

Estudo das Propriedades Estruturais e Dinâmicas de
um Sistema Binário *Quasi*-Unidimensional

Paulo Willyam Simão de Oliveira

8 de agosto de 2007

Paulo Willyam Simão de Oliveira

*Estudo das Propriedades Estruturais e
Dinâmicas de um Sistema Binário
Quasi-Unidimensional*

Dissertação 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:

Prof. Dr. Gil de Aquino Farias

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

Fortaleza – CE

Julho / 2007

Dissertação de Mestrado sob o título “Estudo das Propriedades Estruturais e Dinâmicas de um Sistema Binário *Quasi*-Unidimensional”, defendida por Paulo Willyam Simão de Oliveira e aprovada em 13 de julho de 2007, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

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

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

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

Dedico esta dissertação a meu Pai (in memoriam) que sempre me deu forças para transpor obstáculos e que gostaria de ver este momento.

Agradecimentos

- * Primeiramente, a Deus por proporcionar este momento.
- * Ao Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira pela dedicação e paciência na minha orientação. Na sua pessoa de ser amigo, sou grato por me incentivar e a ser responsável nos trabalhos científicos. Suas instruções nas discussões me enriqueceram.
- * Ao Prof. Dr. Gil de Aquino Farias, pelo esforço e estímulo à realização deste mestrado.
- * Ao Prof. Dr. Humberto de Andrade Carmona por me ajudar na minha orientação. Seus ensinamentos valiosos marcarão a minha formação como pesquisador e ser humano.
- * Aos professores do Departamento de Física da UFC, principalmente àqueles que contribuíram para minha formação acadêmica.
- * Ao Felipe de Freitas Munarin e ao João Cláudio pelo apoio e ajuda.
- * Aos meus amigos de estudo Mairton, Clenilton, Wally, Roberto, Marcelo Zimmer, Luciana, Erivelton, Elton e Bruno, pela amizade e contribuição intelectual.
- * Aos meus colegas do laboratório da estação de trabalho, Andrey, Diego e Jusciane pelo companheirismo.
- * Aos meus pais pela minha formação como cidadão, mesmo nas dificuldades. Seus esforços para tentar me entender, uma vez que sou calado. Apesar de tudo amo meus pais.
- * Aos meus irmãos que me incentivaram a cursar Física.
- * À Valesca pelo apoio e estímulo nas dificuldades. Obrigado por você participar da minha vida.
- * Aos Funcionários do Departamento de Física pelas orientações.
- * À Leila Anselmo pelas correções gramaticais deste trabalho.
- * Ao CNPQ - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro.

A mais bela experiência que podemos ter é a do mistério. É a emoção fundamental existente na origem da verdadeira arte e ciência. Aquele que não a conhece e não pode se maravilhar com ela está praticamente morto e seus olhos estão ofuscados.

(Albert Einstein)

Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades estruturais e dinâmicas de um sistema binário clássico consistindo de partículas carregadas que estão confinadas em um canal bidimensional. Tal sistema é descrito na literatura como *quasi*-unidimensional, e esta relevância apoia-se na possibilidade de aplicações tecnológicas, como tem sido mostrado recentemente na literatura científica, bem como no interesse e entendimento em propriedades da Física da matéria condensada. Apesar do caráter teórico do presente estudo, diversos sistemas experimentais podem ser descritos pelo modelo aqui considerado. O resumo do conteúdo deste trabalho é apresentado em cada capítulo. No capítulo 1, é dada uma visão geral do presente trabalho. O conceito da cristalização de Wigner é introduzido e são dados exemplos de sistemas experimentais, que exibem uma fase ordenada sob circunstâncias apropriadas. Discute-se a Física dos plasmas complexos, das suspensões coloidais e aplicações em sistemas biológicos. Uma descrição do método de simulação é dada no capítulo 2. As transformações de escalas são introduzidas a fim de construir um modelo geral, isto é, não dependente das características particulares do sistema, mas somente das quantidades relevantes gerais. Apresenta-se a técnica de simulação por Dinâmica Molecular (DM), focalizando também a Dinâmica de Langevin. A competição entre a interação entre partícula, na forma de repulsão eletrostática, e o confinamento externo, que é suposto parabólico e age somente em uma direção, gera uma estrutura de cadeias no sistema. Uma descrição do modelo, bem como a aproximação harmônica utilizada para o cálculo dos modos normais e o cálculo da energia por partícula das várias estruturas de cadeias são dadas no capítulo 3. A configuração do estado fundamental, as transições estruturais de fase e modos normais para o sistema binário de cadeias são examinadas no capítulo 4. Para baixas densidades as partículas cristalizam-se em uma única cadeia; com o aumento da densidade uma transição *zig – zag* ocorre e a única cadeia se parte em duas. Observa-se que esta transição estrutural é caracterizada por uma quebra espontânea de simetria. Com o aumento da densidade, o sistema passa para quatro cadeias (caso 1) (partículas não alinhadas na vertical), onde a transição de duas para quatro cadeias (caso 1) ocorre com uma transição *zig – zag*, em cada uma das cadeias, acompanhadas por um deslocamento ao longo da direção da cadeia. Então com um aumento da densidade conduzirá a uma nova estrutura de quatro cadeias (caso 2) (partículas alinhadas na vertical). As propriedades dinâmicas aqui consideradas resumem-se ao espectro de fônons, no qual o número de modos normais é igual ao dobro do número de partículas na célula unitária. As conclusões e perspectivas são apresentadas no capítulo 5.

Abstract

The aim of this work is to study the structural and dynamical properties of a classical binary system of charged particles confined in a two dimensional channel. Such a system is described in the literature as *quasi*-unidimensional, and its relevance is supported by the possibility of technological applications, shown recently in the scientific literature, and also the interest and understanding of properties in condensed matter physics. Although the theoretical and numerical character of the present work, several experimental systems can be described by the present model. The summary of the contents of this work is presented in each chapter. In chapter 1, a general overview is given. The concept of Wigner crystallization is introduced, and examples of experimental systems, which exhibit such an ordered phase under proper conditions are given. We discuss the physics of complex plasmas, colloidal suspensions and applications in biological systems. A description of the simulation method is given in chapter 2. Scale transformations are introduced in order to construct a general model, i.e. no longer depending on particular features of the system, but only on relevant parameters of a general model. The Molecular Dynamics simulation technique (MD) is presented, focusing on the Langevin Dynamics. The competition between the inter-particle interaction, in the form of the electrostatic repulsion, and the external confinement, which is assumed to be parabolic and act only in one direction, generates a chain-like structural pattern. A description of the model, the harmonic approach used in the analytical calculations of the normal modes spectrum, and the analytical calculation of the energy per particle of the different chain-configurations are given in chapter 3. The ground state configurations, the structural phase transitions and normal modes of the present chain-like binary system are presented in Chapter 4. In the low density regime particles crystallize in a single chain. When the density is increased a zig-zag transition occurs and the single chain splits into two chains. Such a transition is characterized by a spontaneous symmetry breaking. With the increase of the density the system changes to the four-chains configuration (case 1) (particles not aligned vertically), where the two \rightarrow four chains (case 1) transition occurs through a zig-zag transition accompanied by a shift along the chain direction. A further increase of the density will lead the system to a new ground state configuration with four chains (case 2) (particles aligned vertically). The dynamical properties are related to the phonon spectrum, in which the number of normal modes is two times the number particle in the unit cell. The conclusions and perspectives are presented in chapter 5.

Sumário

Lista de Figuras	p. x
1 Introdução	p. 1
1.1 Abordagem Geral	p. 1
1.2 Sistemas Experimentais	p. 3
1.2.1 Sistemas Coloidais	p. 3
1.2.2 Plasmas Complexos (Dusty Plasma)	p. 6
1.2.3 Sistemas Biológicos	p. 10
2 Método de Simulação	p. 14
2.1 Simulações por Dinâmica Molecular	p. 14
2.1.1 Introdução	p. 14
2.1.2 O Método de Dinâmica Molecular	p. 16
2.1.3 Algoritmos para a Integração das Equações de Newton	p. 19
2.1.3.1 O Algoritmo de Verlet	p. 19
2.1.3.2 O Algoritmo de Leap-frog	p. 20
2.1.3.3 O Algoritmo Predictor-Corrector	p. 21
2.1.4 Condições de Contorno Periódicas	p. 22
2.1.5 Dinâmica de Langevin	p. 23
2.1.6 Função Distribuição Radial	p. 26
3 Modelo Teórico	p. 28
3.1 Modelo do Sistema	p. 28

3.2	Modos Normais - Aproximação Harmônica	p. 30
3.3	Cálculo Analítico dos Modos Normais	p. 31
3.3.1	Configuração Linear com um tipo de Partícula ($\alpha = 1.0$)	p. 31
3.3.2	Sistema Binário - Configuração de uma Cadeia	p. 36
3.3.3	Sistema Binário - Configuração de duas Cadeias	p. 43
3.4	Energia por partícula em configuração de multicadeias	p. 45
4	Resultados e Discussões	p. 63
4.1	Introdução	p. 63
4.2	Propriedades Estruturais	p. 64
4.2.1	Configurações de Equilíbrio	p. 64
4.2.2	Transições Estruturais	p. 73
4.3	Propriedades Dinâmicas	p. 74
4.3.1	Modos Normais	p. 74
5	Conclusões	p. 81
	Apêndice A – Energia por Partícula das configurações metaestáveis	p. 83
A.1	Duas Cadeias	p. 83
A.2	Três Cadeias	p. 84
A.3	Quatro Cadeias	p. 85
A.4	Seis Cadeias	p. 85
A.5	Sete Cadeias	p. 89
A.6	Oito Cadeias	p. 90
	Referências	p. 92

