscosidade do fluido. O quadrado vermelho (cinza) e o triângulo azul (cinza) representam o ponto inicial e final da trajetória, respectivamente.

2.3.1 Equação de Difusão e o Movimento Browniano

A abordagem de Einstein para o problema do movimento browniano se baseia, basicamente, em uma equação de difusão; daí o fato desse método ser conhecido como uma abordagem difusiva. Considere um sistema unidimensional de N partículas não-interagentes, cada uma executando, independentemente, um movimento aleatório. Seja $\rho(x, t)$ a concentração de partículas por unidade de comprimento, onde t é o tempo e x é

²É importante salientar que o movimento browniano pode ser abordado de diversas maneiras diferentes, porém equivalentes. Exemplos de métodos alternativos são: força flutuante (ou estocástica) proposta por Paul Langevin, a abordagem através da equação de Fokker-Planck e o método da caminhada aleatória (*random walk*). Para mais detalhes, recomendamos a leitura da referência [46].

a coordenada espacial. É importante frisar que Einstein assumiu um intervalo de tempo curto em relação ao tempo de observação do movimento, mas suficientemente longo de tal forma que o movimento executado pelas partículas sejam eventos totalmente independentes durante esse intervalo de tempo. Em outras palavras, $t \gg \tau^*$, onde τ^* é o tempo característico de relaxamento do sistema.

Assumimos que a concentração de partículas $\rho(x, t)$ obedece a uma equação de difusão, tal que:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, t) = D\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, t), \quad (2.8)$$

onde D é uma constante positiva, chamada de coeficiente de difusão. Suponha que a condição inicial ($t = 0$) do sistema é da forma:

$$\rho(x, 0) = N\delta(x), \quad (2.9)$$

ou seja, todas as partículas do sistema estão inicialmente na mesma posição ($x_0 = 0$), sendo este fato representado pela função delta de Dirac, $\delta(x)$. A (2.8) é uma equação diferencial parcial parabólica e sua solução pode ser encontrada, dado que sabemos a condição inicial (2.9), utilizando-se o método das transformadas de Fourier, como mostraremos a seguir.

Seja $f(x)$ uma função integrável, representamos a transformada de Fourier de $f(x)$ como $\mathcal{F}\{f(x)\}$, sendo esta operação definida da seguinte forma:

$$\mathcal{F}\{f(x)\} \equiv F(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)e^{-ikx} dx, \quad (2.10)$$

onde k representa a coordenada do chamado espaço recíproco. A operação inversa também existe, é representada por $\mathcal{F}^{-1}\{F(k)\}$ e definida como:

$$\mathcal{F}^{-1}\{F(k)\} \equiv f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} F(k)e^{+ixk} dk. \quad (2.11)$$

Uma propriedade importante da transformada de Fourier (que não demonstraremos aqui)

está relacionada com a transformada da derivada segunda $f''(x)$ da função $f(x)$:

$$\mathcal{F}\{f''(x)\} = -k^2 \mathcal{F}\{f(x)\}. \quad (2.12)$$

Podemos agora resolver a equação (2.8) aplicando o operador $\mathcal{F}\{\dots\}$ em ambos os lados da equação, onde a transformada será feita na coordenada x . Dessa forma, temos:

$$\mathcal{F}\left\{\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, t)\right\} = D\mathcal{F}\left\{\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, t)\right\}, \quad (2.13)$$

$$\frac{d}{dt}R(k, t) = -Dk^2R(k, t), \quad (2.14)$$

onde $R(k, t)$ é a transformada de Fourier, na coordenada x , da concentração $\rho(x, t)$. Vemos que a função $R(k, t)$ obedece à uma equação diferencial ordinária, cuja solução é do tipo:

$$R(k, t) = R(k, 0)e^{-Dk^2t}, \quad (2.15)$$

onde $R(k, 0)$ é o valor da função no instante inicial ($t = 0$), que é obtido da condição (2.9):

$$\mathcal{F}\{\rho(x, 0)\} \equiv R(k, 0) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} \delta(x) dx, \quad (2.16)$$

$$R(k, 0) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}}. \quad (2.17)$$

Substituindo (2.17) em (2.15), obtemos:

$$R(k, t) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} e^{-Dk^2t}. \quad (2.18)$$

Para calcularmos a concentração $\rho(x, t)$, devemos aplicar a transformada inversa de Fourier em $R(k, t)$, $\mathcal{F}^{-1}\{R(k, t)\} \equiv \rho(x, t)$:

$$\rho(x, t) = \frac{N}{(\sqrt{2\pi})^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\{-Dtk^2 + i x k\} dk. \quad (2.19)$$

Completando o quadrado do termo $-Dtk^2 + i x k$, podemos reescrevê-lo como:

$$-Dtk^2 + i x k = -\left(\sqrt{Dt}k - \frac{i x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2 - \frac{x^2}{4Dt}. \quad (2.20)$$

Substituindo (2.20) em (2.19) e separando os termos da exponencial, temos:

$$\rho(x, t) = \frac{N}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ - \left(\sqrt{Dt}k - \frac{ix}{2\sqrt{Dt}} \right)^2 \right\} \exp \left\{ -\frac{x^2}{4Dt} \right\} dk. \quad (2.21)$$

Finalmente, resolvendo a integral acima³, obtemos a concentração $\rho(x, t)$ que é solução da equação (2.8) e satisfaz a condição inicial (2.9):

$$\rho(x, t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left\{ -\frac{x^2}{4Dt} \right\}. \quad (2.22)$$

Por definição, a função de distribuição de probabilidade $P(x, t)$ associada à concentração $\rho(x, t)$ é definida como $P(x, t) = \rho(x, t)/N$. Assim, temos que:

$$P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left\{ -\frac{x^2}{4Dt} \right\}, \quad (2.23)$$

onde $P(x, t)$ obedece a condição de normalização:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(x, t) dx = 1. \quad (2.24)$$

É importante observar que, a menos do fator N , a distribuição de probabilidade $P(x, t)$ também satisfaz a equação de difusão da forma (2.8), ou seja:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t), \quad (2.25)$$

com a condição inicial sendo $P(x, 0) = \delta(x)$. O gráfico da equação (2.23) pode ser visto na Figura 8. É possível calcular, a partir da distribuição de probabilidade $P(x, t)$, algumas quantidades físicas importantes.

Um resultado conhecido da Física Estatística é que o n -ésimo momento de uma distribuição $P(x, t)$ é dado por:

$$\langle x^n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^n P(x, t) dx. \quad (2.26)$$

Dessa forma, vamos calcular $\langle x \rangle$ (média da posição x) e $\langle x^2 \rangle$ (deslocamento quadrático

³O leitor pode verificar esse resultado utilizando a seguinte transformação: $\sqrt{Dt}k - ix/2\sqrt{Dt} = y$ e sabendo que $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy = \sqrt{\pi}$.

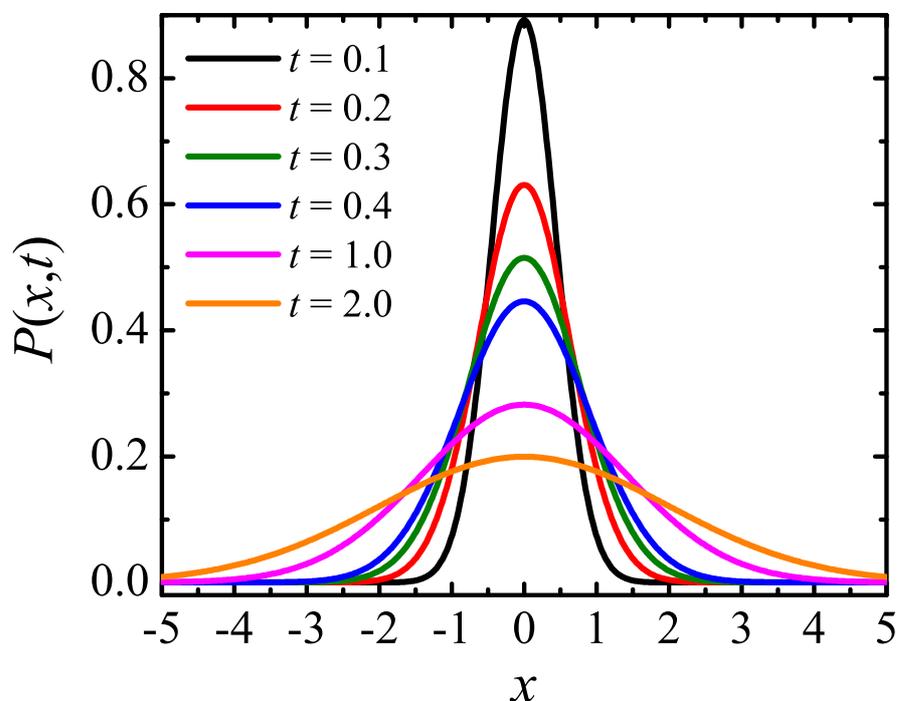


Figura 8: Distribuição de probabilidade $P(x, t)$ em função da posição x para diferentes intervalos de tempo. No limite em que $t \rightarrow 0$, a função $P(x, t)$ tende a uma função delta de Dirac centrada na origem ($x = 0$). À medida que o sistema evolui no tempo, a distribuição de probabilidade tende se espalhar no eixo- x , representando a difusão das partículas ao longo da dimensão x .

médio) a partir da distribuição $P(x, t)$, dada pela equação (2.23).

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} xP(x, t)dx = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} x \exp \left\{ -\frac{x^2}{4Dt} \right\} dx. \quad (2.27)$$

Note que a função $f(x) = x$ é **ímpar** e que a função $g(x) = e^{-x^2/4Dt}$ é **par**. Logo, o produto $f(x)g(x)$ é uma função **ímpar**, cuja integral ao longo de um intervalo simétrico se anula. Portanto, a média da posição da partícula é nula, $\langle x \rangle = 0$. O deslocamento quadrático médio é dado por:

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 P(x, t) dx = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp \left\{ -\frac{x^2}{4Dt} \right\} dx. \quad (2.28)$$

Neste caso, o produto $f(x)g(x)$ (sendo $f(x) = x^2$) é uma função **par**, já que $f(x)$ e $g(x)$

são funções **pares**. Assim, o cálculo da integral que aparece na equação acima deve ser efetuado utilizando a seguinte identidade:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\pi a^{-1/2}}. \quad (2.29)$$

Tomando a derivada em relação ao parâmetro a na equação acima, obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial a} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{\partial}{\partial a} \sqrt{\pi a^{-1/2}}, \quad (2.30)$$

$$- \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = -\frac{1}{2} \sqrt{\pi} a^{-3/2}, \quad (2.31)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} a^{-3/2}. \quad (2.32)$$

Na equação (2.28), fazendo $a = 1/4Dt$ e utilizando o resultado (2.32), obtemos:

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt. \quad (2.33)$$

Portanto, vemos que o deslocamento quadrático médio é proporcional ao tempo⁴, fato que caracteriza o movimento browniano como um processo difusivo normal. A partir dessa teoria, é possível calcular o número de Avogrado (N_A) utilizando um resultado conhecido⁵, que relaciona o coeficiente de difusão D com a energia térmica do sistema $k_B T$:

$$D = \frac{1}{6\pi r \gamma} k_B T, \quad (2.34)$$

onde r o raio de uma partícula esférica, γ é o coeficiente de viscosidade do meio, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta do sistema. Pode-se escrever o número de Avogrado em termos de k_B , tal que: $k_B = R/N_A$ (onde R é a constante universal dos gases). Substituindo (2.34) em (2.33), obtemos o deslocamento quadrático médio em função de parâmetros conhecidos:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{RT}{3\pi r \gamma N_A} t. \quad (2.35)$$

Obtendo-se experimentalmente o valor de $\langle x^2 \rangle$ e substituindo os valores conhecidos de

⁴No limite para tempos suficientemente longos, ou seja $t \gg \tau^*$.

⁵Essa relação é a forma mais simples de uma relação conhecida como Teorema de Flutuação-Dissipação.

R , T , r , γ e t na equação (2.35), o físico francês Jean Perrin [47] calculou o número de Avogrado (N_A), confirmando as predições de Einstein e reforçando a hipótese atômica.

O estudo de Einstein do movimento browniano foi importante por dois motivos principais: (i) de certa forma validou a teoria atômica, que na época ainda não era completamente aceita e (ii) Einstein foi o primeiro a tratar o problema sob o ponto de vista matematicamente rigoroso. O ponto (i) fica mais claro devido ao fato de que a teoria de Einstein foi capaz de estimar o número de Avogrado (N_A), como já vimos anteriormente.

2.3.2 Equação de Langevin

O problema do movimento browniano visto na seção anterior pode ser estudado também por uma abordagem estocástica devido ao físico francês Paul Langevin. Sob a perspectiva de Langevin, ao invés de utilizar um tratamento difusivo (como aquele utilizado por Einstein), o movimento das partículas é analisado através do formalismo das equações diferenciais estocásticas.

Suponha uma partícula de massa m submersa em um meio viscoso. Aplicando a segunda lei de Newton para essa partícula, temos:

$$m \frac{dv(t)}{dt} = F(v, t), \quad (2.36)$$

onde $v(t)$ é a velocidade da partícula, t é o tempo e $F(v, t)$ é a força total atuando sobre a partícula. Note que essa força pode depender da velocidade e do tempo. O ponto de partida na abordagem de Langevin é considerar que essa força $F(v, t)$ é composta por duas partes, tal que $F(v, t) = -\gamma v(t) + f(t)$, onde $-\gamma v(t)$ varia lentamente no tempo e $f(t)$ é uma força estocástica que varia rapidamente no tempo. O termo dependente da velocidade ($-\gamma v(t)$) está relacionado à uma dissipação de energia no sistema (γ é o coeficiente de viscosidade do meio), enquanto o termo estocástico está relacionado às flutuações térmicas, devido às colisões das moléculas do fluido com a partícula. A abordagem de Langevin

assume que $f(t)$ obedece duas condições:

$$\langle f(t) \rangle = 0; \quad (2.37)$$

$$\langle f(t)f(t') \rangle = \Lambda\delta(t-t'), \quad (2.38)$$

onde Λ é uma constante que calcularemos posteriormente e $\delta(t-t')$ é a distribuição delta de Dirac. A primeira condição acima (2.37) representa o fato de que, na média, a força exercida pelas moléculas do fluido na partícula é nula. Em outras palavras, não há uma direção preferencial de atuação dessa força⁶. A segunda condição (2.38) indica que os impactos recebidos pela partícula são independentes.