Lista de Figuras

1	A figura mostra microesferas coloidais de polistireno presas em pequenas gotas de óleo solvente de tolueno. Da referência [20].	p. 2
2	(1) forças axiais para a geometria onde os feixes propagam em sentidos opostos. As forças de ambos os feixes (F1 e F2) são positivas. A força axial resultante ΔF é a diferença entre às duas forças. A inserção mostra como as partículas residem no poço potencial resultante; (2) dados experimentais para disposições de (a) dois, (b) três, e (c) sete esferas (cada uma $3\mu\text{m}$ de tamanho). O diagrama da direita explica como enchemos o poço potencial aproximadamente harmônico criado pelos dois feixes propagando em sentidos opostos. Da Referência [6].	p. 5
3	Trajetórias de partículas e função de correlação de pares para: fase sólida (a, b), fase líquida modulada (c, d) e fase líquida (e, f). Da Referência [7]. . . .	p. 6
4	Os resultados de simulação computacional para um líquido binário bidimensional de Yukawa. A cavidade e as esferas cinzentas representam as duas espécies de partículas. O campo externo é ao longo do eixo z, como indicado pela seta. (a) O fluido no estado homogêneo sem um campo externo. (b) Formação estruturada da calha induzida por um campo externo, diferenciando às duas espécies de partículas. Da Referência [28].	p. 7
5	Instalação experimental típica de uma experiência de plasma complexo. Da Referência [12].	p. 8
6	(a) Fotografia do eletrodo inferior em forma de canal e (b) a formação da cadeia 1D no canal. Da Referência [10, 14].	p. 9
7	(a) Configurações de uma cadeia para números diferentes de partículas e (b) a bifurcação da cadeia. Da Referência [14].	p. 10

8	As respresentações esquemáticas de F-actina não condensada e condensada. (A) Em baixas concentrações multivalentes de íon, dois filamentos de F-actina estão soltos. (B) Em elevadas concentrações multivalentes de íon, os íons formam coletivamente um cristal de Wigner e pacotes de filamentos de F-actina. Além disso, o cristal de Wigner forma um modo acoplado com distorções de torção de F-actina. Da Referência [15].	p. 11
9	(A) Diagrama esquemático do microcanal e da bobina magnética. (B) A estrutura de coluna formada por uma suspensão de partículas superparamagnéticas. Da Referência [16].	p. 12
10	Vista esquemática dos métodos por Monte Carlo e Dinâmica Molecular. . .	p. 16
11	Condições periódicas de contorno. Enquanto uma partícula se move para fora da caixa de simulação, uma partícula imagem move-se para dentro da caixa de simulação para substituí-la. Calculando as interações das partículas dentro de raio de corte, ambos real e imagem vizinha são incluídos.	p. 24
12	função distribuição radial.	p. 27
13	configuração linear com um tipo de partícula.	p. 31
14	Relação de dispersão.	p. 33
15	Ramos ótico e acústico da relação de dispersão de um sistema Q1D.	p. 36
16	Configuração de 1 cadeia. Observe que as partículas com cargas distintas se arrajam de forma alternada.	p. 36
17	Configuração de 2 cadeias. Observe que há uma quebra de simetria	p. 43
18	Configuração de 4 cadeias caso 1.	p. 48
19	Configuração de 4 cadeias caso 2.	p. 50
20	Configuração de 7 cadeias.	p. 53
21	Configuração de 8 cadeias.	p. 57
22	(A) Grãos de areia azul e vermelho misturados em um funil. (B) Os grãos caindo em um recipiente e segregando-se espontâneamente devido as interações eletrostáticas. Os grãos azul e vermelho tem cargas diferentes. Da referência [41]	p. 66

23	Configurações de cadeias de menor energia por partícula em função da densidade para $\kappa = 1.54$, $q_1 = 1.0$ e carga $q_2 = 2.0$	p. 67
24	A energia por partícula como função da densidade, obtida analiticamente, para o caso com $\kappa = 1.54$ e $\alpha = 2.0$. As correspondentes configurações, obtidas da simulação, de mínima energia também são mostradas.	p. 68
25	Configurações de duas cadeias obtidas em duas situações: (a)configuraç ao inicial aleatória e (b)configuração inicial de duas cadeias com partículas de mesma carga em cadeias distintas. Simulações obtidas com $\kappa = 1.54$ e $\alpha = 2.0$.	p. 69
26	diagrama de fase para $q_1 = 1.0$ e carga $q_2 = 2.0$	p. 70
27	Densidade em função do parâmetro de blindagem κ para $\alpha= 2.0$	p. 71
28	A posição lateral das cadeias no estado de cristal de Wigner em função da densidade linear para $\kappa = 1.54$. Resultado obtido analiticamente.	p. 72
29	A derivada da energia com relação a densidade para $\kappa = 1.54$. A transição de $1 \rightarrow 2$ cadeias é contínua (segunda ordem) o resto é primeira ordem.	p. 73
30	Mecanismo das transições estruturais de 1 para 2 cadeias e de 2 para 4 cadeias.	p. 75
31	As possíveis configurações consideradas para duas, três, quatro, seis, sete e oito cadeias. A cadeia “preta” representa as partículas de carga $q_1 = 1.0$ e a cadeia “vermelha” a carga $q_2 = 2.0$	p. 76
32	Relação de dispersão para densidades 0.2, 0.4, 0.6 e 0.75. Os ramos óticos e acústicos correspondem ao movimento na direção confinada e não confinada respectivamente. O comprimento de onda está em unidades de $\pi/2a$, onde a é o comprimento da célula unitária. O movimento das partículas para a estrutura uma cadeia corresponde as diferentes autofreqüências. LO, LA, TO, TA significa, respectivamente, longitudinal ótico, longitudinal acústico, transversal ótico e transversal acústico	p. 77
33	Esquema para densidade n_a^* e n_b^* ($n_a^* < n_b^*$). Observe que a força de repulsão eletrostática resultante em (a) é menor que em (b).	p. 78
34	Relação de dispersão para a transição de uma para duas cadeias.	p. 79
35	Velocidade de grupo em função do vetor de onda.	p. 80

1 *Introdução*

1.1 Abordagem Geral

Várias pesquisas teóricas e experimentais já foram dedicadas aos cristais clássicos de Wigner. A maioria das tentativas se concentraram nas propriedades de cristais de Wigner bidimensional e tridimensional finitos ou infinitos. O objetivo deste trabalho é estudar detalhadamente como propriedades estruturais e dinâmicas de uma clássica rede de Wigner (2D) infinita mudam pela redução da dimensionalidade, com a aplicação de um potencial de confinamento externo. Este potencial reduz o movimento no plano de uma direção, resultando em uma direção finita, devido ao confinamento externo; e infinita na outra com a formação de um canal. As diferentes características do sistema com respeito às duas direções, bem como os diferentes aspectos entre um sistema estritamente unidimensional (1D) e um sistema quasi-unidimensional (Q1D), são discutidos. As influências da interação entre partículas e o potencial de confinamento são examinadas. Esta dissertação é motivada por resultados experimentais em elétrons confinados na superfície de hélio líquido [1, 2, 3, 4, 5], sistemas coloidais [6, 7, 8], plasmas complexos (“dusty” plasma) [9, 10, 11, 12, 13, 14], sistemas biológicos[15, 16] e outros sistemas[17, 18].

O que é esperado ocorrer com partículas carregadas, interagindo através de um potencial Coulombiano, é a cristalização de Wigner, onde a energia potencial é muito maior que a energia cinética. A maneira como um fluido de partículas interagentes irá se solidificar dentro do que é conhecido como *cristal de Wigner* foi considerada primeiramente por Eugene Wigner em seu trabalho pioneiro em 1934 [19]. Wigner mostrou, teoricamente, que elétrons, podem cristalizar em uma forma ordenada quando atingem determinadas condições de temperatura e densidade. Os elétrons, num sólido de Wigner, formam um arranjo espacial periódico com repulsões Coulombianas mútuas e energia mínima. Um exemplo de cristais de Wigner é mostrado na Figura 1, onde microesferas coloidais de polistireno são pressas em pequenas gotas de óleo solvente de tolueno. Então aquece-se a mistura de forma que as gotas de solvente evaporem, aglomerando as partículas em

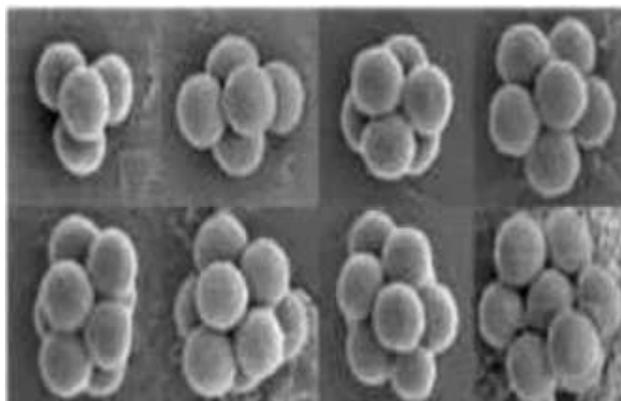


Figura 1: A figura mostra microesferas coloidais de polistireno presas em pequenas gotas de óleo solvente de tolueno. Da referência [20].

diminutos cachos. Finalmente, utilizando uma centrífuga, separa-se os cachos de acordo com o número de partículas.

Para um regime clássico, a importância da interação Coulombiana é determinada pelo parâmetro de acoplamento $\Gamma = \langle V \rangle / \langle K \rangle$, onde $\langle V \rangle = \langle q^2 / \epsilon a \rangle$ é a energia potencial média (onde q é a carga, ϵ é a constante dielétrica do meio e a é a distância média entre as partículas) e $\langle K \rangle = k_B T$ é a energia cinética média do sistema (depende do número de graus de liberdade), onde k_B é a constante de Boltzmann. De acordo com o parâmetro Γ , podemos ter diferentes regimes a ser distinguidos. Para $\Gamma < 1$, que ocorre em sistemas de elevada temperatura, o sistema se comporta quase como um gás ideal. Para $1 < \Gamma < 100$, os elétrons são correlacionados, e o sistema se comporta como um líquido. Para $\Gamma > 100$, que é um regime de baixa temperatura, a energia potencial Coulombiana é muito maior que a energia cinética, havendo uma forte correlação entre os elétrons, que se espera levar o sistema para um estado organizado.

Embora a original cristalização de Wigner (CW) seja relatada com elétrons, hoje em dia, físicos chamam de cristais de Wigner vários sistemas de partículas interagentes fortemente acopladas. Estes sistemas geralmente encontram-se nos estados líquido e gasoso, e sobre condições específicas de temperatura e densidade. Um exemplo de sistema de partículas acopladas foi encontrado em experimentos com elétrons confinados na superfície de Hélio líquido, onde os elétrons foram adicionalmente confinados por “caminhos” metálicos e exibiram ordenamento dinâmico na forma de filamentos [21]. A cristalização de Wigner estritamente unidimensional e no regime quântico foi estudada por Schultz [22]. Alguns exemplos significantes de cristais de Wigner serão ilustrados na próxima seção.

Em um sistema clássico de partículas carregadas, a formação de um cristal ocorrerá se a energia cinética média das partículas for suficientemente menor comparado à energia potencial média de interação. Tipicamente, a cristalização de Wigner de elétrons é observada em dois sistemas experimentais: elétrons acima da superfície do hélio líquido e elétrons em heteroestruturas de semicondutor, tipicamente $GaAs$ e $Al_xGa_{1-x}As$ [23].

Em 1971, quase quarenta anos depois do trabalho original de Wigner, Crandall e Williams [24] propuseram procurar tal rede de Wigner no sistema bidimensional de elétrons acima de uma superfície de hélio líquido. Aqui, as condições para a cristalização podem ser conseguidas facilmente por causa das características quase ideais do sistema, por exemplo a ausência de impurezas e imperfeições, e da baixa temperatura inerente. Após um prognóstico teórico da possibilidade da existência de uma rede de Wigner no hélio líquido, examinou-se por oito anos até que a cristalização de Wigner estivesse observada experimentalmente e relatada em 1979 por Grimes e por Adams [1].

Desde então, investigações experimentais fizeram progresso considerável, e novos sistemas apresentaram as características de um sólido de Wigner. Os modernos processos técnicos permitiram a criação artificial de tais redes de Wigner no laboratório. Partículas confinadas em plasma [25] e em suspensões coloidais [26] podem exibir a cristalização. Os plasmas complexos e os sistemas coloidais são cristais macroscópicos, com o tamanho de partícula que varia de micrômetro à fração de milímetro. Há diversas vantagens no uso de cristais macroscópicos para estudar as propriedades gerais de cristais de Wigner, tendo em vista que são relativamente fáceis de controlar e, sobretudo, que visualização e medidas em tempo real são possíveis.

O estudo de propriedades dinâmicas em sistemas binários é também muito importante, pois, nestes sistemas, a resposta a excitações externas se dá na forma de modos normais de vibração, que nem sempre é uma oscilação coletiva, em fase e na mesma direção, como no caso das ondas. O estudo das ondas e dos modos normais de vibração é importante, desde que possa revelar o mecanismo de interação entre as partículas.

1.2 Sistemas Experimentais

1.2.1 Sistemas Coloidais

O campo dos colóides tem uma longa história e abraça vários assuntos científicos. As partículas coloidais são importantes em uma larga escala de aplicações tecnológicas e

em processo de material. Os colóides são pequenas partículas dispersadas em um líquido que podem ser encontradas nos estados: gasoso, líquido ou sólido. Nesta dissertação se está interessado em partículas coloidais sólidas de diferentes materiais suspensas em uma variedade de solventes. O tamanho típico das partículas coloidais varia de nanômetros a micrômetros. Os primeiros colóides estudados eram gelatinas e colas, e foi assim que Graham, em seu estudo, usou a palavra grega “kolla”, significando a colagem, como raiz para seu termo recentemente inventado. O campo dos colóides está atraindo um interesse crescente, e novas técnicas experimentais permitem a medida e a compreensão melhor da estrutura, das propriedades, e do comportamento das suspensões coloidais. As propriedades reológicas (referente à teoria dos fluidos e fluxo de materiais) foram tradicionalmente do interesse em suas aplicações tecnológicas, porque os colóides podem ser produzidos de uma maneira controlada. Os colóides representam um sistema modelo clássico muito interessante por ser convenientemente acessível experimentalmente. A seguir, serão discutidas algumas experiências.

A primeira experiência, que será discutida, foi realizada por Tatarkova[6], que criou com sucesso uma cadeia de partículas coloidais microscópicas Q1D. Nesta experiência, um laser de “Ti-sapphire” de onda contínua fornece luz que serve de confinamento externo. O feixe foi expandido e dividido em duas componentes iguais que se propagam em direções opostas que confinam, em uma célula de vidro retangular, microesferas coloidais de diâmetro entre 2.3 e 3 μm . As partículas foram diretamente observadas utilizando-se um microscópio. Os dois feixes de laser criam um poço de potencial, que confina o movimento dos colóides em uma direção. Para os feixes colineares com os picos ligeiramente deslocados (ao longo da linha central ótica), resultam em potenciais de confinamento óticos parabólicos com uma única posição de menor equilíbrio entre os picos (ver Figura 2). A separação dos picos dos feixes nesta geometria permite que esferas sejam confinadas no poço de potencial entre eles. A experiência fornece a possibilidade de investigar as propriedades do sistema em forma de cadeia, configurações de baixas energias, estabilidade e os modos normais.

A segunda experiência interessante em que os colóides formam cristais em forma de cadeias é apresentada na referência [7]. Aqui, um potencial periódico foi sobreposto a um sistema quasi unidimensional Q1D por interferência entre dois feixes linearmente polarizados, obtidas de um laser $Nd : YVO_4$. Esta interferência age como um potencial de confinamento externo para as partículas com amplitude V_0 escalada linearmente com a potência do laser. Com o crescimento de V_0 do substrato, as partículas tornam-se mais localizadas ao longo das franjas de interferência. Devido à interação repulsiva entre as

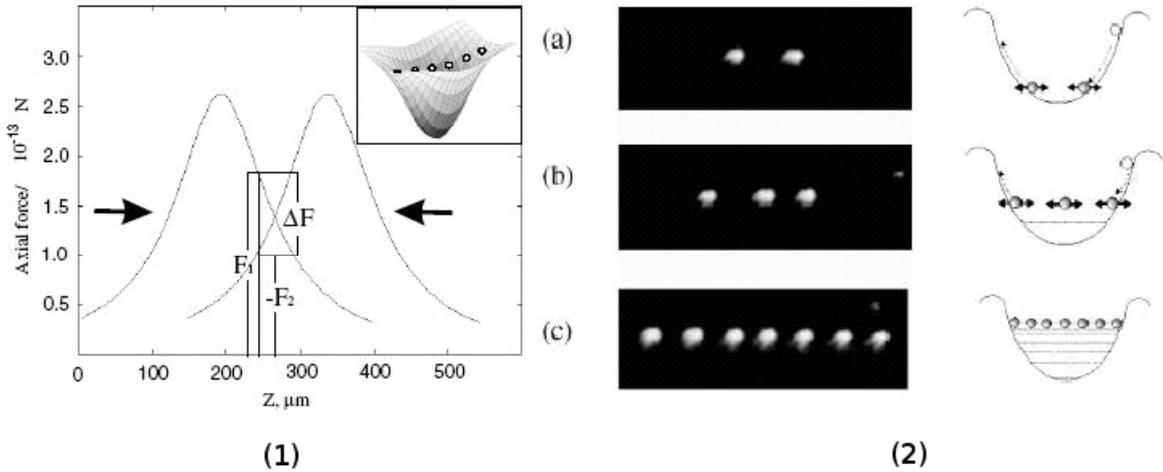


Figura 2: (1) forças axiais para a geometria onde os feixes propagam em sentidos opostos. As forças de ambos os feixes (F_1 e F_2) são positivas. A força axial resultante ΔF é a diferença entre às duas forças. A inserção mostra como as partículas residem no poço potencial resultante; (2) dados experimentais para disposições de (a) dois, (b) três, e (c) sete esferas (cada uma $3\mu\text{m}$ de tamanho). O diagrama da direita explica como enchemos o poço potencial aproximadamente harmônico criado pelos dois feixes propagando em sentidos opostos. Da Referência [6].

partículas, o sistema primeiramente responde, em elevado V_0 , com a formação de um líquido modulado [27] e depois com a formação de uma fase cristalina, como mostrado na Figura 3.

Uma terceira experiência consiste de suspensões coloidais carregadas de macroíons mesoscópicos e íons microscópicos com cargas opostas, onde um campo elétrico externo de corrente contínua (CC) ou alternada (CA) induz diferentes efeitos acoplando todas as partículas carregadas[28, 29]. Esses efeitos qualitativos induzidos por campos elétricos aparecem numa mistura binária de colóides que possuem cargas diferentes. Um campo elétrico de CA acelera o movimento relativo das duas espécies de partículas. Com aplicação do campo elétrico, as partículas ficam ordenadas na direção do campo conduzindo a formação de uma calha [30]. Os resultados de simulação computacional de uma mistura binária bidimensional exposta a um campo externo de agitação são mostrados na Figura 4. Finalmente, os colóides são direcionados sobre um substrato periódico fornecendo um modelo de sistema útil para estudar fenômenos de agregação, desagregação e atrito.

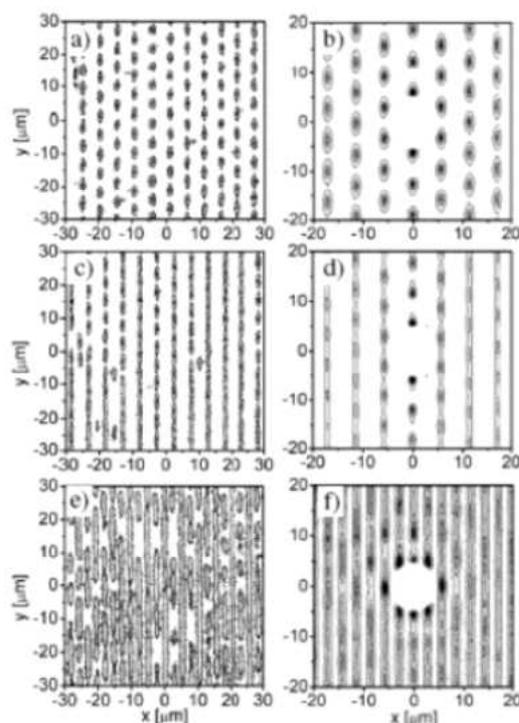


Figura 3: Trajetórias de partículas e função de correlação de pares para: fase sólida (a, b), fase líquida modulada (c, d) e fase líquida (e, f). Da Referência [7].