Reescrevendo (2.36), temos:

$$\frac{dv(t)}{dt} = -\frac{\gamma}{m}v(t) + \frac{f(t)}{m}. \quad (2.39)$$

Para resolver a equação diferencial acima, vamos utilizar um método padrão para solução de equações diferenciais de primeira ordem: multiplicando a equação (2.39) pelo fator $e^{\alpha t}$ e integrando no tempo, teremos:

$$\int_0^t \frac{dv(\tau)}{d\tau} e^{\alpha\tau} d\tau = -\frac{\gamma}{m} \int_0^t v(\tau) e^{\alpha\tau} d\tau + \frac{1}{m} \int_0^t f(\tau) e^{\alpha\tau} d\tau. \quad (2.40)$$

Integrando por partes o primeiro termo do lado direito da equação acima e tomando $\alpha = \gamma/m$, obtemos facilmente que:

$$v(t) = v_0 e^{-(\gamma/m)t} + \frac{e^{-(\gamma/m)t}}{m} \int_0^t f(\tau) e^{(\gamma/m)\tau} d\tau, \quad (2.41)$$

onde v_0 é a velocidade da partícula no instante de tempo $t = 0$. É mais interessante, no entanto, calcularmos a velocidade quadrática média, definida como:

$$\langle \Delta v^2 \rangle \equiv w(t) = \langle [v(t) - \langle v(t) \rangle]^2 \rangle. \quad (2.42)$$

O cálculo de $\langle v(t) \rangle$ pode ser efetuado a partir da equação (2.39). Tomando a média $\langle \dots \rangle$

⁶Em média, a partícula recebe o mesmo número de impactos tanto para a direita como para a esquerda, considerando o caso unidimensional. O caso tridimensional é análogo.

em ambos os membros dessa equação, temos:

$$\frac{d}{dt}\langle v(t) \rangle = -\frac{\gamma}{m}\langle v(t) \rangle, \quad (2.43)$$

$$\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-(\gamma/m)t}, \quad (2.44)$$

onde utilizamos a condição (2.37). Substituindo (2.41) e (2.44) em (2.42), obtemos:

$$w(t) = \left\langle \left[\frac{e^{-(\gamma/m)t}}{m} \int_0^t f(\tau) e^{(\gamma/m)\tau} d\tau \right]^2 \right\rangle, \quad (2.45)$$

$$= \frac{e^{-(2\gamma/m)t}}{m^2} \left\langle \left[\int_0^t f(\tau') e^{(\gamma/m)\tau'} d\tau' \right] \times \left[\int_0^t f(\tau'') e^{(\gamma/m)\tau''} d\tau'' \right] \right\rangle, \quad (2.46)$$

$$= \frac{e^{-(2\gamma/m)t}}{m^2} \int_0^t \int_0^t \langle f(\tau') f(\tau'') \rangle e^{(\gamma/m)(\tau'+\tau'')} d\tau' d\tau''. \quad (2.47)$$

Substituindo a condição (2.38) em (2.47), obtemos:

$$w(t) = \frac{\Lambda e^{-(2\gamma/m)t}}{m^2} \int_0^t \int_0^t \delta(\tau' - \tau'') e^{(\gamma/m)(\tau'+\tau'')} d\tau' d\tau''. \quad (2.48)$$

Analisando a equação acima, vemos que o valor da integral somente será diferente de zero quando $\tau' = \tau''$ ⁷. Logo, obtemos a expressão para a velocidade quadrática média em função do tempo:

$$w(t) = \frac{\Lambda}{2\gamma m} (1 - e^{-(2\gamma/m)t}). \quad (2.49)$$

Podemos calcular a constante Λ observando que no limite em que $t \gg \tau^*$, onde $\tau^* = m/\gamma$ é o tempo de relaxação característico do sistema, da equação (2.49), temos que

$$w(t) = \Lambda/2\gamma m, \quad (2.50)$$

pois

$$\lim_{t \gg \tau^*} e^{-2t/\tau^*} \rightarrow 0. \quad (2.51)$$

Além disso, no equilíbrio térmico, o valor esperado da velocidade vai a zero ($\langle v(t) \rangle \rightarrow 0$), como indica a equação (2.44). Isso implica que $w(t) = \langle v^2(t) \rangle$. Por outro lado, o teorema da equipartição da energia nos garante que para tempos suficientemente longos ($t \gg \tau^*$),

⁷ Isso vem de uma propriedade fundamental de função delta de Dirac: $\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(t-t') dt = 1$.

vale a relação:

$$\frac{1}{2}m\langle v^2(t) \rangle = \frac{1}{2}k_B T, \quad (2.52)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta do sistema. Substituindo (2.50) em (2.52), finalmente obtemos a constante Λ :

$$\Lambda = 2\gamma k_B T. \quad (2.53)$$

Esse resultado é importante pois mostra que a força estocástica $f(t)$ está relacionada à temperatura T do sistema, ou seja, relacionada às flutuações térmicas e conseqüentemente, às colisões das moléculas do fluido com a partícula.

Partimos agora para o cálculo da posição $x(t)$. Considerando que inicialmente a partícula se encontra na posição x_0 e pela definição de velocidade $v(t) = dx/dt$, temos que:

$$x(t) = x_0 + \int_0^t v(t') dt'. \quad (2.54)$$

Substituindo (2.41) em (2.54), temos:

$$x(t) = x_0 + \int_0^t \left[v_0 e^{-(\gamma/m)t'} + \frac{e^{-(\gamma/m)t'}}{m} \int_0^{t'} f(\tau) e^{(\gamma/m)\tau} d\tau \right] dt', \quad (2.55)$$

$$= x_0 + \frac{v_0 m}{\gamma} (1 - e^{-(\gamma/m)t}) + \int_0^t \left[\frac{e^{-(\gamma/m)t'}}{m} \int_0^{t'} f(\tau) e^{(\gamma/m)\tau} d\tau \right] dt', \quad (2.56)$$

$$= x_0 + \frac{v_0 m}{\gamma} (1 - e^{-(\gamma/m)t}) + \frac{1}{\gamma} \int_0^t f(\tau) (1 - e^{(\gamma/m)(\tau-t)}) d\tau. \quad (2.57)$$

Portanto, obtemos a posição $x(t)$ da partícula no instante de tempo t . De (2.57), podemos calcular $\langle x(t) \rangle$:

$$\langle x(t) \rangle = \langle x_0 + \frac{v_0 m}{\gamma} (1 - e^{-(\gamma/m)t}) \rangle + \frac{1}{\gamma} \int_0^t \langle f(\tau) \rangle (1 - e^{(\gamma/m)(\tau-t)}) d\tau, \quad (2.58)$$

$$= x_0 + \frac{v_0 m}{\gamma} (1 - e^{-(\gamma/m)t}), \quad (2.59)$$

onde usamos novamente a condição (2.37). O deslocamento quadrático médio $\langle \Delta x^2 \rangle$ é definido como:

$$\langle \Delta x^2 \rangle \equiv z(t) = \langle [x(t) - \langle x(t) \rangle]^2 \rangle. \quad (2.60)$$

Substituindo (2.57) e (2.59) em (2.60), obtemos:

$$z(t) = \left\langle \left[\frac{1}{\gamma} \int_0^t f(\tau)(1 - e^{(\gamma/m)(\tau-t)})d\tau \right]^2 \right\rangle, \quad (2.61)$$

$$= \frac{1}{\gamma^2} \left\langle \left[\int_0^t f(\tau')(1 - e^{\frac{\gamma}{m}(\tau'-t)})d\tau' \right] \times \left[\int_0^t f(\tau'')(1 - e^{\frac{\gamma}{m}(\tau''-t)})d\tau'' \right] \right\rangle, \quad (2.62)$$

$$= \frac{1}{\gamma^2} \int_0^t \int_0^t \langle f(\tau')f(\tau'') \rangle (1 - e^{\frac{\gamma}{m}(\tau'-t)})(1 - e^{\frac{\gamma}{m}(\tau''-t)})d\tau'd\tau''. \quad (2.63)$$

Substituindo a condição (2.38) em (2.63) e efetuando a integração usando novamente a propriedade da função delta de Dirac, obtemos:

$$z(t) = \frac{\Lambda}{\gamma^2} \left\{ t - \frac{2m}{\gamma} (1 - e^{-(\gamma/m)t}) + \frac{m}{2\gamma} (1 - e^{-(2\gamma/m)t}) \right\}. \quad (2.64)$$

É importante observar que para tempos suficientemente longos ($t \gg \tau^*$), o termo dominante em (2.64) é $\propto t$ (i.e. $z(t) \sim t$), que foi exatamente o resultado obtido por Einstein (como vimos anteriormente). O tratamento de Langevin inclui também o limite onde $t \ll \tau^*$. Nesse caso, o deslocamento quadrático médio é proporcional ao quadrado do tempo, t^2 . Os gráficos das equações (2.49) e (2.64) podem ser vistos na Figura 9.

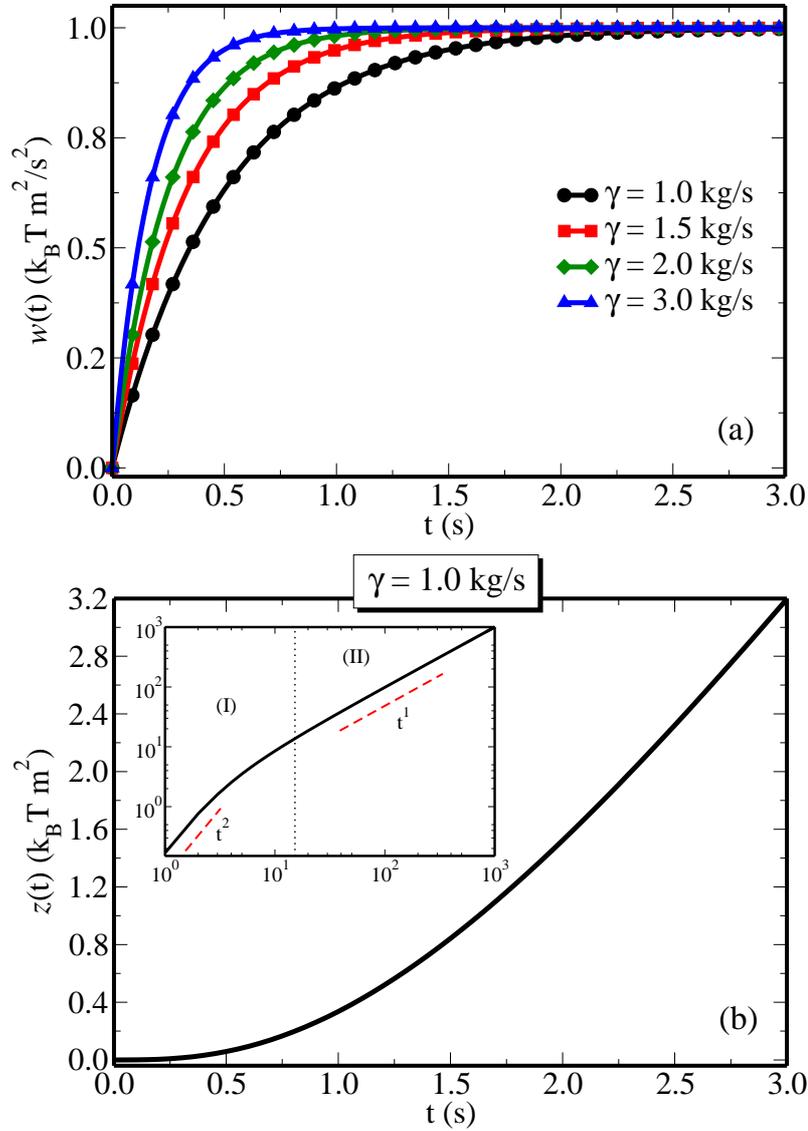


Figura 9: (a) Velocidade quadrática média $w(t)$ em função do tempo para diferentes valores do parâmetro γ e (b) deslocamento quadrático médio $z(t)$ em função do tempo para $\gamma = 1.0$ kg/s. Em ambos os gráficos, utilizamos $m = 1.0$ kg. O “inset” em (b) mostra o deslocamento quadrático médio em função do tempo em escala log-log. É possível observar que o regime balístico (onde $z(t) \sim t^2$) ocorre em intervalos de tempo $t \lesssim 1.5$ s. Para $t > 1.5$ s, o comportamento de difusão normal ($z(t) \sim t$) é recuperado.

Capítulo 3

Métodos Numéricos

Neste capítulo, vamos abordar um método de simulação comumente utilizado na modelagem computacional de sistemas físicos; o método de Dinâmica Molecular (DM). Apresentamos ainda uma versão complementar ao método de DM, chamado de Dinâmica Molecular de Langevin (DML) e uma aproximação desse método, chamada Dinâmica Browniana (DB). Ambos, DML e DB, serão utilizados para o estudo do sistema analisado nesta dissertação.

3.1 Dinâmica Molecular (DM)

O método de Dinâmica Molecular nos permite calcular, através de algoritmos computacionais, propriedades macroscópicas de um determinado sistema físico (por exemplo, temperatura, energia potencial, energia cinética, pressão, etc). Além disso, é possível obter tanto propriedades estáticas como dinâmicas. O ponto de partida para a utilização do método de Dinâmica Molecular é ter uma descrição microscópica bem definida do sistema físico em consideração [48]. Essa descrição pode ser feita através dos formalismos Hamiltoniano, Lagrangeano ou mesmo diretamente através das equações de movimento de Newton.

Na sua forma mais simples, o método de DM envolve a escolha das condições iniciais da

simulação (posição e velocidade das partículas), do potencial de interação entre as partículas, do *ensemble* estatístico apropriado e da técnica de integração numérica das equações de movimento. Dessa forma, o objetivo do método de DM consiste em calcular as trajetórias, no espaço de fase, de uma coleção de partículas que obedecem, individualmente, equações de movimento clássicas [48]. Portanto, é necessário resolver numericamente, utilizando-se algoritmos apropriados¹, essas equações de movimento para cada partícula do sistema. As primeiras simulações de DM descritas na literatura [49, 50, 51] foram:

- Simulação de um sistema de esferas rígidas, por Alder e Wainwright (1957);
- Simulação de materiais, em um estudo sobre efeitos de radiação em cobre cristalino, por Vineyard (1960);
- Primeira simulação de um sistema de argônio líquido, com potencial de interação do tipo Lennard–Jones, por Rahman (1964).

Uma observação importante deve ser feita: o método de Dinâmica Molecular pode ser utilizado tanto para sistemas em equilíbrio (onde há conservação da energia total do sistema e do número de partículas) como para sistemas fora do equilíbrio. O leitor pode verificar as seguintes referências [52, 53, 54, 55] para um estudo aprofundado de métodos de Dinâmica Molecular aplicado a sistemas fora do equilíbrio.

3.1.1 Descrição do Método de DM

Primeiramente, deve-se atribuir a cada partícula do sistema uma posição e velocidade inicial. Em sistemas atômicos, as geometrias mais utilizadas em três dimensões são do tipo FCC (*face-centered cubic*) e cúbica. Em duas dimensões, as mais comuns são as redes quadradas e triangulares. Existem outros tipos de configurações espaciais iniciais, mas é comum organizar as partículas, inicialmente, em uma rede cristalina, devido sua simplicidade. Também é possível atribuir uma configuração inicial aleatória. Em geral,

¹Como exemplo, podemos citar o algoritmo de Verlet, o *leapfrog* (que é uma variação do algoritmo de Verlet) e o método de Runge-Kutta-Gill.

as velocidades são distribuídas uniformemente, pois esta distribuição tende rapidamente à de equilíbrio. Pode-se também distribuir as velocidades de acordo com uma distribuição de Maxwell–Boltzmann [56]. Se a simulação tiver como objetivo representar o *ensemble* microcanônico NVE (onde a energia total E do sistema é conservada, assim como o volume V e o número total de partículas N) em três dimensões, as velocidades são distribuídas de acordo com o teorema de equipartição da energia²:

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (3.1)$$

onde N é o número total de partículas, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta do sistema, m_i e v_i são massa e velocidade da i -ésima partícula, respectivamente. O momento linear total do sistema (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 [57]. Estabelecidas as condições iniciais, o passo seguinte é determinar as posições e velocidades nas etapas subsequentes. Isso pode ser feito através da solução numérica das equações diferenciais de movimento que governam o sistema, em condições estabelecidas pelo potencial de interação definido no modelo.