1.2.2 Plasmas Complexos (Dusty Plasma)

Desde 1994, o campo de pesquisa de plasmas complexos tem tido um crescimento contínuo. Os plasmas complexos consistem de partículas de “poeira” de tamanho micrômetro imersas num plasma gasoso. As partículas de “poeira” adquirem tipicamente uma carga negativa de milhares de cargas elementares, assim elas interagem uma com as outras através de sua força repulsiva.

O estado de plasma, consistindo de um gás ionizado de elétrons e íons, é geralmente referido como o quarto estado da matéria. Além de sólido (cristalino), líquido e gasoso, é também o estado mais desordenado. A formação de cristais de Wigner em plasmas complexos atraiu interesse e agora é um assunto de intensa pesquisa no contexto da Física e Química dos plasmas, gases ionizados, Física espacial, astrofísica e ciência de materiais. Este estado da matéria se encontra em todos os lugares no espaço, por exemplo, no meio interplanetário. Por outro lado, o crescimento, o transporte, e a deposição de nanopartículas é o objetivo central de muitas técnicas de deposição de plasma, por exemplo na produção das pilhas solares amorfas [9].

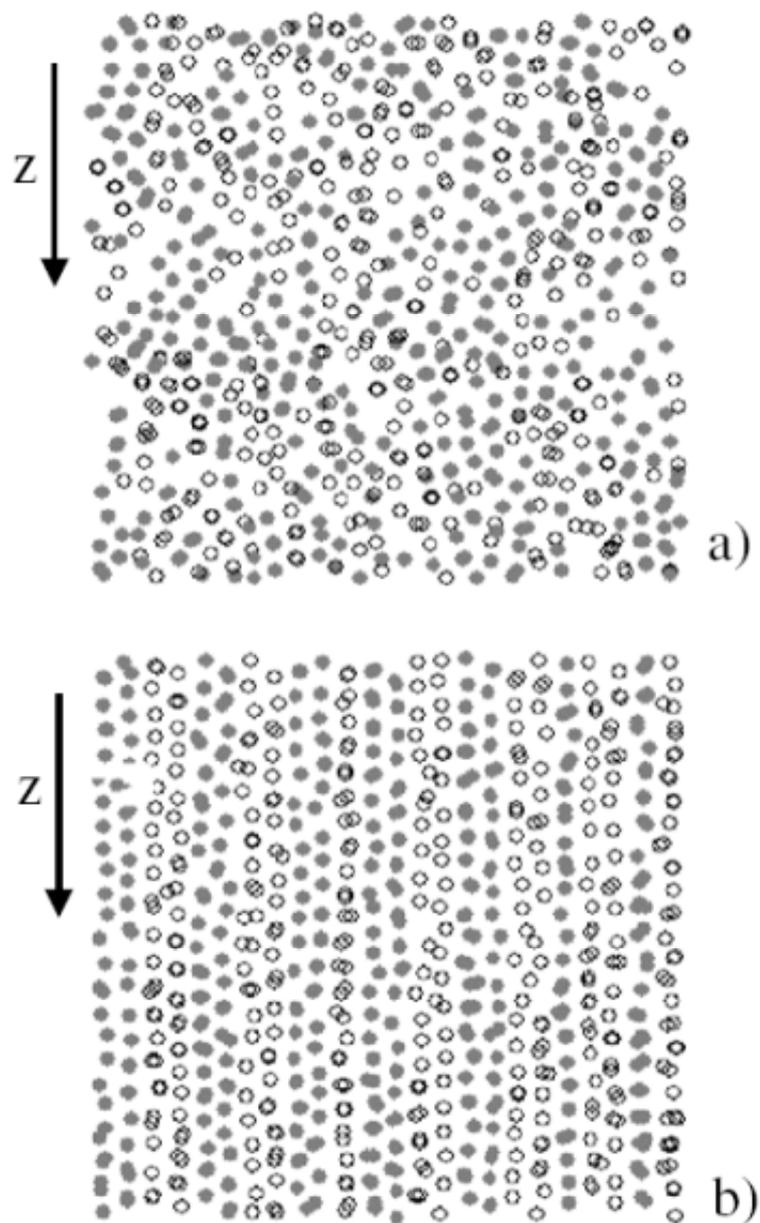


Figura 4: Os resultados de simulação computacional para um líquido binário bidimensional de Yukawa. A cavidade e as esferas cinzentas representam as duas espécies de partículas. O campo externo é ao longo do eixo z , como indicado pela seta. (a) O fluido no estado homogêneo sem um campo externo. (b) Formação estruturada da calha induzida por um campo externo, diferenciando às duas espécies de partículas. Da Referência [28].

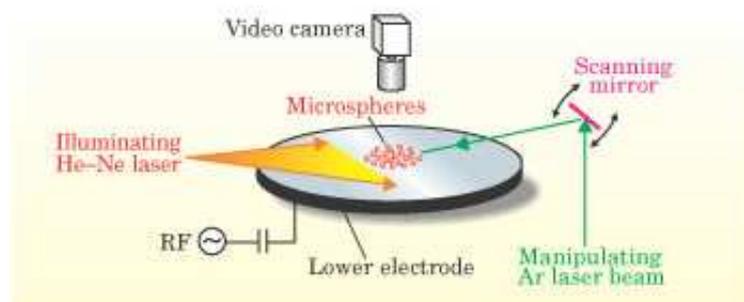


Figura 5: Instalação experimental típica de uma experiência de plasma complexo. Da Referência [12].

Um plasma complexo é um sistema de uns quatro componentes, isto é, elétrons, íons, átomos neutros e partículas de poeira com cargas elevadas que são responsáveis por propriedades incomuns. Serão descritas algumas experiências em que cristais de plasma 1D ou Q1D foram realizados e suas propriedades foram estudadas.

As características de uma cadeia unidimensional finita são descritas na referência [10]. A possibilidade de obter um arranjo Q1D em um cristal de plasma está relacionada à realização de um potencial de confinamento Q1D. Isto é executado essencialmente de duas maneiras na experiência: (i) pondo uma barreira retangular estreita sobre o eletrodo inferior, que permite que as partículas se movam principalmente em uma direção [13], (ii) formando um canal no eletrodo inferior ao longo de uma direção onde as partículas se acomodam [10, 11]. Através do uso de um feixe de laser, é possível investigar a resposta de um cristal de plasma a uma força externa direcionada. Um outro experimento interessante é realizado focalizando-se a luz de um laser em uma única partícula, sendo até possível excitar seu movimento e investigar como esse afeta o sistema inteiro [31]. A organização experimental de uma experiência de plasma é ilustrada na Figura 5. Para isso serão dados alguns detalhes sobre as experiências da referência [10, 14], que são bem descritas pelos modelos teóricos discutidos nos capítulos posteriores dessa dissertação. Nestas experiências, as configurações de equilíbrio de uma cadeia linear formada por um pequeno número de partículas foram determinadas e os modos normais estudados. O plasma foi produzido a partir de uma descarga capacitivamente acoplada de radio-frequência com gás de Xenônio de baixa pressão. Um canal é formado acima do eletrodo inferior. As partículas, então, são introduzidas e confinadas externamente por campos elétricos no canal do eletrodo inferior. O canal é ilustrado na Figura 6(a). Isto produziu em volta um arranjo de partículas em forma de cadeia *quasi*-unidimensional. O canal tem uma forma

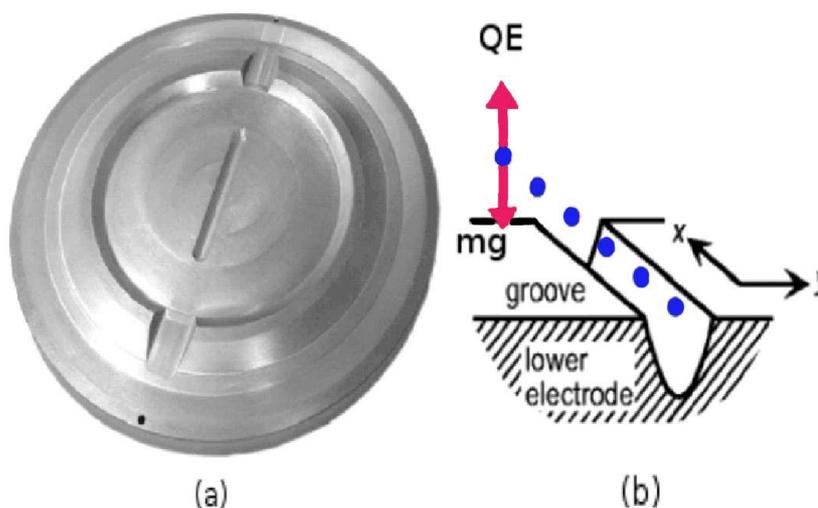


Figura 6: (a) Fotografia do eletrodo inferior em forma de canal e (b) a formação da cadeia 1D no canal. Da Referência [10, 14].

parabólica com um comprimento de 80 mm e de uma profundidade de 2 mm (ver Figura 6(b)). O confinamento na direção vertical era forte o bastante para impedir qualquer desvio vertical da cadeia. As partículas foram iluminadas com um laser e vistas com uma câmera de vídeo que permitisse a medida das posições e das velocidades das partículas em tempo real.

Encontrou-se que introduzindo de 10 até 28 partículas, a configuração de equilíbrio é uma cadeia 1D. Quando este número é aumentado, a estrutura submete-se a uma transição estrutural com a bifurcação da cadeia, produzindo, conseqüentemente, um sistema Q1D (veja a Figura 7). O afastamento entre as partículas, mostrado na Figura 7 não é uniforme: é 15% menor no centro do que na extremidade da cadeia, por causa dos efeitos intrínsecos de borda. Aumentando o número de partículas, espera-se que um número maior de cadeias seja formado. Isto não foi possível experimentalmente devido a dificuldade de estabilizar mais de duas cadeias no canal. Para superar estas dificuldades e obter um sistema de multi-cadeia, os mesmos autores propuseram escavar mais de um canal no eletrodo inferior.

Os plasmas complexos fornecem um sistema adicional para o estudo da dinâmica cristalina e líquida e processos de *melting*.



Figura 7: (a) Configurações de uma cadeia para números diferentes de partículas e (b) a bifurcação da cadeia. Da Referência [14].

1.2.3 Sistemas Biológicos

Se o século XX foi o "século da física", com a descoberta e desenvolvimento de dois blocos de estruturas do conhecimento humano, isto é, a teoria quântica e da relatividade, o século 21 é a "idade da biologia", como reivindicam muitos observadores. O uso da física em pesquisa de biologia é crescente. Biólogos estão trabalhando em áreas de estudo onde eles precisam de ferramentas que são tradicionalmente relacionadas à Física. Alguns exemplos são: laser para sondar metabolismo de células, dinâmica molecular para analisar moléculas orgânicas complexas, como o DNA. Aqui, sem a pretensão de uma avaliação detalhada, vamos descrever alguns sistemas bioquímicos nos quais estruturas cristalinas de Wigner Q1D estão presentes e determinam fenômenos interessantes.

Na experiência detalhada na referência [15] foi encontrada evidência para a formação de um cristal de Wigner Q1D de íons opostos que gera atração entre duas hastes de actina filamentosa. Usando difração de raio-X síncroton foi possível observar as hastes de actina e o arranjo de íons. Foi encontrado que aumentando a concentração de íons, eles sofrem uma transição de fase à uma fase ordenada cristalina de Wigner, formando um "zíper" eletrostático que firma as hastes de actina, como ilustrado na Figura 8. Surpreendentemente, os íons não formam uma rede que segue a simetria helicoidal de actina simplesmente; mais propriamente, eles são modulados em ondulações "congeladas" paralelos aos filamentos de actina, assemelhando a ondas unidimensionais de densidade de carga.

Um outro exemplo de sistema biológico é aquele composto por matrizes magnéticas

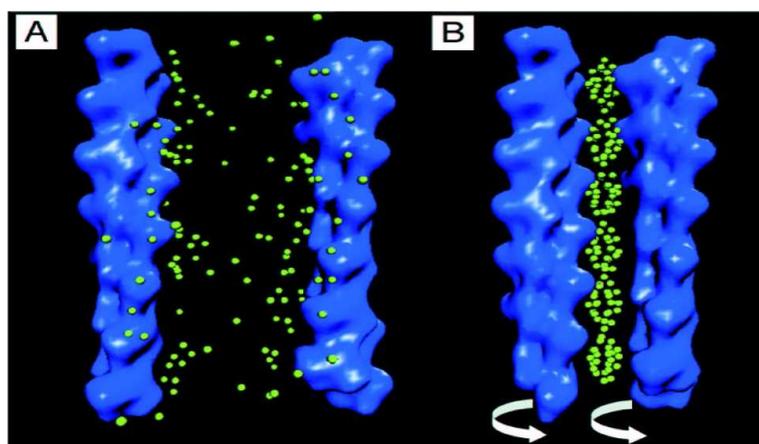


Figura 8: As representações esquemáticas de F-actina não condensada e condensada. (A) Em baixas concentrações multivalentes de íon, dois filamentos de F-actina estão soltos. (B) Em elevadas concentrações multivalentes de íon, os íons formam coletivamente um cristal de Wigner e pacotes de filamentos de F-actina. Além disso, o cristal de Wigner forma um modo acoplado com distorções de torção de F-actina. Da Referência [15].

montadas por microplaquetas da separação do DNA apresentada na referência [16]. Neste sistema partículas superparamagnéticas são suspensas por um campo magnético uniforme e homogêneo e confinadas em uma fina abertura perpendicular ao campo, onde essas partículas se organizam em uma disposição fixa *quasi*-regular de colunas (veja a Figura 9).

Os sistemas apresentados são classificados como sistemas mesoscópicos, ou seja, sistemas que têm uma escala estrutural de comprimento entre micrômetro e nanômetro. A vantagem é que esses sistemas permitem o uso de vídeo-microscopia, podendo visualizar as trajetórias das partículas e obter as propriedades estruturais e dinâmicas em tempo real.

O sistema estudado nessa dissertação pode servir de modelo para os sistemas que foram apresentados como, por exemplo, um plasma complexo. Os plasmas complexos têm recebido grande atenção nos últimos anos devido a sua ampla aplicação tecnológica e pela investigação de propriedades fundamentais em sistemas fortemente carregados. Uma das vantagens observadas nesse sistema é que os processos dinâmicos são fracamente amortecidos e as escalas espacial e temporal típicas envolvidas são perfeitas para o uso de vídeo-microscopia [14]. Assim sendo, investigações envolvendo, por exemplo, o tipo de interações entre partículas são convenientes pois podem ser diretamente comparadas com simulações numéricas e/ou cálculos analíticos. O sistema de plasma complexo pode ser descrito por um modelo *quasi*-unidimensional no qual um número finito de partículas

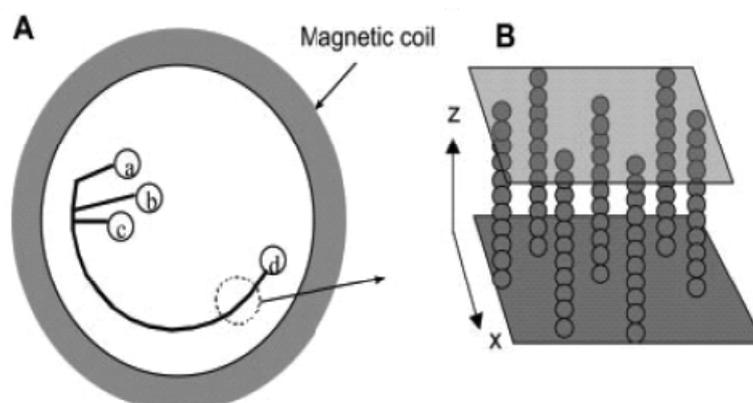


Figura 9: (A) Diagrama esquemático do microcanal e da bobina magnética. (B) A estrutura de coluna formada por uma suspensão de partículas superparamagnéticas. Da Referência [16].

são representadas por cargas pontuais interagindo entre si através de um potencial tipo Yukawa e confinadas por um potencial parabólico em uma direção que forma um canal.

Nesta dissertação estou principalmente interessado nas propriedades estruturais e dinâmicas do sistema bidimensional de partículas interagindo fortemente, que exibem a cristalização de Wigner e que têm uma dimensão linear que seja muito maior do que outra, assim chamados de sistemas *quasi*-unidimensionais (*Q1D*). Serão analisadas algumas propriedades estruturais e dinâmicas de um sistema mais simples que aqueles comentados anteriormente. Trata-se de conjunto contendo partículas, que possuem mesma massa e diferentes cargas. Do ponto de vista numérico, o sistema será estudado através de simulações computacionais, utilizando-se a técnica de Dinâmica Molecular (DM).

No Capítulo 2, será descrito o método de simulação que é utilizado para obter as propriedades relevantes do sistema estudado. Será introduzida a técnica de simulação de Dinâmica Molecular que, conforme comentado, foi utilizada para investigar o sistema descrito nesta dissertação.

No Capítulo 3, estará exposto o modelo teórico, cálculos analíticos da energia por partículas das configurações de menor energia e da aproximação harmônica no estudo das propriedades estruturais e dinâmicas.

No Capítulo 4, serão mostrados os resultados e discussões para um sistema com partículas de cargas diferentes. A influência da razão entre as cargas (α) de um sistema binário no perfil de densidade será explorado e um diagrama de fase será construído. Inicialmente será observada a configuração que o sistema pode atingir quando a energia atinge um valor mínimo; em seguida, a classificação das transições estruturais de fase do

sistema a partir do estudo da energia por partícula e sua derivada; e por fim, o estudo dos modos normais de um sistema clássico Q1D de partículas carregadas que interagem através de um potencial tipo Yukawa.

No Capítulo 5, serão apresentadas as conclusões e comentários finais do trabalho, bem como, as perspectivas para pesquisas futuras.

2 Método de Simulação

2.1 Simulações por Dinâmica Molecular

2.1.1 Introdução

A simulação computacional foi desenvolvida com o rápido crescimento e modernização do computador, seguindo sua primeira atuação em grande escala durante o projeto Manhattan, na segunda guerra mundial, para modelar o processo de detonação nuclear. Uma simulação de 12 esferas duras, usando um algoritmo de Monte Carlo. A simulação computacional é usada freqüentemente como um auxílio a, ou como substituição para, modelos de sistemas. Há muitos tipos diferentes de simulação computacional; a característica comum é a tentativa de gerar uma “amostra” com artifícios representativos para um modelo em que uma especificação completa de todos os estados possíveis do modelo seria impedida ou impossível. Os modelos computacionais foram usados inicialmente como um suplemento para outros argumentos, mas seu uso tornou-se mais tarde difundido. Assim, o método permite calcular médias de quantidades físicas uma vez que se estabelece uma estatística bastante eficiente.

Os modelos computacionais podem ser classificados de acordo com diversos critérios: estocástico ou determinístico, estado estacionário ou dinâmico, contínuo ou discreto e local ou distribuído. As simulações computacionais são usadas em uma grande variedade de contextos práticos, como por exemplo a análise da dispersão do poluente do ar usando modelagem de dispersão atmosférica; o projeto de sistemas complexos, tal como ciência da navegação aérea e também os sistemas logísticos; o projeto de barreiras de ruído e outros. Um outro aspecto importante da simulação computacional é a reproducibilidade dos resultados, significando que um modelo de simulação não deve dar uma resposta diferente para cada execução. Embora isto possa parecer óbvio, este é um ponto especial da atenção nas simulações estocásticas, onde há dificuldade em se gerar computacionalmente números aleatórios.