A escolha do potencial de interação V entre as partículas é importante para a descrição correta do sistema físico que se quer representar computacionalmente. Em geral, é utilizado um potencial efetivo de pares³, que considera apenas interações entre duas partículas (i e j , separadas por uma distância $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$) a cada passo de simulação. Existem alguns tipos de potenciais mais conhecidos, como o potencial de esferas rígidas (*hardcore*, o mesmo da equação (1.2)), o potencial de Lennard–Jones (para gases nobres) e potenciais mais complexos para interações entre íons e moléculas, como por exemplo os potenciais de dobragem (“bending”) longitudinal, angular e de torção.

²Veja, por exemplo, F. Bloch, “Fundamentals of Statistical Mechanics” ICP (1989). A equação (2.1) é válida apenas no caso em que os v_i^2 sejam as únicas variáveis quadráticas do Hamiltoniano do sistema em consideração.

³O termo efetivo quer dizer que esse potencial incorpora em média as interações de todas as outras partículas. Em geral, a energia potencial de um conjunto N de partículas é da forma $U(r) = \sum_{i<j}^N V(\mathbf{r}_{ij}) + \sum_{i<j<k}^N V(\mathbf{r}_{ijk}) + \sum_{i<j<k<l}^N V(\mathbf{r}_{ijkl}) + \dots$

Podemos calcular a força resultante \vec{f}_i sobre a i -ésima partícula (devida a todas as outras partículas) como⁴:

$$\vec{f}_i = - \sum_{j \neq i} \vec{\nabla}_i V_{ij}. \quad (3.2)$$

Aplicando-se a segunda lei de Newton para a i -ésima partícula, de massa m_i , temos:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \sum_{j \neq i, j=1}^N \vec{f}_{ij} + \vec{f}_i^{ext}, \quad (3.3)$$

onde \vec{f}_i^{ext} (força externa atuando sobre a i -ésima partícula) pode representar um confinamento ao sistema. O objetivo do método de DM é, então, resolver numericamente N equações da forma (3.3) para obter as posições $\vec{r}_i(t)$ de cada partícula do sistema, em qualquer instante de tempo t . Para isso, são utilizados algoritmos de integração numérica que mostraremos a seguir.

3.1.2 Algoritmos de Integração Numérica

Os algoritmos de integração numérica utilizados para obter soluções das equações diferenciais de movimento são baseados no método das diferenças finitas⁵, que consiste, basicamente, em fazer uma expansão em série de Taylor, em torno de um determinado ponto, para as coordenadas das partículas do sistema. Há dois tipos de erros intrínsecos ao método das diferenças finitas: erros de truncamento e erros de arredondamento. O primeiro está relacionado à precisão com a qual o método de diferenças finitas se aproxima da solução real para a equação diferencial que se pretende resolver numericamente. Já os erros de arredondamento englobam todos os erros que resultam da implementação do método. A forma como o computador que está fazendo a simulação computacional faz cálculos para funções exponenciais, raízes quadradas e armazenamento de números reais (*floating point numbers*) são exemplos desse tipo de erro.

⁴Forças conservativas são aquelas que derivam de um potencial escalar. Isto leva à um importante teorema de conservação na Mecânica Clássica: se todas as forças do sistema são conservativas, então a energia total do sistema, $E = K + V$, é conservada.

⁵O mais conhecido deles é o método de Euler, que é uma aproximação de primeira ordem em torno de um ponto, tal que, dada uma função $f(x)$, então podemos expandí-la em torno do ponto Δx : $f(x + \Delta x) = f(x) + f'(x)\Delta x$.

Apresentamos aqui dois métodos comumente utilizados em simulações de Dinâmica Molecular: o algoritmo de Verlet e uma variação do mesmo, chamado de algoritmo de *leap-frog*. Existem diversos outros métodos de integração numérica mais precisos e sofisticados, como por exemplo, algoritmos de predição-correção (*predictor-corrector*)⁶.

3.1.2.1 Algoritmo de Verlet

Um dos métodos mais utilizados para integração numérica das equações de movimento foi introduzido por Verlet, em 1967 [58]. Esse método é uma solução direta das equações (3.3) através da expansão em série de Taylor⁷ da posição $\vec{r}(t)$ de uma determinada partícula, tal que:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \dot{\vec{r}}(t)\delta t + \frac{1}{2}\ddot{\vec{r}}(t)\delta t^2 + O(\delta t^3) \quad (3.4)$$

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \dot{\vec{r}}(t)\delta t + \frac{1}{2}\ddot{\vec{r}}(t)\delta t^2 - O(\delta t^3). \quad (3.5)$$

Somando-se as equações (3.4) e (2.5), obtemos a estimativa para a posição da partícula no instante de tempo $t + \delta t$:

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \dot{\vec{r}}(t)\delta t^2 + O(\delta t^4). \quad (3.6)$$

O erro de truncamento local na posição é da ordem de $O(\delta t^4)$, já que os termos $O(\delta t^3)$ se cancelam. Nota-se que não é preciso calcular as velocidades das partículas para se obter as trajetórias. No entanto, pode ser útil obter as velocidades para calcular a energia cinética média do sistema, por exemplo. Subtraindo-se as equações (3.4) e (2.5), obtemos uma estimativa para a velocidade da partícula em um instante de tempo t :

$$\dot{\vec{r}}(t) \approx \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)}{2\delta t}. \quad (3.7)$$

Uma observação muito importante a respeito do método de Verlet deve ser feita: vemos que o algoritmo é apropriadamente centralizado (i.e. $\vec{r}(t + \delta t)$ e $\vec{r}(t - \delta t)$ são simétricas

⁶Veja, por exemplo, J. M. Haile, “Molecular Dynamics Simulation – Elementary Methods”, Wiley-Interscience (1997).

⁷Se $f = f(z)$ for uma função contínua e de derivadas contínuas, é possível expandí-la em torno de um ponto z_0 tal que: $f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n}{dz^n} f(z_0)(z - z_0)^n$.

nas equações (3.4) e (2.5)), tornando possível a reversão temporal [56]. O algoritmo de Verlet é um método de dois passos, pois ele estima a posição $\vec{r}(t + \delta t)$ a partir da posição atual $\vec{r}(t)$ e da posição anterior $\vec{r}(t - \delta t)$. As principais características desse algoritmo são a sua simplicidade de implementação e a estabilidade para passos de tempo relativamente longos. Além disso, apresenta boas propriedades de conservação de energia [57]. Uma variação do algoritmo de Verlet é chamado de *leapfrog*, que veremos a seguir.

3.1.2.2 Algoritmo de *Leapfrog*

É possível reescrever a equação (3.4) como:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \left[\dot{\vec{r}}(t) + \frac{1}{2} \delta t \ddot{\vec{r}}(t) \right]. \quad (3.8)$$

Analisando a equação (3.8), é simples ver que $\dot{\vec{r}}(t + \frac{1}{2}\delta t) = \dot{\vec{r}}(t) + \frac{1}{2}\delta t \ddot{\vec{r}}(t)$. Analogamente, temos que $\dot{\vec{r}}(t - \frac{1}{2}\delta t) = \dot{\vec{r}}(t) - \frac{1}{2}\delta t \ddot{\vec{r}}(t)$. Subtraindo essas duas relações, e substituindo a primeira em (3.8), obtemos as fórmulas para posição e velocidade do método *leapfrog*:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \dot{\vec{r}}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) \delta t \quad (3.9)$$

$$\dot{\vec{r}}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \dot{\vec{r}}\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + \ddot{\vec{r}}(t) \delta t. \quad (3.10)$$

Existem diversos outros algoritmos numéricos para a integração de equações diferenciais. Mostramos apenas o algoritmo de Verlet devido à simplicidade de implementação. O leitor pode verificar [48, 56, 57, 59] para descrições mais elaboradas de outros métodos de integração.

3.1.3 Condições Periódicas de Contorno

Geralmente, o método de Dinâmica Molecular é aplicado a sistemas físicos constituídos de um número da ordem de centenas até poucos milhares de partículas. Isso se deve, principalmente, à uma questão de armazenamento de dados. Mesmo atualmente, no mais moderno dos computadores, em uma simulação na qual o número de partículas é da ordem de 10^{23} (número de Avogrado), o custo computacional é muito alto e pratica-

mente inviável. No entanto, sistemas finitos (onde $10^1 \leq N \leq 10^5$) são dominados pelos chamados efeitos de superfície (interações dos átomos com as paredes do recipiente) [56]. Em simulações onde não há interesse no estudo desses efeitos, os mesmos são minimizados utilizando-se condições periódicas de contorno [60]. A introdução dessas condições é equivalente a considerar um conjunto infinito, que preenche todo o espaço, de cópias idênticas da região de simulação. A Fig. 10 mostra com clareza o conceito de condições periódicas de contorno.

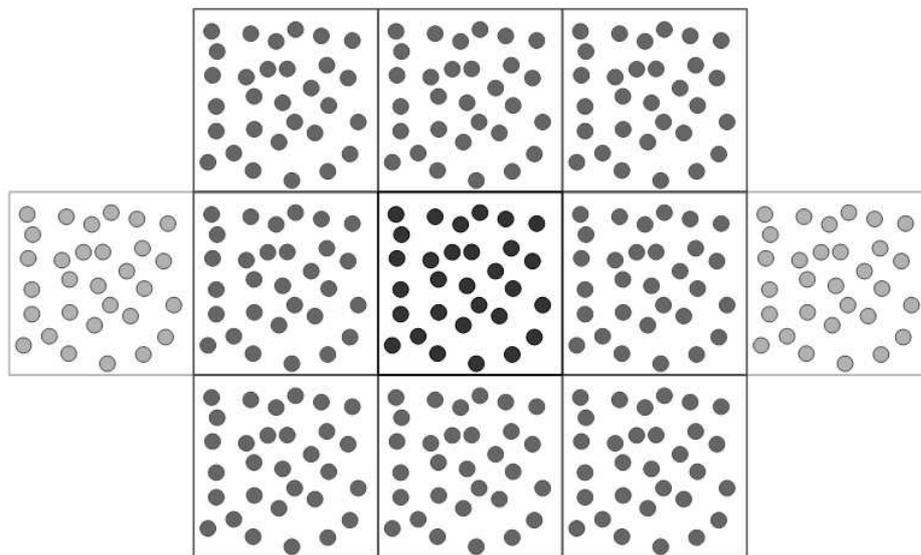


Figura 10: Representação de condições periódicas de contorno para um sistema bidimensional. Ao centro, temos a região de simulação e ao lado dessa região central, podemos ver as réplicas do sistema original. (Retirada da referência [57])

Para descrever o método detalhadamente, consideramos 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 região de simulação. Sendo \vec{r}_i a posição da i -ésima partícula, haverá um conjunto de partículas imagens, com posições dadas por $\vec{r}_i + n\vec{L}$, onde $n = \dots, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots$ e $n\vec{L}$ é um vetor que conecta a i -ésima partícula à sua n -ésima imagem. Dessa forma, a energia potencial do sistema

(levando em consideração todas as partículas imagens) é dada por:

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} V(\vec{r}_{ij}) + \sum_n \sum_{i < j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j + n\vec{L}|). \quad (3.11)$$

Com o objetivo de evitar o cálculo numérico do somatório infinito existente na equação (2.11), utiliza-se o conceito de imagem mínima, no qual uma partícula não pode interagir simultaneamente com outra partícula e sua imagem. Através desta técnica, uma partícula irá interagir apenas com as partículas que estão a uma distância menor ou igual a $L/2$. O conceito de imagem mínima somente é possível quando o potencial de interação é de curto alcance⁸. Dessa forma, o valor de L deverá ser escolhido de tal forma que as forças de interação entre as partículas sejam desprezíveis a distâncias maiores que $L/2$, eliminando assim o efeito de tamanho finito. Caso o potencial de interação entre as partículas seja de longo alcance (ou seja, $V(r) \sim r^{-d}$, onde d é menor do que a dimensionalidade do sistema), haverá uma considerável interação entre as partículas e suas imagens nas caixas replicadas. Existem alguns métodos para tratar esse tipo de potencial e o mais conhecido é o método de soma de Ewald [61].

3.1.4 Cálculo de Propriedades

Após vários passos⁹ de simulação, que incluem o cálculo de forças de interação, atualização das posições e velocidades das partículas e aplicação das condições periódicas de contorno (caso seja necessário), o sistema atinge o equilíbrio, ou seja, sua energia média oscila em torno de um dado valor constante. Dizemos, então, que o sistema chegou à configuração de mínima energia¹⁰ e é a partir desse ponto que efetuam-se cálculos de propriedades estruturais (e.g. função de distribuição radial), térmicas (e.g. temperatura

⁸Considera-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.

⁹O número de passos necessário para o sistema atingir o equilíbrio varia dependendo do problema físico proposto. Durante a simulação, é possível monitorar a energia total do sistema, por exemplo, e verificar se ela atingiu um valor aproximadamente constante.

¹⁰Como garantir que a trajetória no espaço de fase represente de fato uma configuração de mínima energia e não um estado metaestável? Essas situações de metaestabilidade são efetivamente um problema e poucas respostas foram elaboradas até o presente momento. Como referência, indicamos a leitura de J. M. Haile, "Molecular Dynamics Simulation – Elementary Methods", Cap. 2, pg. 62–63.

média) e dinâmicas (e.g. espectro de fônons, deslocamento médio quadrático, mobilidade, etc).

3.1.4.1 Função de Distribuição Radial

A função de distribuição radial $g(\vec{r})$ é uma medida de como os átomos se organizam uns em torno dos outros [62]. Especificamente, a função $g(\vec{r})$ é proporcional à probabilidade de encontrarmos dois átomos separados por uma distância $r \pm \Delta r$, relativa à probabilidade esperada para uma distribuição completamente aleatória com a mesma densidade [56]. Do ponto de vista da Mecânica Estatística, que trata de sistemas onde o número de graus de liberdade é bastante elevado, essa função desempenha um papel importante na caracterização de estruturas de sistemas moleculares, como por exemplo, sistemas líquidos. O método de Dinâmica Molecular, como já vimos, efetua cálculos das posições individuais de cada partícula do sistema como função do tempo, então $g(\vec{r})$ pode ser imediatamente calculada. Matematicamente, a função de distribuição radial é definida¹¹ como:

$$\rho g(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle, \quad (3.12)$$

onde N é o número total de partículas do sistema, $\rho = N/V$ é a densidade de partículas, \vec{r}_{ij} o vetor entre duas partículas i e j e $\langle \dots \rangle$ representam uma média temporal. É importante observar que a distância r_{ij} é invariante sob uma mudança de índices i e j , ou seja, $r_{ij} = r_{ji}$. Essa propriedade reduz o número de termos da soma anterior à $\frac{1}{2}N(N-1)$ e podemos reescrever a equação (3.12) como:

$$\rho g(r) = \frac{2}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{j < i}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle. \quad (3.13)$$

Integrando ambos os membros da equação (3.13) sobre todos os valores de separação possíveis entre duas partículas e considerando ρ constante, temos:

$$\rho \int g(r) d\vec{r} = \frac{2}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{j < i}^N \int \delta(r - r_{ij}) d\vec{r} \right\rangle, \quad (3.14)$$

¹¹Para substâncias uniformes, o arranjo estrutural das partículas depende somente da distância r entre as partículas, ou seja, independe da orientação do vetor \vec{r} .

e pela propriedade da função δ , $\int \delta(r - r_{ij}) d\vec{r} = 1$:

$$\rho \int g(r) d\vec{r} = N - 1. \quad (3.15)$$

Esse resultado era esperado e pode ser interpretado da seguinte maneira: suponha que tomamos uma determinada partícula do sistema como origem e contamos o número de partículas restante. Obviamente, obteríamos exatamente $N - 1$ partículas.