Os primeiros estudos acerca da matéria condensada através de simulações computacionais foram iniciados por Metropolis *et al* [32], que usaram uma primeira versão do atualmente conhecido método de Monte Carlo. Um outro método conceitualmente diferente, denominado Dinâmica Molecular (DM), consiste em determinar explicitamente as trajetórias de pontos representativos do espaço de fase através da solução numérica das equações do movimento. As primeiras simulações de DM foram realizadas por Alder e Wainwright [33]. Eles mostraram que a distribuição de velocidades de um sistema de 100 esferas impenetráveis convergia rapidamente ao equilíbrio. A primeira aplicação do método de DM ao estudo de materiais foi feita por Gibson *et al* [34] através da investigação do processo de dano em materiais por radiação, usando um potencial repulsivo de curto alcance e um potencial responsável pela coesão do cristal. Em seguida, Rahman [39] foi o primeiro a investigar sistemas descritos por potenciais contínuos simulando o argônio líquido. Neste capítulo serão discutidas algumas técnicas utilizadas em simulações de Dinâmica Molecular (DM).

Simulações computacionais podem fornecer informações sobre situações nas quais os resultados analíticos são difíceis de serem obtidos e também para caso em que os dados experimentais são carentes. As propriedades calculadas nas simulações, obtidas a partir de um dado modelo teórico, podem ser comparadas com os resultados experimentais, quando disponíveis, a fim de confirmar o modelo. Caso haja desacordo, deve-se rever o modelo ou buscar novas aproximações. Dessa forma, essas simulações são de grande interesse tanto no campo teórico quanto no experimental.

Novamente, o grande desenvolvimento tecnológico na área de computação nas últimas décadas permitiu que problemas físicos mais complexos sejam tratados. Além disso, as simulações podem ser realizadas em situações físicas extremas (como alta pressão e/ou temperatura); condições, muitas vezes, difíceis de serem obtidas experimentalmente. Uma área que claramente se beneficia desse desenvolvimento é o estudo de sistemas físicos à temperatura finita (diferente do zero absoluto). Comumente as técnicas empregadas nessas simulações são os métodos de Monte Carlo (MC) e de Dinâmica Molecular (DM), sendo o primeiro, estocástico e o segundo, determinístico (Figura 10). Nesta dissertação, os resultados numéricos foram obtidos através de métodos de DM.

Foram realizadas simulações computacionais - DM com o objetivo de compreender as propriedades estruturais e dinâmicas de um conjunto de partículas num plano, onde uma das direções é confinada e a outra é livre, formando assim um canal. Este modelo serve como um complemento às experiências convencionais, permitindo-nos explorar proprie-

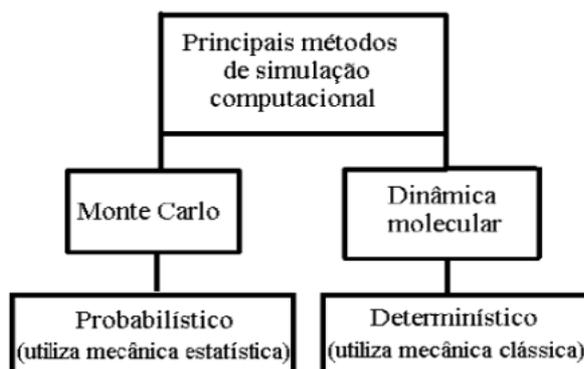


Figura 10: Vista esquemática dos métodos por Monte Carlo e Dinâmica Molecular.

dades ainda não abordadas ou estudadas em tal sistema. O modelo considerado neste trabalho será mostrado em detalhes no capítulo 4.

2.1.2 O Método de Dinâmica Molecular

A base teórica para DM engloba vários dos importantes resultados produzidos por grandes nomes da mecânica analítica - Euler, Hamilton, Lagrange, Newton. Suas contribuições agora podem ser encontradas em textos introdutórios de mecânica. Alguns desses resultados contêm observações fundamentais sobre o funcionamento aparente da natureza; outros, são reformulações elegantes que geram além do desenvolvimento teórico [42].

O objetivo básico da técnica de DM, assim como de Monte Carlo, é observar a evolução do sistema dado através da determinação do movimento individual das partículas constituintes. Devido às interações entre partículas, o sistema é capaz de manter tanto o equilíbrio mecânico quanto térmico, e no caso de perturbações externas, o sistema pode atingir uma nova configuração de equilíbrio. A diferença essencial entre DM e MC está na natureza da evolução do sistema. Em DM, calculamos a trajetória de fase do sistema que obedece à dinâmica de Newton-Hamilton, enquanto que em MC o sistema evolui de acordo com uma dinâmica estocástica, mesmo que a energia do sistema seja especificada pela mesma Hamiltoniana. A partir de uma configuração inicial $[\vec{r}_i(t_0), \vec{v}_i(t_0)]$, $i = 1, \dots, N$, para um dado instante t_0 ($6N$ condições iniciais - $3N$ posições \vec{r} e $3N$ momenta \vec{p}), as soluções das equações clássicas do movimento das N partículas interagindo através de potencial conhecido, tornam possível conhecer todas as configurações sucessivas $[\vec{r}_i(t_j), \vec{v}_i(t_j)]$, $t_j = j\Delta t$, com $j = 1, \dots, N$ para uma seqüência de instantes posteriores t_j . Se a Hamiltoniana do sistema for invariante por translação e rotação e for explicitamente

independente do tempo, então as correspondentes componentes dos momentos linear e angular, bem como a energia total do sistema, são conservadas. Esta lei de conservação de energia se aplica independentemente da existência ou não de um campo externo. A condição essencial é que a força que atua no sistema não dependa explicitamente do tempo ou da velocidade. O procedimento tradicional na resolução das equações de Newton consiste em discretizar as equações diferenciais acopladas, ou seja, transformá-las em diferenças finitas. Partindo do pressuposto de que o potencial de interação, e portanto as forças entre partículas, são funções contínuas e diferenciáveis, dadas as condições iniciais em um instante t_0 , a posição, a velocidade e qualquer outra variável dinâmica, pode ser obtida em um instante de tempo posterior $t + \Delta t$ com a precisão adequada. A escolha de Δt é fundamental: não deve ser tão pequeno que o sistema demore muito tempo para evoluir, mas também não tão grande de modo que as constantes de movimento não se mantenham invariantes. Portanto DM é uma técnica determinística, no sentido que dado um conjunto inicial das posições e das velocidades, a evolução temporal subsequente está, em princípio, completamente determinada. Existe uma variedade imensa de algoritmos para a solução das equações de movimento, todos baseados em expansões do tipo da série de Taylor. Os mais empregados são os de Beeman, Runge-Kutta, Verlet, Gear (predictor-corrector). O compromisso entre a precisão e o armazenamento de dados na memória do computador, na maioria das vezes, é determinante na escolha do algoritmo. Se o sistema a ser simulado for infinito torna-se necessário o uso de condições de contorno periódicas. Um dos passos mais importantes, e que consome mais tempo computacional, é o cálculo das forças de interação entre as partículas. O leitor interessado pode consultar o livro de Allen e Tildesley [43] para se familiarizar com procedimentos úteis (truques) na simulação.

Uma vez conhecidas as trajetórias das partículas no espaço de fase, o próximo passo consiste em obter as propriedades macroscópicas do sistema. Para isto, baseamo-nos na hipótese ergódica. Ou seja, a média de uma grandeza $f(r^N, p^N)$ sobre um ensemble estatístico determinado pela função densidade $\rho(r^N, p^N)$

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(r^N, p^N) \rho(r^N, p^N) d^3 r^N d^3 p^N}{\int \rho(r^N, p^N) d^3 r^N d^3 p^N}$$

é equivalente à média temporal

$$\langle f \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau f(t) dt \quad (2.1)$$

Dado que, com a solução das equações do movimento, podemos realizar com facilidade

médias temporais e as grandezas macroscópicas podem assim ser calculadas. A técnica de DM fornece um conjunto de configurações distribuídas de acordo com alguma função de distribuição estatística ou um ensemble estatístico, dependendo das equações específicas de movimento que descrevem o sistema. Conseqüentemente, as medidas de uma quantidade física G por simulações de DM são obtidas simplesmente como uma média aritmética dos vários valores instantâneos suposto por essa quantidade durante a simulação:

$$\langle G \rangle = \frac{1}{\tau_{obs}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{obs}} G_t[\vec{r}(t_0 + \tau\Delta t), \vec{p}(t_0 + \tau\Delta t)]$$

onde t_0 é o instante inicial e τ_{obs} é o número total de “observações”. No limite de tempo muito longo da simulação, para sistemas em equilíbrio, poder-se-ia esperar da hipótese ergótica que o espaço de fase seja assumido inteiramente, e que o processo do cálculo de valores médios forneça resultados “corretos”. Deste modo, podemos determinar, a temperaturas finitas, a estrutura microscópica do sistema bem como as propriedades termodinâmicas. Com relação à estrutura, podemos obter, por exemplo, a distância entre primeiros vizinhos. Quanto à dinâmica, podemos determinar o coeficiente de difusão, o espectro de estados vibracionais, o fator de estrutura dinâmico. Com respeito à termodinâmica, a capacidade térmica, a energia livre, a entropia e pressão, entre outras grandezas, podem ser explicitamente calculadas.