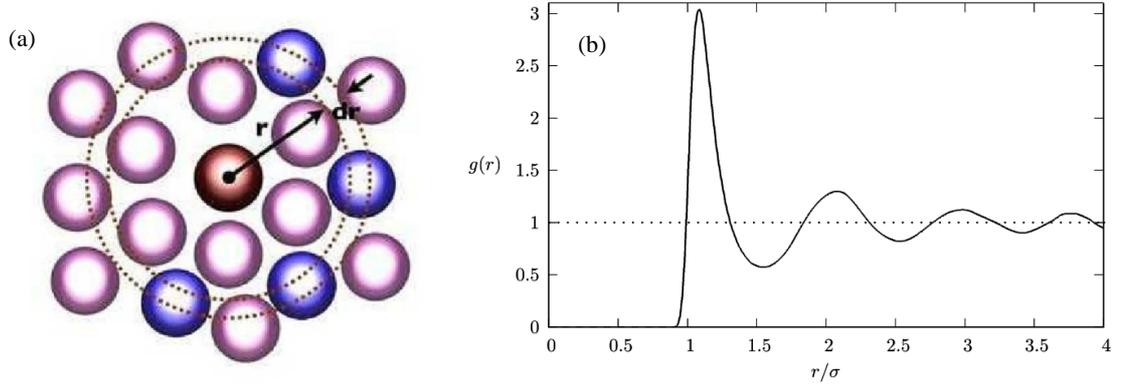


Figura 11: (a) Ao centro, temos a partícula de referência (escurecida). Os círculos em torno dela representam as outras partículas. Um anel centrado é desenhado como referência e possui raio r e espessura dr . (b) Função de distribuição radial para um sistema de partículas, na fase líquida, interagindo através de um potencial do tipo Lennard–Jones.

Além disso, a equação (3.15) é útil na interpretação probabilística da função de distribuição radial. A probabilidade $P(r, dr)$ de que um centro atômico esteja em uma casca esférica de raio r e espessura dr com a casca esférica centrada em outro átomo é dada por (ver Figura 11):

$$P(r, dr) \equiv \frac{\rho}{N - 1} g(r) dr. \quad (3.16)$$

A função de distribuição radial $g(r)$ também é comumente utilizada como uma função auxiliar no cálculo de propriedades termodinâmicas macroscópicas. Por exemplo, algumas

grandezas físicas de interesse são pressão, energia e compressibilidade isotérmica:

$$p = \rho k_B T - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int r^3 u'(r) g(r, \rho, T) dr, \quad (3.17)$$

$$E = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{\rho N}{2} \int (4\pi r^2) u(r) g(r, \rho, T) dr, \quad (3.18)$$

$$k_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = 1 + \rho \int [g(r) - 1] dr. \quad (3.19)$$

3.1.5 Relação com a Mecânica Estatística

Uma das justificativas do método de Dinâmica Molecular é que a média de uma grandeza sobre um *ensemble* estatístico é equivalente à média temporal da mesma grandeza, conhecido como o princípio ergódico¹² da Mecânica Estatística, que lida principalmente com médias sobre *ensembles*. Por exemplo, para o *ensemble* canônico (NVT), no qual o número de partículas e a temperatura do sistema são mantidas constantes, a média (no equilíbrio) de uma quantidade A é expressa em termos de integrais no espaço de fase envolvendo a energia potencial $U = U(\vec{r}^N)$ como função do conjunto de coordenadas $\{\vec{r}^N\}$:

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\vec{r}^N) e^{-\beta U(\vec{r}^N)} d\vec{r}^N}{\int e^{-\beta U(\vec{r}^N)} d\vec{r}^N}, \quad (3.20)$$

onde $Z = \int e^{-\beta U(\vec{r}^N)} d\vec{r}^N$ é denominada **função de partição**, $\beta = 1/k_B T$ e k_B é a constante de Boltzmann. Essa média corresponde a uma série de medidas sobre um *ensemble* de sistemas independentes. Sob essa perspectiva, o método de Dinâmica Molecular é baseado na hipótese ergódica que diz que para longos períodos de tempo ($t \rightarrow \infty$), o tempo gasto por uma partícula em alguma região do espaço de fase dos microestados de mesma energia é proporcional ao volume dessa região, ou seja, que todos os microestados são igualmente prováveis para um tempo muito longo [63]. Assim, a média temporal de uma grandeza obtida por meio da Dinâmica Molecular deve ser a mesma obtida da média sobre o *ensemble*:

$$\langle A \rangle = A_m = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A_i(\vec{r}^N). \quad (3.21)$$

¹²Para uma discussão aprofundada sobre esse princípio, veja *F. Reif*, “Fundamentals of Statistical and Thermal Physics”, (Capítulo 15, pg. 583).

O *ensemble* estatístico padrão para o uso do método de DM é o microcanônico (NVE), onde o número de partículas e a energia total são conservadas. O sistema percorre todo o espaço de fase numa trajetória caracterizada por um valor constante de energia (não há troca de calor entre o sistema e suas redondezas). No entanto, a simulação computacional utilizando o método de DM em outros *ensembles* pode ser adaptada. Para o *ensemble* canônico (NVT), por exemplo, há os métodos de termostato de Nosé-Hoover, termostato de Berendsen e Dinâmica Molecular de Langevin (DML), que veremos a seguir.

3.2 Dinâmica Molecular de Langevin (DML)

Como vimos anteriormente, o método de DM 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 (3.3) para a i -ésima partícula de massa m_i é substituída pela equação de Langevin (como vimos na seção 2.3.2):

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\gamma \frac{d\vec{r}_i}{dt} + \sum_{j=1}^N \vec{F}_{int} + \vec{F}_i^{ext} + \vec{F}_T^i(t), \quad (3.22)$$

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 propriedades¹³:

$$\langle \vec{F}_T^i(t) \rangle = 0, \quad (3.23)$$

$$\langle F_{T(l)}^i(t) F_{T(m)}^j(t') \rangle = 2\gamma k_B T \delta_{ij} \delta_{lm} \delta(t - t'), \quad (3.24)$$

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 (3.22) 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*.

3.3 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 (3.22), ou seja:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \approx 0. \quad (3.25)$$

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 suspensa¹⁴. Esse efeito faz com que a distribuição de velocidades das partículas suspensas

¹³Se um processo obedece essas propriedades, em geral é chamado de “ruído branco”.

¹⁴É 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

atinga 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 (3.25). 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 (3.25), a equação de movimento (3.22) pode ser reescrita como:

$$\gamma \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \sum_{j=1}^N \vec{F}_{int} + \vec{F}_i^{ext} + \vec{F}_T^i, \quad (3.26)$$

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{1}{\gamma} \left[\sum_{j=1}^N \vec{F}_{int} + \vec{F}_i^{ext} + \vec{F}_T^i \right], \quad (3.27)$$

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.

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

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo, vamos abordar o problema de um sistema clássico de partículas interagentes sob a ação de dois tipos de potenciais de confinamento: (i) confinamento parabólico unidimensional e (ii) confinamento *hardwall* (“parede dura”). Utilizaremos o método de Dinâmica Browniana (DB) e de Dinâmica Molecular de Langevin (DML), mostrados no Cap. 3.

4.1 Sistemas Monodispersos

4.1.1 Modelo do Sistema

O modelo do sistema consiste em N partículas carregadas interagindo através de um potencial de interação de pares $V_{int}(r_{ij})$ confinadas sob a ação de um potencial de confinamento $V_{conf}(\vec{r}_i)$ e se movendo no plano (x, y) num meio viscoso. Além disso, as partículas estão em contato com um banho térmico, de temperatura T . O potencial de interação de pares é escrito como:

$$V_{int}(r_{ij}) = \frac{q^2 \exp(-|\vec{r}_i - \vec{r}_j|/\lambda)}{\epsilon |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (4.1)$$

onde q é a carga de cada partícula do sistema, ϵ é a permissividade elétrica do meio e λ é o comprimento de blindagem de Debye. O potencial da forma (4.1) é conhecido como

potencial de Debye-Hückel [67] ou potencial Coulombiano blindado¹.

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

$$m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\gamma \frac{d\vec{r}_i}{dt} - \sum_{j>i} \vec{\nabla}_i V_{int}(r_{ij}) - \vec{\nabla}_i V_{conf}(\vec{r}_i) + \vec{F}_T^i(t), \quad (4.2)$$

onde m é a massa de cada partícula, \vec{r}_i é a posição da partícula, γ é a viscosidade do meio, t é o tempo e $\vec{F}_T^i(t)$ é uma força estocástica que obedece às condições (3.23), e simula as colisões das moléculas do fluido com as partículas do sistema². Em sistemas coloidais, podemos utilizar a aproximação para o limite de superamortecimento (ou seja, desprezamos os efeitos inerciais, $m\{d^2\vec{r}_i/dt^2\} \approx 0$). Dessa maneira, reescrevemos a equação (4.2) como:

$$\gamma \frac{d\vec{r}_i}{dt} = - \sum_{j>i} \vec{\nabla}_i V_{int}(r_{ij}) - \vec{\nabla}_i V_{conf}(\vec{r}_i) + \vec{F}_T^i(t). \quad (4.3)$$

Na seção 4.1.2, vamos estudar separadamente o sistema sob a influência de dois potenciais de confinamento diferentes, sendo:

$$V_{conf}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} m \omega_0^2 y_i^2, \quad (4.4)$$

o potencial de confinamento parabólico unidimensional (na direção do eixo- y) e

$$V_{conf}(\vec{r}_i) = \begin{cases} 0 & \text{para } |y_i| \leq R_w/2 \\ \infty & \text{para } |y_i| > R_w/2, \end{cases} \quad (4.5)$$

o potencial de confinamento *hardwall*. Em ambos os casos, o potencial de confinamento limita o movimento das partículas na direção do eixo- y . No primeiro caso, esse confinamento é regulado pelo parâmetro ω_0^2 . Já no segundo caso, as partículas estão confinadas por duas placas paralelas separadas por uma distância R_w uma da outra. Na direção do eixo- x , utilizamos condições periódicas de contorno.

¹Note que no limite $\lambda \rightarrow \infty$, o potencial $V(r) \rightarrow 1/r$, que é exatamente o caso do potencial Coulombiano.

²Tal descrição é chamada de método de “coarse-graining”, ou seja, quando os efeitos do fluido não são adicionados explicitamente, mas na equação de movimento.

4.1.1.1 Unidades: Confinamento parabólico unidimensional e confinamento *hardwall*

Após algumas manipulações algébricas, e utilizando a relação de Einstein ($1/\gamma = D_0/k_B T$), a equação de movimento (4.3) considerando o potencial de confinamento parabólico [Eq. (4.4)] pode ser escrita como:

$$\frac{d\vec{r}'_i}{dt'} = -\Gamma \left(\frac{D_0}{a_0^2} \right) \sum_{j>i} \vec{\nabla}'_i \left(\frac{e^{-\kappa r'_{ij}}}{r'_{ij}} \right) - \chi \left(\frac{D_0}{a_0^2} \right) \vec{\nabla}'_i (y_i'^2) + \left(\frac{D_0}{a_0^2} \right) \vec{R}'(t') \quad (4.6)$$

onde $D_0 = 1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ é o coeficiente de difusão livre de cada partícula, $a_0 = 1.0 \times 10^{-5} \text{ m}$ é a distância média entre partículas vizinhas, t' é o tempo (medido em segundos) e $\kappa = a_0/\lambda$ é o parâmetro de blindagem do potencial de interação entre as partículas. Além disso, definimos os parâmetros:

$$\Gamma = \frac{q^2}{\epsilon k_B T a_0}, \quad (4.7)$$

$$\chi = \frac{1}{2} \frac{m(\omega_0 a_0)^2}{k_B T}. \quad (4.8)$$

Note que mantendo-se a temperatura constante (T), os parâmetros Γ e χ regulam, respectivamente, a energia de interação partícula-partícula ($\Gamma \propto q^2$) e a energia de confinamento parabólico ($\chi \propto \omega_0^2$).

Para o caso do potencial de confinamento *hardwall*, as unidades de medidas são as mesmas do caso parabólico. No entanto, o parâmetro que regula o confinamento na direção do eixo- y é a distância R_w entre as placas paralelas.

4.1.2 Difusão em um Canal Unidimensional Infinito

Nesta seção, iremos analisar o processo de difusão do sistema descrito na seção anterior calculando numericamente o deslocamento quadrático médio (MSD, *mean-squared displacement*) das partículas. Uma das razões para a análise dessa grandeza (MSD) é verificar a quais regimes de difusão as partículas estarão submetidas em diferentes intervalos de tempo. Integrando numericamente as N equações de movimento (4.3) através do

algoritmo de Ermak [68], obtemos as posições $\vec{r}_i(t) = x_i(t)\hat{x} + y_i(t)\hat{y}$ da i -ésima partícula em cada instante de tempo t . O deslocamento quadrático médio na direção do eixo- x é calculado como:

$$z_x(t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [x_i(t) - x_i(0)]^2 \right\rangle_{\Delta t}, \quad (4.9)$$

onde N é o número total de partículas do sistema e $\langle \dots \rangle_{\Delta t}$ representa uma média após um intervalo de tempo Δt . Para manter a distância média entre as partículas aproximadamente igual à unidade, definimos o número total de partículas para um sistema 1D e *quasi*-1D como:

$$N = \frac{L}{\sqrt{(1 - R_w^2)}}; \quad R_w < 1, \quad (4.10)$$

onde L é o comprimento da caixa de simulação na direção do eixo- x e R_w é a largura do canal *hardwall* na direção do eixo- y . Obtivemos as curvas do deslocamento quadrático médio $z_x(t)$ em função do tempo (em escala log-log) para diferentes valores dos parâmetros que regulam o confinamento do sistema: χ no caso do confinamento parabólico e R_w no caso do confinamento *hardwall*. Os resultados podem ser vistos na Figura 12(a)–(b).

Para tempos curtos (I), uma partícula não percebe as partículas vizinhas e executa um movimento aleatório (*random walk*) regular, levando a um regime de difusão normal, onde $\text{MSD} \sim t^{1.0}$, seguido por um regime estocástico intermediário subdifusivo, onde $\text{MSD} \sim t^\alpha$ com $0.5 < \alpha < 1.0$. No regime de tempos intermediários (II), é possível observar um regime de difusão em linha (SFD) que apresenta um comportamento subdifusivo do tipo $z_x(t) \sim t^{0.5}$. A difusão normal é suprimida e o regime de difusão em linha é observado em canais estreitos (por exemplo, $\chi \sim 3.5$ ou $R_w \lesssim 0.50$). Isso se deve ao fato de que para valores grandes (pequenos) de χ (R_w), o confinamento faz com que as partículas não possam cruzar umas às outras. No entanto, diminuindo (aumentando) o valor de χ (R_w) (por exemplo, no caso de $\chi = 0.25$, ou $R_w = 0.80$), o regime de difusão em linha é perdido, dando lugar novamente a um regime de difusão normal.