DM é uma ferramenta muito útil e hoje em dia é indispensável para estudar as propriedades de sistemas nos estados líquido e gasoso, defeitos em cristais, superfícies e outros. Em geral, uma simulação de DM integra as equações diferenciais:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \dots, \frac{d\vec{r}_1}{dt}, \dots, \frac{d\vec{r}_N}{dt})$$

para cada partícula i do sistema temos m_i sendo a sua massa e \vec{F}_i é a força que atua em cada partícula. Quando as forças forem independentes da velocidade e quando puderem ser obtidas como gradiente de um potencial:

$$\vec{F}_i = -\nabla V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$$

a energia mecânica é conservada ou, expressado de forma diferente, o sistema de N partículas evolui no ensemble microcanônico. Em alguns casos, algumas forças são derivadas de um potencial e outros efeitos adicionais são incluídos. Portanto, a escolha do potencial é um ponto chave em cada simulação de DM. Junto com a estratégia da integração temporal, eles serão o coração de técnicas de DM. O desenvolvimento de potenciais

exatos representa uma linha importante da pesquisa.

2.1.3 Algoritmos para a Integração das Equações de Newton

Os algoritmos de integração temporal das equações de movimento podem ser divididos em duas classes principais: Verlet e predictor-corrector. As características básicas de cada um deles serão apresentadas nessa seção. A primeira classe (Verlet) inclui esquemas simples e largamente usados em DM. Nesta forma simples, os métodos darão coordenadas que são exatas para terceira ordem em Δt .

2.1.3.1 O Algoritmo de Verlet

Na Dinâmica Molecular, um algoritmo geralmente usado da integração temporal é o algoritmo de Verlet. A idéia básica é escrever duas expansões da série de Taylor de terceira ordem para as posições $\vec{r}(t)$, uma progressiva e uma retrógrada no tempo, e somá-las a fim de cancelar os termos ímpares, ou seja:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \frac{d\vec{r}(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2\vec{r}}{dt^2}\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3) + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.2)$$

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \frac{d\vec{r}(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2\vec{r}}{dt^2}\Delta t^2 - \mathcal{O}(\Delta t^3) + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.3)$$

onde $\frac{d\vec{r}(t)}{dt}$, $\frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2}$, $\mathcal{O}(\Delta t^3)$ são, respectivamente, a velocidade, a aceleração e a derivada terceira da posição com relação ao tempo. Adicionando-se as últimas duas expressões, tem-se que:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2}\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.4)$$

que fornece a forma básica do algoritmo. A estratégia é calcular as posições, subseqüentemente às forças e repetir o procedimento. A utilização de $\vec{r}(t - \Delta t)$ no cálculo das posições no instante $(t + \Delta t)$ torna o método reversível temporalmente. Observa-se que a velocidade não aparece explicitamente na fórmula acima de modo que não se pode calcular a energia cinética e temperatura do sistema diretamente, o que representa um ponto fraco do algoritmo. Para superar estas dificuldades, o algoritmo pode ser melhorado. A variante mais comum do algoritmo básico é o “esquema da velocidade de Verlet” que tem a seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\vec{r}(t + \Delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2, \\
\vec{v}(t + \Delta t/2) &= \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t, \\
\vec{a}(t + \Delta t) &= -\frac{1}{m}\nabla V(\vec{r}(t + \Delta t)), \\
\vec{v}(t + \Delta t) &= \vec{v}(t + \Delta t/2) + \frac{1}{2}\vec{a}(t + \Delta t)\Delta t
\end{aligned}$$

Um dos principais problemas do algoritmo é a utilização das posições em $(t - \Delta t)$ na equação (2.4) dificulta o cálculo em $t = 0$, sendo necessário utilizar o artifício de se truncar a equação (2.3) a partir do termo de primeira ordem, obtendo $\vec{r}(0 - \Delta t) = \vec{r}(0) - \frac{d\vec{r}(0)}{dt}\Delta t$.

2.1.3.2 O Algoritmo de Leap-frog

O algoritmo “Leap-frog” (altamente intuitivo) é simples de se deduzir. No algoritmo “Leap-frog”, as velocidades são calculadas primeiramente no instante $(t + \Delta t/2)$, e então usadas para calcular as posições no tempo $(t + \Delta t)$. Este método recebe esse nome porque as posições e as velocidades são calculadas em uma seqüência alternada: as velocidades alternam sobre as posições, a seguir as posições alternam sobre as velocidades. Reescrevendo a equação (2.2) e desprezando os termos de ordem 3 e 4, tem-se:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \frac{d\vec{r}(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2}\Delta t^2 \quad (2.5)$$

Ajustando a equação (2.5), tem-se:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \underbrace{\left[\frac{d\vec{r}(t)}{dt} + \frac{1}{2}\frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2}\Delta t \right]}_{\frac{d\vec{r}(t+\Delta t/2)}{dt}} \quad (2.6)$$

Portanto:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \frac{d\vec{r}(t + \Delta t/2)}{dt}\Delta t$$

Para saber a relação da velocidade, considera-se a relação dada na equação (2.4) (expansão de Taylor):

$$\begin{aligned}\frac{d\vec{r}(t + \Delta t/2)}{dt} &= \frac{d\vec{r}(t)}{dt} + \frac{1}{2} \frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2} \Delta t, \\ \frac{d\vec{r}(t - \Delta t/2)}{dt} &= \frac{d\vec{r}(t)}{dt} - \frac{1}{2} \frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2} \Delta t\end{aligned}$$

subtraindo as duas relações, tem-se:

$$\frac{d\vec{r}(t + \Delta t/2)}{dt} = \frac{d\vec{r}(t - \Delta t/2)}{dt} + \frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2} \Delta t \quad (2.7)$$

O esquema “leap-frog” pode, conseqüentemente, ser visto como uma outra variante do algoritmo básico de Verlet. As vantagens desse algoritmo incluem o fato de que a velocidade é calculada explicitamente, permitindo assim a obtenção da energia cinética. Outra vantagem é que nenhuma das equações é obtida a partir da adição de termos pequenos e grandes (ausência de Δt^2), evitando perda de precisão, como ocorre no algoritmo de Verlet. Uma característica que pode ser considerada com desvantagem é o fato das posições e velocidades estarem sempre defasadas no tempo, o que implica que a energia cinética não pode ser calculada no mesmo tempo que a energia potencial. Para resolver esse problema, sem perda de precisão, a velocidade deve ser calculada no tempo t , dado pela média das velocidades nos meio passos: anterior e posterior, ou seja:

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{v}(t + \Delta t/2) - \vec{v}(t - \Delta t/2)}{2} \quad (2.8)$$

2.1.3.3 O Algoritmo Predictor-Corrector

O algoritmo predictor-corrector forma uma grande classe de métodos gerais para a integração numérica de equações diferenciais ordinárias. Os métodos são de ordem maior que o de leap-frog. Aqueles mais usados na dinâmica Molecular são devido à Gear [43].

A primeira etapa deste algoritmo consiste da avaliação das posições e velocidades das partículas no tempo $t + \Delta t$ para as posições e $(t - i\Delta t)$ para as velocidades, onde $i = 0, \dots, k - 2$, sendo k a ordem do algoritmo, isto é, o passo “predictor” para $t + \Delta t$. A dedução será dada por:

$$P(\vec{r}) \rightarrow \vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \Delta t^2 \sum_{i=1}^{k-1} \alpha_i \vec{f}(t + [1 - i]\Delta t),$$

$$P(\vec{v}) \rightarrow \vec{v}(t + \Delta t)\Delta t = \vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t) + \Delta t^2 \sum_{i=1}^{k-1} \alpha'_i \vec{f}(t + [1 - i]\Delta t)$$

para um dado valor de k . Para as posições da partícula e para as velocidades, respectivamente, onde \vec{f} está relacionado à força $\vec{F} = m\vec{f}$. Os coeficientes α_i e o β_i satisfazem ao conjunto de $k - 1$ equações:

$$\sum_{i=1}^{k-1} (1 - i)^q \alpha_i = \frac{1}{(q + 1)(q + 2)},$$

$$\sum_{i=1}^{k-1} (1 - i)^q \alpha'_i = \frac{1}{(q + 2)}$$

onde, $q = 0, \dots, k - 2$. Os coeficientes são todos fração racional. Depois de computar o valor de $\vec{f}(t + \Delta t)$, usando o valor "predictor" de \vec{r} e \vec{v} , estes valores são corrigidos, usando as expressões:

$$C(\vec{r}) \rightarrow \vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \Delta t^2 \sum_{i=1}^{k-1} \beta_i \vec{f}(t + [2 - i]\Delta t),$$

$$C(\vec{v}) \rightarrow \vec{v}(t + \Delta t)\Delta t = \vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t) + \Delta t^2 \sum_{i=1}^{k-1} \beta'_i \vec{f}(t + [2 - i]\Delta t)$$

onde os coeficientes β_i e β'_i satisfazem as equações similares de α_i e α'_i .

O algoritmo predictor-corrector é ajustado a problemas mais complexos como um corpo rígido ou dinâmica com vínculos, onde a grande exatidão em cada passo de tempo é desejável, ou onde as equações de movimento inclui velocidade dependente da força. O algoritmo do predictor-corrector é computacionalmente mais difícil de ser executado do que o Verlet ou a aproximação de leap-frog e requerem também mais armazenamento. Esta podia ser uma desvantagem importante no exemplo de cálculos de grande escala. Entretanto, dá a possibilidade para calcular velocidades e, posições com erro menor do que no algoritmo de Verlet.

2.1.4 Condições de Contorno Periódicas

Sistemas infinitos e finitos são bastante diferentes em relação ao comportamento físico, e esta diferença é basicamente devido aos efeitos de borda ou contorno presentes em sistemas finitos. Em simulação computacional uma questão que surge freqüentemente é: como um sistema relativamente pequeno produz resultados que se assemelha ao comportamento

de sistema infinito?

Uma característica comum de Dinâmica Molecular é o uso de condições periódicas de contorno. Quando se deseja simular um sistema real, é necessário tratar com um número de partículas da ordem do número do Avogadro ($N \sim 10^{23}$). Esta é uma tarefa impossível do ponto de vista prático, e este problema também aparece quando o sistema simulado é por definição infinito.