Até aqui, havíamos considerado o cálculo do deslocamento quadrático médio (MSD) levando em consideração apenas a direção do eixo- x . No entanto, para compreendermos

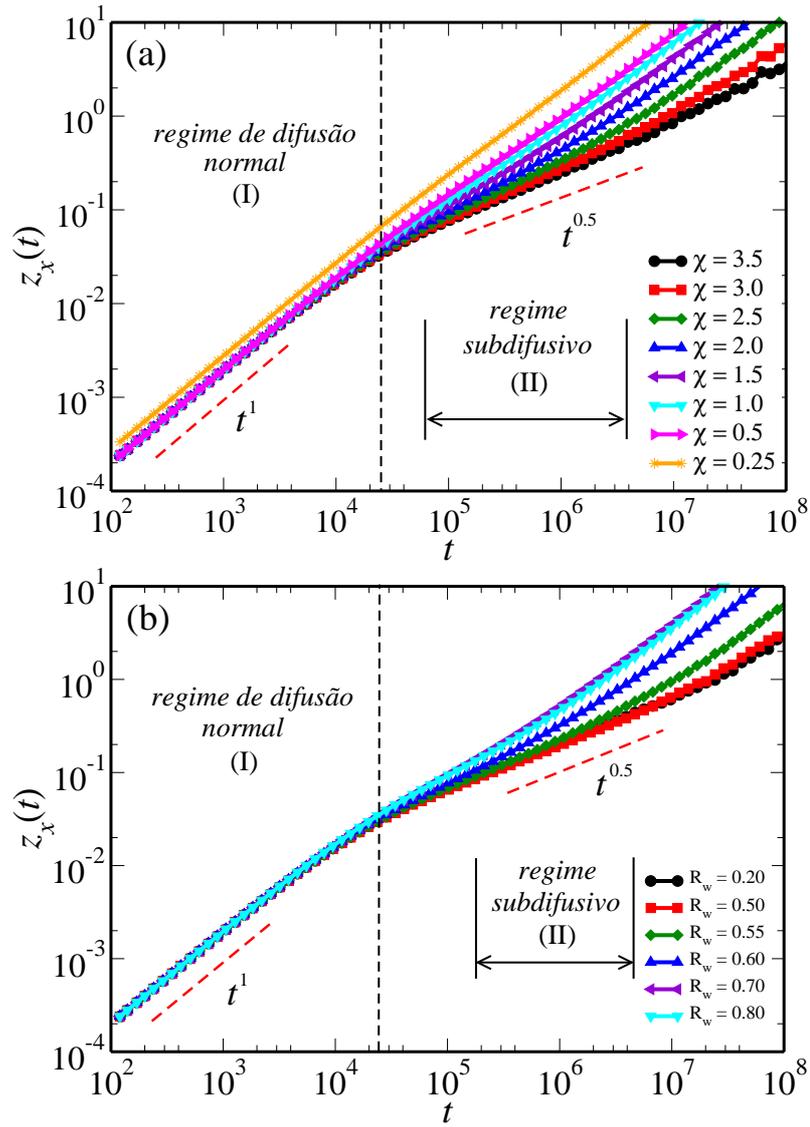


Figura 12: Deslocamento quadrático médio na direção do eixo- x ($z_x(t)$) como função do tempo para: (a) diferentes valores de χ e (b) diferentes valores de R_w . As linhas tracejadas vermelhas indicam algumas inclinações importantes. Dois regimes diferentes podem ser observados em ambos os casos: (I) regime de difusão normal, com $z_x(t) \sim t$ e (II) regime subdifusivo, com $z_x(t) \sim t^\alpha$ (onde $\alpha < 1.0$).

melhor como ocorre a transição do regime de difusão em linha (SFD) para o regime de difusão normal, calcularemos agora o MSD levando em conta também a direção do eixo- y .

Dessa forma, o deslocamento quadrático médio é calculado como:

$$z_r(t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [x_i(t) - x_i(0)]^2 + [y_i(t) - y_i(0)]^2 \right\rangle_{\Delta t}. \quad (4.11)$$

Os resultados para o MSD levando em conta as duas direções (x e y) é mostrado na

Figura 13(a)–(b), como função dos parâmetros que regulam o potencial de confinamento. Assim como no caso anterior, para intervalos de tempo curtos, há um regime de difusão normal (I), onde $\text{MSD} \sim t^1$, seguido por um regime estocástico e depois um regime de difusão em linha (II). Para o caso do confinamento *hardwall* (Figura 13(b)), no regime subdifusivo, as inclinações das curvas do MSD, α_r , exibem um comportamento reentrante para $0.20 < R_w < 0.50$, como pode ser melhor visto na Figura 14(b).

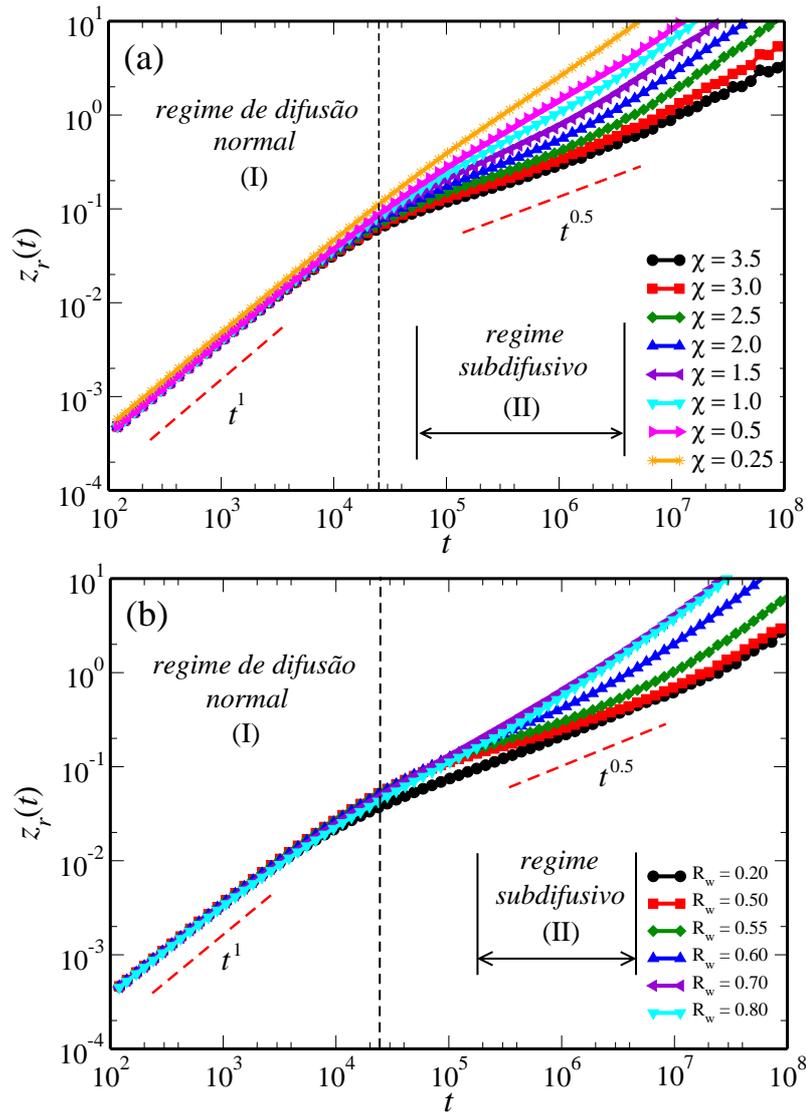


Figura 13: Deslocamento quadrático médio na direção do eixo- x e eixo- y ($z_r(t)$) como função do tempo para: (a) diferentes valores de χ e (b) diferentes valores de R_w . As linhas tracejadas vermelhas indicam algumas inclinações importantes. Dois regimes diferentes podem ser observados em ambos os casos: (I) regime de difusão normal, com $z_r(t) \sim t$ e (II) regime subdifusivo, com $z_r(t) \sim t^\alpha$ (onde $\alpha < 1.0$).

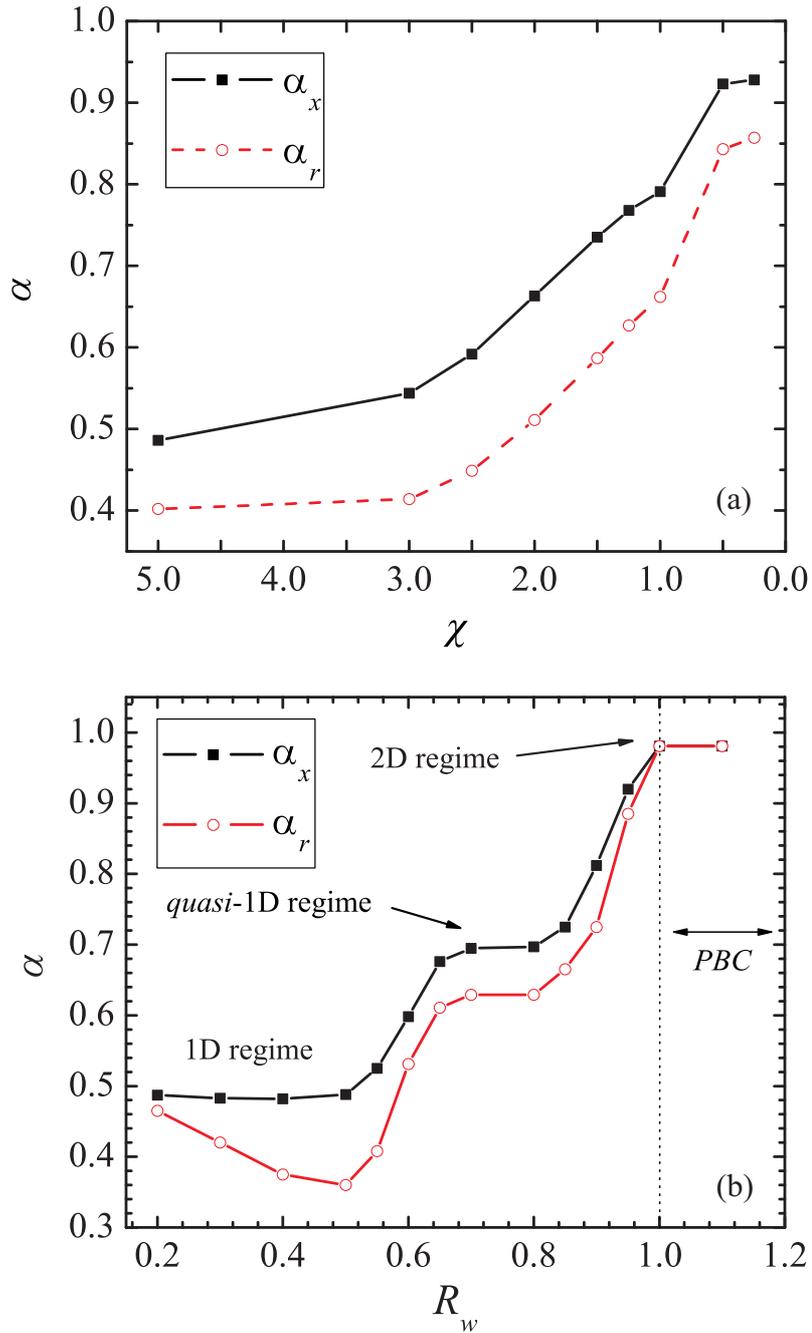


Figura 14: As inclinações α_x e α_r versus (a) o parâmetro de confinamento unidimensional parabólico χ e (b) largura R_w do canal *hardwall*. Ambos são calculados no regime sub-difusivo (região (II) na Figura 13). “PBC” em (b) indica simulações utilizando condições periódicas de contorno em x e y .

Para melhor entendermos o comportamento reentrante encontrado, calculamos a distância média $\langle |y| \rangle$ das partículas até o centro do canal e seu desvio padrão σ , respectiva-

mente, utilizando a distribuição de probabilidade $P(y)$:

$$\langle |y| \rangle = \frac{\sum_i^{N_s} |y_i| P_i(y_i)}{\sum_i^{N_s} P_i(y_i)}; \quad (4.12)$$

$$\sigma = \left(\frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} (|y_i| - \langle |y| \rangle)^2 \right)^{1/2}, \quad (4.13)$$

onde $P(y)$ é a probabilidade de encontrarmos uma partícula no intervalo y e $y + \Delta y$, e N_s é o número total de intervalos utilizados no cálculo de $P(y)$. Para o caso ideal completamente 1D, as partículas se localizam em uma linha reta. O aumento da largura R_w do canal irá levar a uma transição em zig-zag [39, 69], que pode ser vista como uma configuração triangular distorcida nessa zona de transição. Diferentemente do caso ideal 1D, a difusão das partículas na direção do eixo- y será influenciada tanto pelas paredes do canal como pelas partículas da cadeia oposta, suprimindo a difusão nessa direção. Isso pode ser visto na Figura 15, para valores de confinamento $0.20 < R_w < 0.50$. Quando $0.50 < R_w < 0.59$, o sistema se encontra em um regime *quasi*-1D. Ao aumentarmos ainda mais o valor de R_w , ou seja, ao diminuirmos o confinamento na direção do eixo- y , o sistema é trazido de volta a um regime 2D, onde o comportamento difusivo normal ($\text{MSD} \sim t^{1.0}$) é recuperado. Na direção do eixo- x , partículas em diferentes cadeias podem passar umas pelas outras, resultando em um valor mais elevado de α_x , como vemos na Figura 14(b).

Calculamos o desvio padrão médio σ para diferentes valores de R_w , ou seja, a largura efetiva da distribuição de partículas $P(y)$ ao longo do eixo- y . Note que o valor de σ cresce com o aumento de R_w (Figura 15). Esse comportamento é esperado, pois a abertura do canal irá permitir que as partículas se movam mais livremente. No entanto, o valor de σ permanece aproximadamente constante na região $0.55 < R_w < 0.59$. Isso nos fornece uma clara indicação do comportamento reentrante: ainda que as partículas tenham mais espaço para se mover, a difusão é suprimida. Para valores de $R_w > 0.60$, o desvio padrão médio decresce, o que indica que as partículas do sistema estão se tornando localizadas em uma rede triangular. Note também que o valor mínimo de α_r (Figura 14(b)) corresponde ao máximo na curva do desvio padrão médio (Figura 15).

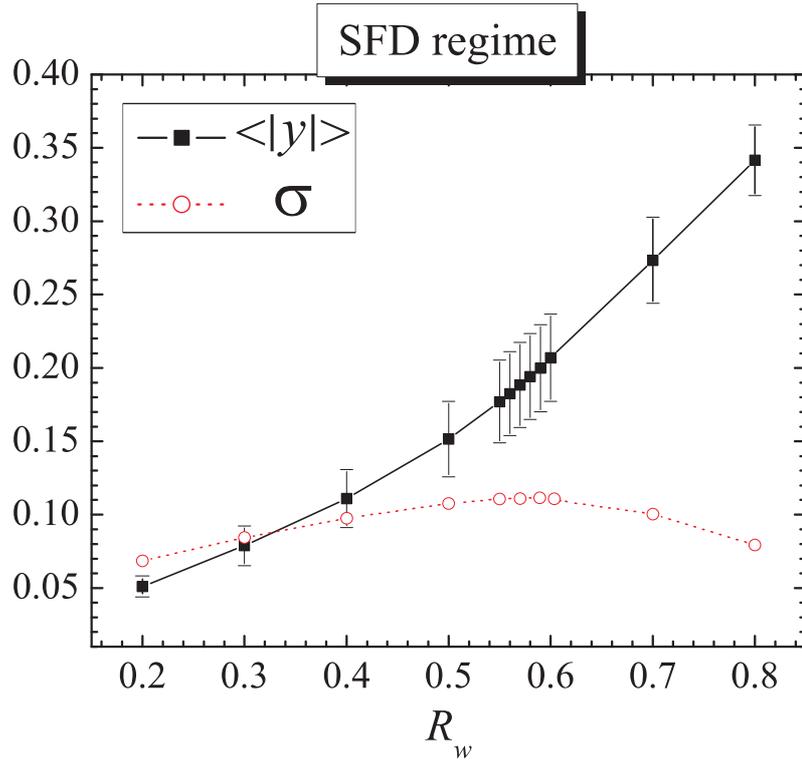


Figura 15: Distância média absoluta $\langle |y| \rangle$ e desvio padrão médio σ como funções da largura R_w do canal *hardwall*.

A dependência de α_r com R_w (Figura 14) indica que para pequenos valores de largura R_w do canal, o vínculo geométrico do confinamento impõe o regime de SFD. Ao aumentarmos R_w , é esperado que as partículas se tornem mais livres para se mover ao longo da direção do eixo- y do que na direção do eixo- x . Até um determinado limite, a interação entre as partículas previne a passagem de umas partículas pelas outras, levando ao regime de SFD. No entanto, a Figura 14(b) mostra que α_r inicialmente decresce com o aumento de R_w . Para melhor entendermos esse comportamento, calculamos a distância absoluta média $\langle |y| \rangle$ das partículas ao centro do canal, utilizando a equação (4.12). Também calculamos o desvio padrão médio, σ , ou seja, a largura efetiva da distribuição de partículas $P(y)$ ao longo do eixo- y , em função de R_w (Figura 15). O valor de $\langle |y| \rangle$ cresce com o aumento de R_w , sugerindo o aparecimento de uma estrutura de duas cadeias, mesmo para valores pequenos de R_w . No entanto, para valores pequenos de largura do canal (por exemplo, $R_w = 0.20$), a distribuição de partículas $P(y)$ ao longo da direção do eixo- y mostra que as partículas se movem efetivamente numa estrutura de uma cadeia

(Fig. 16(a)/Fig. 17(b)). Nesse caso, a oscilação da densidade de partículas na direção do eixo- y é espalhada ao longo da largura do canal.

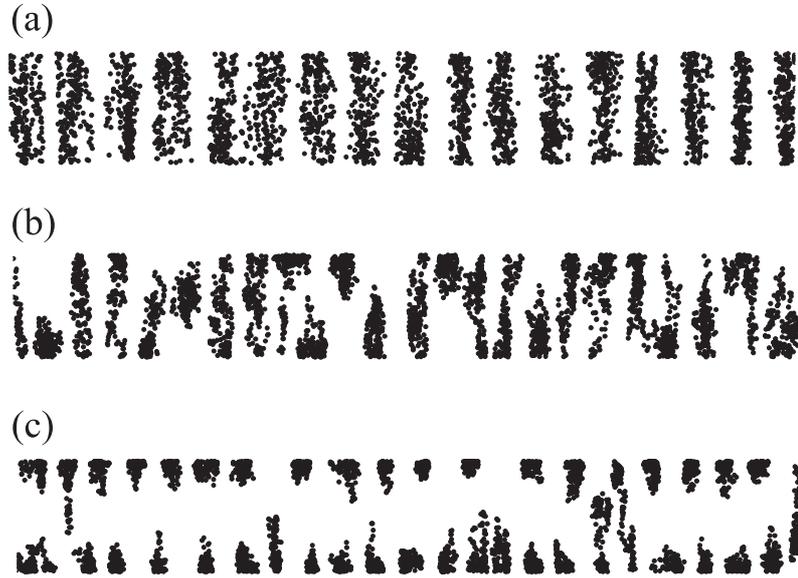


Figura 16: Para o caso do confinamento *hardwall*, mostramos as trajetórias típicas das partículas após 10^6 passos de simulação, confinadas em canais de largura (a) $R_w = 0.20$, (b) $R_w = 0.60$ e (c) $R_w = 0.80$.

Outra indicação do comportamento reentrante pode ser vista analisando o desvio padrão médio de $\langle |y| \rangle$, σ , cujo valor cresce com o aumento de R_w até $R_w = 0.50$. Note que para $R_w < 0.50$, o regime de SFD é observado, pois $\alpha \approx 0.5$. Para $R_w > 0.50$, σ decresce com o aumento de R_w . Esse fato, juntamente com o crescimento monotônico de $\langle |y| \rangle$ como função de R_w , mostra que a estrutura de duas cadeias efetivamente aparece para valores de $R_w > 0.50$ (por exemplo, veja o caso $R_w = 0.60$ nas Figuras 16(b) e 17(b)) devido tanto à interação repulsiva entre partículas de cadeias opostas como do vínculo geométrico devido ao confinamento do canal. Note também que $\alpha_r > 0.5$ para $R_w > 0.50$, indicando que o regime de SFD se torna um regime de difusão *quasi*-1D ($0.50 < R_w < 0.65$).

Finalmente, se $R_w > 0.65$, a largura do canal é suficientemente grande e o movimento difusivo das partículas se torna simétrico em ambas as direções x e y , levando ao regime de difusão normal 2D ($\alpha_r \approx 1.0$). O fato de que no regime 1D $\alpha \lesssim 0.5$ e no regime 2D $\alpha \lesssim 1.0$ se deve à interação repulsiva entre as partículas [42]. Alterando-se o potencial

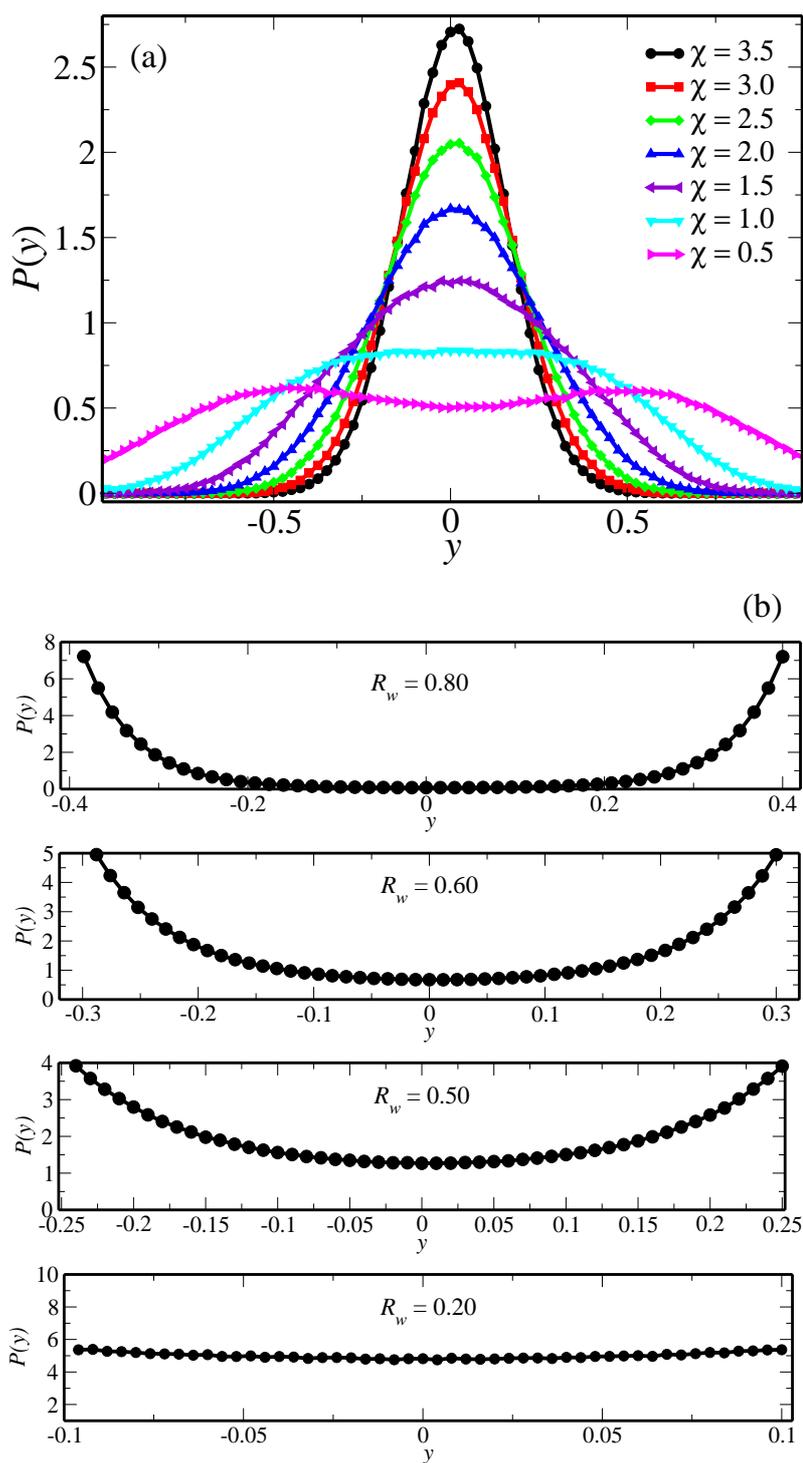


Figura 17: Distribuição de probabilidade $P(y)$ ao longo da direção do eixo- y são mostradas para (a) diferentes valores do parâmetro χ (confinamento parabólico 1D) e (b) quatro valores diferentes de largura R_w do canal *hardwall*.

de interação, por exemplo, ajustando o parâmetro de blindagem κ ou a densidade de partículas, modifica-se o valor de α .

Para o potencial de confinamento parabólico unidimensional, podemos ver (Figura 17(a)) que a distribuição de partículas $P(y)$ ao longo do canal é simétrica em relação ao eixo $y = 0$. Note que para grandes valores de χ (por exemplo, $\chi = 3.5$), as partículas estão praticamente confinadas, de modo que se movem apenas na direção do eixo- x , formando uma estrutura de uma cadeia. Quando o confinamento diminui ($\chi \rightarrow 0$), as partículas passam a poder ocupar mais regiões do canal e podem passar do regime de difusão em linha (SFD) ($\chi \sim 3.5$) para o regime de difusão normal 2D ($\chi \sim 0.5$). É possível observar também que para pequenos valores de χ (por exemplo, $\chi = 0.5$), o sistema está formando aproximadamente uma estrutura de duas cadeias, fato representado pelos dois picos nas bordas da distribuição $P(y)$.

4.1.3 Difusão em um Canal Circular Finito

Na seção anterior, analisamos a transição do regime de difusão em linha (SFD) para o regime de difusão normal 2D em canais de largura variável. A análise foi feita em um canal infinito na direção do eixo- x e confinado na direção do eixo- y : no primeiro caso utilizamos um confinamento do tipo *hardwall*, caracterizado por um canal de largura R_w ; no segundo caso, o sistema foi confinado utilizando-se um potencial de confinamento parabólico unidimensional, cuja intensidade é controlada pelo parâmetro χ . No entanto, em termos de uma possível verificação experimental dos efeitos estudados, há uma dificuldade experimental óbvia no modelo citado: apesar de ser facilmente implementado numericamente, é difícil reproduzir experimentalmente as condições de contorno periódicas nas bordas de um canal aberto. Portanto, para evitar esta dificuldade em experimentos onde ocorre o processo de SFD, é comum a utilização de canais circulares, como os utilizados nas referências [31, 70].

Nesta seção, investigaremos a transição de SFD para o regime de difusão normal 2D de um sistema de partículas em um canal circular. Em particular, iremos estudar a influência do confinamento no comportamento difusivo do sistema. Sem perda de generalidade, vamos nos concentrar em condições específicas e parâmetros do experimento da referência

[70]. Uma vantagem adicional desse modelo é que o movimento do sistema de esferas metálicas carregadas [70] pode ser estudado através da equação de Langevin completa, sem a aproximação do limite de superamortecimento que fizemos anteriormente.

Consideramos N partículas interagindo através do potencial repulsivo de Yukawa (4.1), que estão se movendo em um canal circular na forma de um anel, de raio r_{ch} . Definimos o confinamento parabólico radial, de forma a confinarmos as partículas em um canal circular, como:

$$V_{conf} = \beta(r_i - r_{ch})^2, \quad (4.14)$$

onde r_i é a coordenada radial da i -ésima partícula e o parâmetro β é escolhido da seguinte forma:

$$\beta = \frac{V_0}{\gamma r_0^2}, \quad V_0 = \frac{q^2}{\epsilon} \sum_{i \neq j} \frac{\exp \left[-2\kappa r_{ch} \sin \left(\frac{\phi_i - \phi_j}{2} \right) \right]}{2r_{ch} \sin \left(\frac{\phi_i - \phi_j}{2} \right)}, \quad (4.15)$$

ou seja, quando todas as partículas estão distribuídas equidistantes ao longo do comprimento do canal circular. Note que, nesse caso, V_0 é aproximadamente igual a V_{gs} devido à fraca interação de Yukawa, que modifica levemente as posições das partículas para fora do centro do canal. Tal escolha para V_0 está relacionada ao fato de que, como estamos estudando a influência do confinamento nas propriedades difusivas do sistema, a energia potencial das partículas deve ser da ordem da energia de interação entre elas. O parâmetro r_0 caracteriza a distância quando o potencial externo atinge o valor V_0/γ e V_{gs} é a energia do estado fundamental do sistema.

Nesse caso, o parâmetro γ funciona como um parâmetro de controle³. Alterando-se o valor de γ , podemos manipular a intensidade do potencial de confinamento. Como consequência, o controle desse parâmetro está relacionado à existência ou não da condição de SF (*single-file*). Aumentar o valor de γ corresponde a diminuir a intensidade do confinamento, o que leva a um aumento na área de localização radial das partículas. Dessa forma, um aumento em γ resulta em um efeito similar à um aumento de temperatura; e portanto, o parâmetro γ pode ser considerado uma “temperatura efetiva”. Note que tal

³Note que o parâmetro γ aqui **não** é o mesmo γ utilizado no Capítulo 2 nem na seção 4.1.1.

escolha para esse parâmetro é de fato realista. No experimento da referência [70] com esferas metálicas carregadas, o potencial de confinamento parabólico foi criado por um campo elétrico externo, e a intensidade do potencial é controlada através do ajuste da intensidade do campo.

Para estudar a difusão das esferas metálicas carregadas, resolvemos a equação de Langevin sem utilizarmos o limite de superamortecimento, ou seja, mantemos o termo inercial proporcional à massa:

$$m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\eta \frac{d\vec{r}_i}{dt} - \sum_{j, i \neq j} \vec{\nabla} V_{int}(\vec{r}_{ij}) - \vec{\nabla} V_{conf}(\vec{r}_i) + \vec{F}_T^i, \quad (4.16)$$

onde $m = 2.5 \times 10^{-6}$ kg é a massa de cada partícula e η é o coeficiente de viscosidade. Todos os parâmetros do sistema foram escolhidos seguindo o experimento [70] e $\lambda_D = 4.8 \times 10^{-4}$ m. As unidades de massa, comprimento e tempo são kg, metros e segundos, respectivamente.

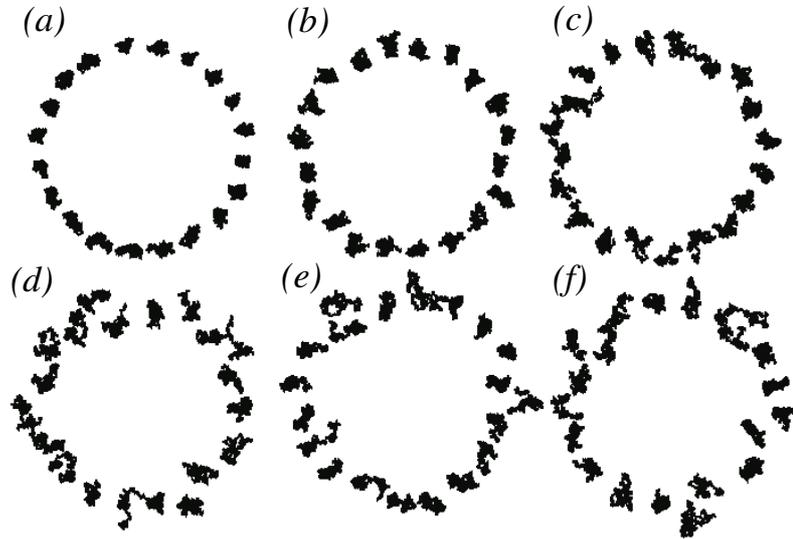


Figura 18: Trajetórias das partículas após 10^6 passos de simulação em um canal circular, para vários valores do parâmetro γ : (a) $\gamma = 1.0$, (b) $\gamma = 2.0$, (c) $\gamma = 3.0$, (d) $\gamma = 5.0$, (e) $\gamma = 7.0$, (f) $\gamma = 9.0$.

A Figura 18 mostra as trajetórias das partículas para os primeiros 10^6 passos de simulação, em função de diversos valores do parâmetro γ . Como pode ser visto, a localização radial das partículas diminui com o aumento de γ . Para um certo valor de γ , vemos que

a condição de SF (*single-file*) é quebrada (Figuras 18(c)–(f)).

4.1.3.1 Quebra da Condição de SF (*single-file*)

É conveniente introduzir a distribuição de probabilidade de partículas P_{rad} no canal ao longo da direção radial r . Para calcular a função $P_{rad}(r)$, dividimos a região de simulação em um determinado número de pequenos anéis axiais, cada um com espessura Δr . A razão entre o número de observações de partículas em um setor de raio r_i e o número total de observações durante a simulação é definido como a distribuição de probabilidade de partículas, $P_{rad}(r_i)$. Na Figura 19, a função $P_{rad}(r)$ é apresentada para diferentes valores de γ . Com o aumento desse parâmetro, a distribuição de probabilidade mostra um certo alargamento na direção radial r , o que significa que as partículas tendem a ocupar mais regiões do canal. Além disso, o máximo da função $P_{rad}(r)$ se afasta do centro do canal (veja Figura 19). Isso é explicado pelo fato de que as partículas tendem a ocupar regiões de maior raio devido à repulsão entre elas. O alargamento e deformação da função $P_{rad}(r)$ são indicativos de um gradual aumento na probabilidade de passagem mútua de partículas (ou seja, de uma violação na condição de SF) com o aumento de γ .

Vamos agora discutir um critério qualitativo para a quebra da condição de SF, ou seja, quando começa a ocorrer a passagem mútua de partículas. Para isso, vamos considerar uma partícula sujeita ao potencial criado por uma partícula vizinha (isso é justificado pelo fato de estarmos utilizando um potencial de interação de Yukawa de curto alcance e também por causa da baixa densidade de partículas no canal), mostrado na Figura 20. Linhas diferentes mostram o perfil de potencial entre as partículas como função do ângulo ϕ para diferentes valores de raio r . Para pequenos valores de γ , o máximo da função $P_{rad}(r)$ (veja a Figura 19) coincide com o máximo ($r_{mx} \sim 9.0\text{mm}$) do perfil de potencial. Portanto, a passagem mútua entre partículas é impossível, o que leva ao regime de difusão em linha (SFD).

O alargamento assimétrico da função $P_{rad}(r)$ com o aumento de γ resulta em um aumento na probabilidade de passagem mútua entre as partículas, que precisam superar

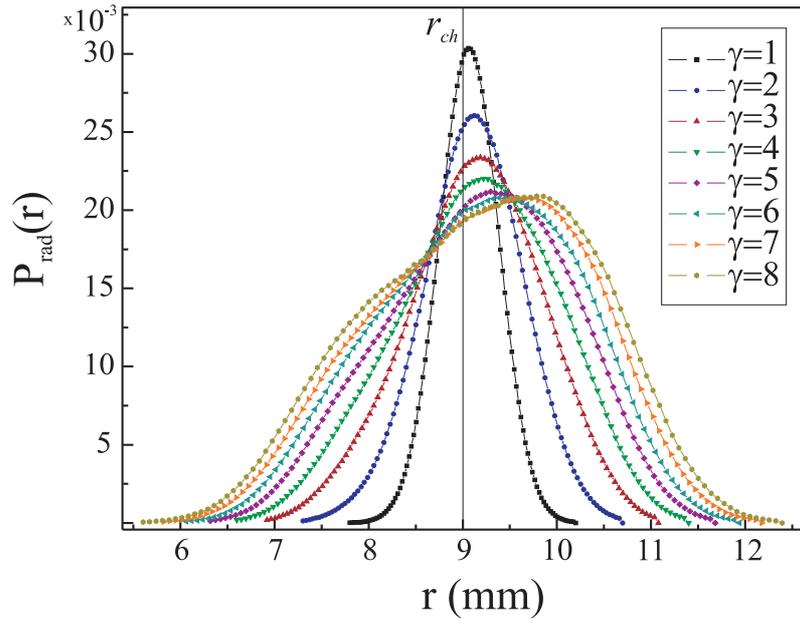


Figura 19: Distribuição de probabilidade $P_{rad}(r)$ de partículas ao longo da direção radial r . As diferentes curvas são para vários valores de γ . Um aumento no valor desse parâmetro faz com que haja um crescimento na largura da distribuição $P_{rad}(r)$, devido à redução na intensidade do potencial de confinamento.

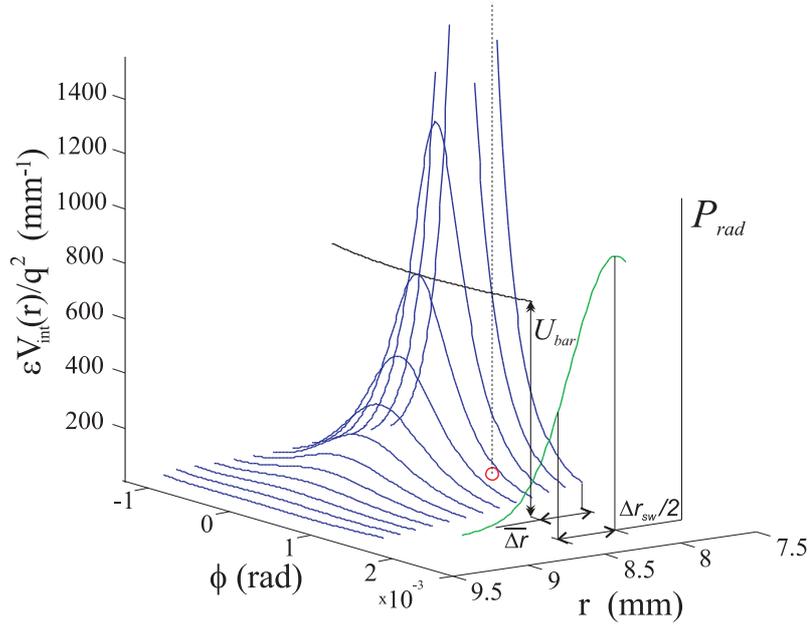


Figura 20: Distribuição espacial do potencial $V_{int}(r, \phi)$ criado por uma partícula (círculo vermelho) e a distribuição de partículas $P_{rad}(r)$ no canal circular ao longo da direção radial r . A função $\overline{\Delta r}$ determina uma distância radial aproximada entre as partículas quando a barreira de potencial U_{bar} se torna “penetrável” para uma dada temperatura T . A função Δr_{sw} caracteriza a largura da distribuição $P_{rad}(r)$ para esse valor de temperatura T .

uma barreira de potencial U_{bar} (veja Figura 20). Isso se torna possível quando $U_{bar} \lesssim k_B T$. Em outras palavras, a energia térmica $k_B T$ determina um valor mínimo $\overline{\Delta r}$ entre partículas adjacentes quando a quebra do regime de SFD se torna possível. É bastante claro que uma violação “massiva” (ou seja, quando a maioria das partículas podem cruzar umas às outras) da condição de SF (*single-file*) ocorre quando metade da largura Δr_{sw} da distribuição de probabilidade $P_{rad}(r)$ obedece à condição:

$$\Delta r_{sw} \lesssim \overline{\Delta r}. \quad (4.17)$$

A função Δr_{sw} é definida como a razão entre a energia térmica $k_B T$ e o potencial externo $U_{conf}(r)$, e é da mesma ordem de $\widetilde{\Delta r}$:

$$\frac{V_0}{\gamma r_0^2} \cdot (\widetilde{\Delta r}/2)^2 \approx k_B T. \quad (4.18)$$

Dessa forma, o critério (4.17) pode ser apresentado na seguinte forma:

$$\Delta r_{sw} \approx \widetilde{\Delta r} \lesssim \overline{\Delta r}. \quad (4.19)$$

4.1.3.2 Regimes Difusivos

O deslocamento quadrático médio (MSD), em função do tempo, para o sistema de partículas confinadas no canal circular é calculado como:

$$\langle \langle \Delta \phi^2 \rangle_{ens} \rangle_{part} = \frac{1}{N_{part} N_{ens}} \sum_i \sum_j \left(\langle \Delta \phi_{i,j}^2 \rangle_t - \langle \Delta \phi_{i,j} \rangle_t^2 \right), \quad (4.20)$$

onde $\langle \dots \rangle_{part}$ é uma média sobre o número total de partículas e $\langle \dots \rangle_{ens}$ é uma média sobre todos os *ensembles*. No nosso caso, utilizamos 100 *ensembles*, para um sistema de 20 partículas.

A dependência temporal do deslocamento quadrático médio (MSD) para vários valores de γ é mostrado na Figura 21(a), em um gráfico log–log. Podemos ver que para pequenos valores de γ , o regime normal de difusão (onde $\text{MSD} \sim t^{1.0}$) é seguido por um regime de difusão mais lento, acompanhado de uma aceleração na difusão [71]. Para $\gamma > 1$, a região

de SFD rapidamente desaparece ($\gamma = 2$), e depois some completamente, sendo substituída por um regime ainda subdifusivo, com $\text{MSD} \sim t^\alpha$ ($0.5 < \alpha < 1.0$).

A Figura 21(c) mostra α em termos de γ . Note que a função $\alpha(\gamma)$ aumenta gradualmente de um regime $\alpha = 0.5$ até um regime $\alpha \lesssim 1.0$. O desvio do regime de difusão normal observado para grandes valores de γ é relacionado à presença do fraco confinamento externo na direção radial. Essa mudança do comportamento difusivo pode ser explicado pela diminuição da localização radial de partículas com o aumento de γ (Figura 19) e, como consequência, pelo aumento da probabilidade de passagem mútua entre as partículas.

As curvas do MSD que levam em consideração as direções longitudinais (angulares) e transversa (radial), $\langle \Delta R^2 \rangle = \langle r^2 \Delta \phi^2 \rangle + \langle \Delta r^2 \rangle$, podem ser vistas na Figura 21(b) para diferentes valores de γ . Todos os regimes anteriores, vistos na Figura 21(a), são reproduzidos (ou seja, o regime de difusão normal e o regime de SFD). No entanto, um comportamento subdifusivo ($\alpha < 0.5$), similar ao caso do canal infinito estudado na seção 4.1.2 com confinamento parabólico 1D (ver Figura 13(a)), é observado. Em outras palavras, as modificações qualitativas nas curvas do MSD são as mesmas para o caso do canal infinito.

A transição entre os regimes de difusão em linha (SFD) e o regime difusivo normal 2D, ou seja, a dependência $\alpha(\gamma)$, mostram um comportamento qualitativo significativamente diferente comparado ao caso mostrado na seção 4.1.2, onde uma transição descontínua entre os dois regimes foi encontrada. Esse comportamento diferente se deve aos diferentes perfis de confinamento e pode ser entendido da análise da distribuição de probabilidade de partículas. Para o caso do confinamento *hardwall*, a repulsão descompensada (ou seja, devido ao confinamento) entre as partículas leva a uma maior densidade de partículas perto das bordas do canal do que no centro do mesmo. Como consequência, a quebra na condição de SF (*single-file*) acontece simultaneamente para muitas partículas nas proximidades das bordas (veja Figura 15), resultando em uma transição descontínua (Figura 14(b)).

Por outro lado, no caso do confinamento parabólico (tanto no canal infinito como

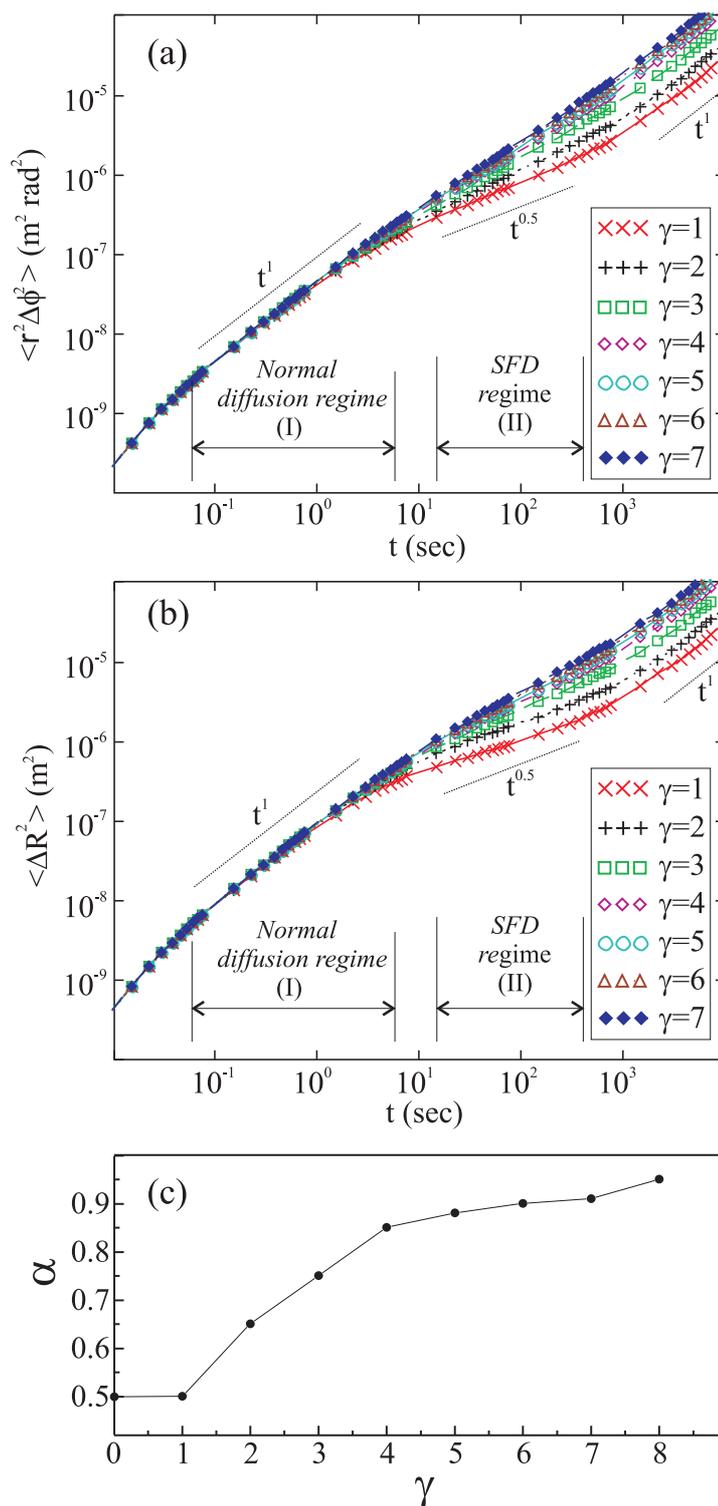


Figura 21: Deslocamento quadrático médio (MSD) em função do tempo (escala log-log) para diferentes valores da “temperatura efetiva” γ . As curvas foram calculadas (a) na direção longitudinal (angular) e (b) longitudinal (angular) e transversal (radial). (c) O expoente α como função de γ . Note que o aumento de γ leva a uma transição gradual do regime de SFD ($\alpha = 0.5$) para o regime de difusão normal 2D ($\alpha \approx 1.0$).

no canal circular apresentado acima), a distribuição de probabilidade possui um pico — estreito ou largo, dependendo da intensidade do confinamento — perto do centro do canal (veja as Figuras 17 e 18). Com o aumento da largura do canal (ou seja, diminuindo o confinamento), apenas um pequeno número de partículas sofre uma quebra da condição de SF (*single-file*). Esse número de partículas aumenta gradualmente com o decréscimo da intensidade do confinamento, resultando em uma transição mais suave entre os dois regimes (SFD e regime de difusão normal 2D).

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Nesta dissertação, estudamos propriedades difusivas de um sistema de partículas clássicas confinadas sob a ação de diferentes tipos de potenciais de confinamento, através da análise do deslocamento quadrático médio (MSD) como função do tempo. Para isso, no Capítulo 2, apresentamos uma revisão do problema da difusão e do movimento browniano. Mostramos que as abordagens de Einstein e de Langevin para o movimento browniano são equivalentes no limite de tempos longos, através do cálculo analítico do deslocamento quadrático médio (MSD) de um sistema unidimensional de N partículas não-interagentes. Utilizando a abordagem de Einstein, calculamos a distribuição de probabilidade de um sistema unidimensional através do formalismo das transformadas de Fourier e mostramos que o sistema de N partículas apresenta um comportamento difusivo normal para escalas de tempos longos, onde o deslocamento quadrático médio (MSD) é proporcional ao tempo. Já na abordagem de Langevin, vimos que o MSD obedece também uma lei do tipo $\text{MSD} \sim t$. No entanto, vimos que para tempos menores do que o tempo de relaxamento do sistema, o deslocamento quadrático médio é proporcional ao quadrado do tempo, $\text{MSD} \sim t^2$, caracterizando um regime de difusão balística (superdifusivo).

No Capítulo 3, introduzimos o método de Dinâmica Molecular (DM), amplamente utilizado em simulações computacionais de sistemas de N partículas clássicas. Apresentamos dois métodos de integração numérica das equações de movimento: o algoritmo de Verlet e

o algoritmo *Leapfrog*. Abordamos brevemente o método de Dinâmica Molecular de Langevin (DML), que inclui um termo de flutuações térmicas (força estocástica), devido às colisões das moléculas do fluido com as partículas do sistema. Finalmente, apresentamos uma aproximação do método de DML chamada Dinâmica Browniana (DB).

No Capítulo 4, estudamos um sistema monodisperso de partículas carregadas interagentes, sujeitas a três tipos de potenciais de confinamento diferentes: (i) potencial *hardwall*, representado por um canal de largura R_w (4.5); (ii) potencial de confinamento parabólico unidimensional (4.4), regulado pelo parâmetro χ ; e (iii) potencial de confinamento circular (4.14), que modela um sistema de tamanho finito. Esse estudo foi feito pela análise do deslocamento quadrático médio (MSD) do sistema de partículas, calculado numericamente através de simulações de Dinâmica Molecular de Langevin (DML) e Dinâmica Browniana (DB). Para o caso da seção 4.1.2, no qual as partículas se moviam em um canal infinito na direção do eixo- x , três regimes de difusão diferentes foram encontrados para diferentes valores dos parâmetros que regulam o potencial de confinamento (χ ou R_w). Inicialmente, as partículas apresentam um comportamento difusivo normal, onde $\text{MSD} \sim t^\alpha$ com $\alpha \sim 1.0$. Depois, há um regime estocástico, que corresponde a um comportamento subdifusivo ($\text{MSD} \sim t^\alpha$, com $0.5 < \alpha < 1.0$), seguido por um regime subdifusivo de difusão em linha (SFD), onde $\text{MSD} \sim t^\alpha$ com $\alpha \sim 0.5$. Nossos resultados indicam que o regime de difusão normal é suprimido se $0.20 < R_w < 0.50$ (ou $2.0 < \chi < 3.5$, para o caso do confinamento parabólico unidimensional), levando o sistema a um regime de difusão em linha (SFD) para escalas de tempo intermediárias. Para valores de $R_w \geq 0.56$ ($\chi \leq 2.0$), as partículas poderão cruzar umas às outras e o regime de difusão em linha (SFD) desaparece. Para o caso do confinamento *hardwall*, um comportamento reentrante foi observado nas inclinações (α) das curvas do deslocamento quadrático médio (MSD), quando o mesmo é calculado levando-se em consideração ambas as direções do eixo- x e do eixo- y . Isso significa que o potencial de interação entre as partículas desempenha um papel importante nas propriedades difusivas de sistemas confinados. O caso do canal circular apresentando na seção 4.1.3 corresponde ao experimento da referência [70], onde

bolas de aço milimétricas se moviam em um canal gerado por um potencial parabólico criado através de um campo elétrico externo. A intensidade do potencial de confinamento, que determina a “largura” efetiva do canal, pode ser ajustada pela intensidade do campo externo. Ao contrário do confinamento *hardwall*, observamos uma transição suave entre o regime de difusão em linha (SFD) e o regime de difusão normal 2D. Esse comportamento pode ser explicado pelos diferentes perfis de distribuição de partículas $P(y)$ para os dois casos, *hardwall* e parabólico. No primeiro caso, a distribuição de partículas atinge um valor máximo próximo às bordas do canal, resultando em uma quebra massiva da condição de SF (*single-file*), e portanto, em uma transição descontínua entre os dois regimes difusivos diferentes. Para o segundo caso, ao contrário, a distribuição de partículas $P(y)$ possui um máximo próximo ao centro do canal circular. Isso resulta em uma transição mais suave entre os regimes de difusão, ou seja, difusão em linha (SFD) e difusão normal 2D.

Referências

- [1] P. S. Doyle, J. Bibette, A. Bancaud, e J. L. Viovy, *Science* **295**, 227 (2002).
- [2] H. Löwen, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 415–432 (2001).
- [3] G. Piacente, “Static and dynamical properties of classic quasi-one-dimensional Wigner crystals” (Tese de Doutorado), Universidade da Antuérpia (Bélgica) (2005).
- [4] A. M. Alsayed *et al.*, *Science* **309**, 1207 (2005).
- [5] “Colloids and Colloids Assemblies: Synthesis, Modification, Organization and Utilization of Colloid Particles”, Editor: Prof. Frank Caruso, Wiley-VCH (2004).
- [6] M. Drewsen, I. Jensen, J. Lindballe, N. Nissen, R. Martinussen, A. Mortensen, P. Staunum, e D. Voigt, *International Journal of Mass Spectrometry* **229**, 83 (2003).
- [7] Z. Yan, *Eur. J. Phys.* **21**, 625–631 (2000).
- [8] D. Frenkel e B. Smit, “Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications”, Academic Press (2002).
- [9] G. Piacente, I. V. Schweigert, J. J. Betouras, e F. M. Peeters, *Physica E* **22**, 779 (2004).
- [10] K. Hahn, J. Kärger, e V. Kukla, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2762 (1996).
- [11] L. A. Hodgkin e D. R. Keynes, *J. Physiol.* **128**, 61 (1955).
- [12] J. Kärger, *Phys. Rev. A* **45**, 4173 (1992).
- [13] F. Martin, R. Walczak, A. Boiarski, M. Cohen, T. West, C. Cosentino, J. Shapiro, e M. Ferrari, *J. Control. Release* **102**, 123 (2005).
- [14] T. E. Harris, *J. Appl. Probab.* **2**, 323 (1965).
- [15] P. Barrozo, A. A. Moreira, J. A. Aguiar, e J. S. Andrade Jr., *Phys. Rev. B* **80**, 104513 (2009).
- [16] A. D. Stroock *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3314 (2000).

- [17] C. Dekker, *Nat. Nanotechnol.* **2**, 209 (2007).
- [18] M. W. Meier e H. D. Olsen (Editors), *Atlas of Zeolite Structure Types* (Butterworths-Heinemann, London 1992).
- [19] M. A. Lomholt, T. Ambjörnsson, e R. Metzler, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 260603 (2005).
- [20] T. Halpin-Healy e Y. C. Zhang, *Phys. Rep.* **254**, 215 (1995).
- [21] J. L. Lebowitz e J. K. Percus, *Phys. Rev.* **155**, 122-138 (1967).
- [22] D. G. Levitt, *Phys. Rev. A* **8**, 3050 (1973).
- [23] P. M. Richards, *Phys. Rev. B* **16**, 1393 (1977).
- [24] L. Lizana e T. Ambjörnsson, *Phys. Rev. E* **80**, 051103 (2009).
- [25] V. N. Kharkyanen e S. O. Yesylevskyy, *Phys. Rev. E* **80**, 031118 (2009).
- [26] E. Barkai e R. Silbey, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 050602 (2009).
- [27] A. Taloni e M. A. Lomholt, *Phys. Rev. E* **78**, 051116 (2008).
- [28] P. M. Centres e S. Bustingorry, *Phys. Rev. E* **81**, 061101 (2010).
- [29] S. F. Edwards e D. R. Wilkinson, *Proc. R. Soc. A* **381**, 17 (1982).
- [30] A. M. Alsayed, M. F. Islam, J. Zhang, P. J. Collings, e A. D. Yodh, *Science* **309**, 1207 (2005).
- [31] H.-Q. Wei, C. Bechinger, e P. Leiderer, *Science* **287**, 625 (2000).
- [32] C. Lutz, M. Kollmann, e C. Bechinger, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 026001 (2004).
- [33] J. B. Delfau, C. Coste, C. Even, e M. Saint-Jean, *Phys. Rev. E* **82**, 031201 (2010).
- [34] U. Konopka, G. E. Morfill, e L. Ratke, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 891 (2000).
- [35] A. Melzer, *Phys. Rev. E* **73**, 056404 (2006).
- [36] T. E. Sheridan, K. D. Wells, M. J. Garee, e A. C. Herrick, *J. Appl. Phys.* **101**, 113309 (2007).
- [37] A. Homann, A. Melzer, S. Peters, e A. Piel, *Phys. Rev. E* **56**, 7138 (1997).
- [38] Z. Donkó e P. Hartmann, *Phys. Rev. E* **78**, 026408 (2008)
- [39] G. Piacente, F. M. Peeters, e J. J. Betouras, *Phys. Rev. E* **70**, 036406 (2004).
- [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. Yang, K. Nelissen, M. Kong, Z. Zeng, e F. M. Peeters, *Phys. Rev. E* **79**, 041406 (2009).
- [42] K. Nelissen, V. R. Misko, e F. M. Peeters, *Europhys. Lett.* **80**, 56004 (2007).

- [43] F. F. Munarin, “Estrutura, modos normais e ‘melting’ de um sistema binário de partículas carregadas confinadas em um potencial parabólico” (Tese de Mestrado), Universidade Federal do Ceará (Brasil) (2005).
- [44] D. G. Figueiredo, “Análise de Fourier e Equações Diferenciais Parciais”, Ed. LTC (1995).
- [45] R. Brown, *Phil. Mag.* **4**, 161 (1828).
- [46] J. M. Silva e J. A. S. Lima, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **29**, n.1, p. 25-35, (2007).
- [47] J. B. Perrin, “Brownian Movement and Molecular Reality” (1910).
- [48] D. W. Heermann, “Computer Simulation Methods in Theoretical Physics”, 2a ed. (1989).
- [49] B. J. Alder, T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).
- [50] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, e G. H. Vineyard, “Dynamics of radiation damage”, *Phys. Rev.* **120**, 1229–1253, (1960).
- [51] A. Rahman, *Phys. Rev. A* **136**, 405 (1964).
- [52] A. W. Lees, S. F. Edwards, “The Computer Study of Transport Processes under Extreme Conditions”, *J. Phys. C* **5**, 1921–1929 (1972).
- [53] E. M. Gosling *et al.*, “On The Calculation by Molecular Dynamics of the Shear Viscosity of a Simple Fluid”, *Mol. Phys.* **26**, 1475–1484 (1973).
- [54] W. T. Ashurst, W. G. Hoover, “Argon Shear Viscosity via a Lennard-Jones Potential with Equilibrium and Nonequilibrium Molecular Dynamics”, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 206–208 (1973).
- [55] W. G. Hoover, “Nonequilibrium Molecular Dynamics”, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **34**, 103–127 (1983).
- [56] M. P. Allen, D. J. Tildesley, “Computer Simulations of Liquids”, Clarendon Press (1987).
- [57] D. C. Rapaport, “The Art of Molecular Dynamics Simulation”, Cambridge University Press (1997).
- [58] L. Verlet, “Computer experiments on classical fluids”, *Phys. Rev.* **159**, 98–103 (1967).
- [59] W. H. Press *et al.*, “Numerical Recipes in FORTRAN77 – The Art of Scientific Computing”, 2a ed. (1992).
- [60] M. Born, Th. von Karman, “Über Schwingungen in Raumgittern”, *Physik Z* **13**, 297–309 (1912).
- [61] P. Ewald, “Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale”, *Ann. Phys.* **369**, 253–287 (1921).

-
- [62] J. M. Haile, “Molecular Dynamics Simulation – Elementary Methods”, Wiley-Interscience (1997).
- [63] F. Bloch, “Fundamentals of Statistical Mechanics” (Manuscript and Notes of Felix Bloch), Imperial College Press (2000).
- [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 B1.4* (pag. XXX), 37th IFF Spring School (2006).
- [67] P. Debye e E. Hückel, *The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena*, *Physikalische Zeitschrift* **24**, 185 (1923).
- [68] D. L. Ermak, *J. Chem. Phys.* **62**, 4189 (1975).
- [69] G. Piacente, G. Q. Hai, e F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **81**, 024108 (2010).
- [70] G. Coupier, M. Saint-Jean, e C. Guthmann, *Phys. Rev. E* **73**, 031112 (2006).
- [71] D. V. Tkachenko, V. R. Misko, e F. M. Peeters, *Phys. Rev. E* **82**, 051102 (2010).