A solução deste problema reside no uso de condições periódicas de contorno (CCP). Ao usar CCP, apenas em número finito de partículas é necessário e estas devem estar contidas dentro de uma caixa básica de simulação. Esta caixa é copiada infinitamente pela tradução rígida em todas as direções das partículas, enchendo completamente o espaço. Quando uma partícula sai de um lado da caixa de simulação, esta é substituída por sua partícula “imagem” que vem do lado oposto. Como consequência desta periodicidade, átomos que estão a uma distância r_c (raio de corte) do contorno interagem com átomos na cópia adjacente do sistema ou ainda, com átomos próximos ao contorno oposto (efeito de borda).

O ponto chave é que, desta maneira, cada partícula está interagindo não somente com outras partículas na caixa da simulação, mas também com suas imagens em caixas próximas, isto é, as interações podem “atravessar” os limites da caixa. Desde que o alcance do potencial não seja longo demais, é possível adotar “a convenção mínima de imagem”, na qual cada partícula interage apenas com as partículas, ou as imagens, mais próximas na disposição periódica das cópias. Isto é mostrado na Figura 11.

Naturalmente, é importante ter a periodicidade artificial imposta ao considerar propriedades que são influenciadas por correlações de longo alcance. No entanto, atenção especial deve ser dada aos casos onde o potencial de interação é de longo alcance como por exemplo, sistemas carregados e dipolar. Nestes casos, “o critério mínimo de imagem” deve ser melhorado com outros métodos de cálculo, como, por exemplo, a técnica da soma de Ewald [35].

2.1.5 Dinâmica de Langevin

Os modelos lagrangianos de partículas ou modelos estocásticos lagrangianos estão baseados na equação de Langevin. Os primeiros trabalhos na abordagem estocástica do processo de difusão molecular em um fluido começaram no início do século XX por Einstein (1905, 1906), Smoluchowski (1906) e Langevin (1908). Langevin introduziu a abordagem

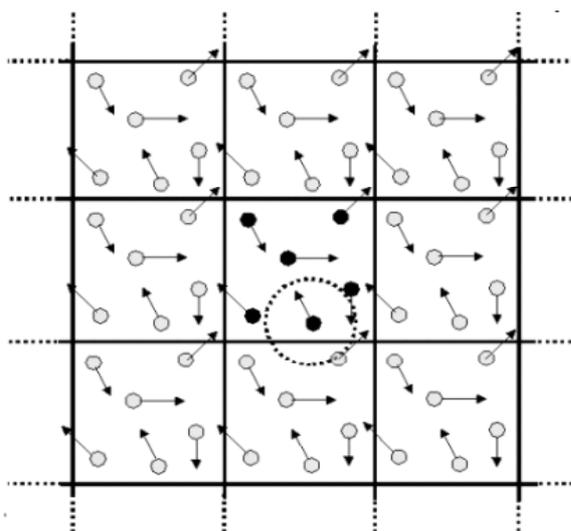


Figura 11: Condições periódicas de contorno. Enquanto uma partícula se move para fora da caixa de simulação, uma partícula imagem move-se para dentro da caixa de simulação para substituí-la. Calculando as interações das partículas dentro de raio de corte, ambos real e imagem vizinha são incluídos.

estocástica lagrangiana considerando o movimento browniano como resultante da ação das forças aleatórias e de arrasto sobre um conjunto de partículas imersas em um fluido em repouso.

Outro exemplo foi o movimento irregular dos grãos de pólen imerso em um fluido descoberto e caracterizado pelo botânico inglês Robert Brown em 1827. Neste movimento, conhecido como movimento browniano, as partículas são continuamente bombardeadas pelas moléculas do fluido. Einstein (1905; 1906) publicou a primeira explicação satisfatória do movimento browniano, considerando-o um processo aleatório. Os principais pontos de sua proposta foram: (1) o movimento é ocasionado por freqüentes impactos das moléculas do fluido sobre os grãos de pólen suspensos nesse meio; (2) a complexidade do movimento das moléculas somente pode ser descrita probabilisticamente considerando os impactos com as partículas independentes e com grande freqüência de ocorrência; (3) cada partícula executa um movimento independente das outras partículas presentes no meio; e (4) os movimentos de uma partícula em diferentes e consecutivos intervalos de tempo são processos independentes. A hipótese 4 é válida desde que estes intervalos de tempo sejam suficientemente grandes em relação ao tempo médio entre dois impactos consecutivos com moléculas. Uma explicação similar foi desenvolvida independentemente por Smoluchowski (1906).

As equações de movimento na forma Newtoniana preservam a energia mecânica; o

sistema de partículas não troca energia com o ambiente, descrevendo corretamente sua evolução; quando o sistema pode trocar energia com o ambiente ou diferentes graus de liberdade estão presentes, as equações de movimento devem ser modificadas a fim de corrigir a dinâmica. A evolução do sistema está representada por uma distribuição canônica de probabilidade, que significa que o sistema está no equilíbrio térmico com um banho de calor. Essas características descrevem corretamente o movimento das partículas por equações de Langevin. A dinâmica de Langevin é um mecanismo de aproximação que usam modelos simplificados e equações diferenciais estocásticas para esclarecer graus de liberdade omitidos. Dois termos são acrescentados à segunda lei de Newton: um termo representa uma força de atrito, proporcional à velocidade, e o outro, uma força aleatória. O atrito remove a energia cinética do sistema, enquanto que a força aleatória adiciona a energia cinética ao sistema.

Langevin (1908) publicou uma proposta alternativa a de Einstein, onde aparece o primeiro exemplo de equação diferencial estocástica e pode ser apresentada da seguinte forma:

$$\frac{d\vec{u}_i}{dt} = a(\vec{u}_i) + \Lambda(t) \quad (2.9)$$

onde \vec{u}_i ($i = 1,2,3$) é a velocidade da partícula nas direções x_1, x_2 e x_3 e t é o tempo. A equação descrita, conhecida como equação de Langevin, indica que a velocidade de uma partícula sofre um decaimento exponencial resultante da perda de momento (quantidade de movimento) para o meio turbulento, e adquire uma certa aceleração através de um impulso determinado pela natureza aleatória do escoamento turbulento. Assim, a aceleração de uma partícula em um escoamento turbulento é constituída por uma parte determinística, $a(\vec{u}_i)$, que é função de \vec{u}_i , e de uma parte aleatória, $\Lambda(t)$, independente de \vec{u}_i . $\Lambda(t)$ possui as seguintes propriedades:

$$\langle\langle\Lambda(t)\rangle\rangle = 0 \quad (2.10)$$

pois, em média, a força devida às moléculas é nula, e

$$\langle\langle\Lambda(t_1)\Lambda(t_2)\Lambda(t_3)\dots\Lambda(t_n)\rangle\rangle = \Gamma_n\delta(t_1 - t_2)\delta(t_1 - t_3)\dots\delta(t_1 - t_n) \quad (2.11)$$

uma vez que os impactos são assumidos independentes. Γ_n , é um conjunto de coeficientes obtidos a partir das propriedades estatísticas da velocidade de fluido e $n = 1, 2, \dots$. No geral um sistema de Langevin surge de um sistema clássico removendo os graus de liberdade. Os graus de liberdade que são removidos exercem forças conservadoras e de

atrito no resto do sistema. Todas as forças restantes são somadas a uma força aleatória. Um exemplo típico é uma partícula coloidal em um solvente. Quando somente os graus de liberdade da partícula coloidal são considerados, o sistema pode ser representado pela dinâmica de Langevin. As forças de atrito e aleatórias são causadas por colisões de moléculas solventes com a partícula coloidal.

2.1.6 Função Distribuição Radial

O estado do fluido é caracterizado pela ausência de qualquer estrutura permanente. Há, no entanto, estruturas correlacionadas bem definidas que podem ser medidas experimentalmente para fornecer detalhes importantes sobre a organização molecular média. O tratamento da correlação estrutural (num ensemble canônico) se inicia com a função distribuição radial de pares:

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1) \int d\vec{r}_3 \dots \vec{r}_N \exp(-U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)/k_B T)}{\rho^2 \int d\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N \exp(-U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)/k_B T)} \quad (2.12)$$

onde a integral no denominador representa a função partição¹, e a integral no numerador difere apenas em \vec{r}_1 e \vec{r}_2 que são excluídos da integração. Características da estrutura de um líquido podem ser obtidas através das funções distribuição radial de pares. Como estrutura de um líquido entende-se a disposição relativa média entre as moléculas. A função distribuição radial, $g_{ij}(r)$, entre os átomos i e j de um par de moléculas distintas, pode ser definida por,

$$g_{ij}(\vec{r}) = \frac{N_{ij}(\vec{r}, \vec{r} + \Delta\vec{r})}{4\pi \vec{r}^2 \Delta\vec{r} \rho_j} \quad (2.13)$$

onde \vec{r} é a separação entre os átomos, $N_{ij}(\vec{r}, \vec{r} + \Delta\vec{r})$ é o número médio de átomos j encontrados na camada esférica entre \vec{r} e $\vec{r} + \Delta\vec{r}$ centrada no átomo i , $4\pi \vec{r}^2 \Delta\vec{r}$ é o elemento de volume da camada esférica, e ρ_j é a densidade numérica média de átomos j no líquido.

¹Em mecânica estatística, a função Z partição é uma quantidade importante usada no cálculo das propriedades estatísticas de um sistema no equilíbrio termodinâmico. É uma função da temperatura e de outros parâmetros, tais como o volume que confina um gás. A maioria das variáveis termodinâmicas do sistema, tais como a energia total, a energia livre, entropia, e pressão, podem ser expressas em termos da função partição ou de suas derivadas. Há realmente diversos tipos diferentes de funções partição, cada uma correspondente aos diferentes tipos de ensembles estatístico (ou, equivalente, aos diferentes tipos de energia livre). A função partição canônica se aplica a um ensemble canônico, em que o sistema permite trocar calor com o ambiente em temperatura, volume, e número de partículas fixos. A função partição grand canônica aplica-se ao ensemble grand canônico, em que o sistema pode trocar calor e partículas com o ambiente, em temperatura e volume fixos.

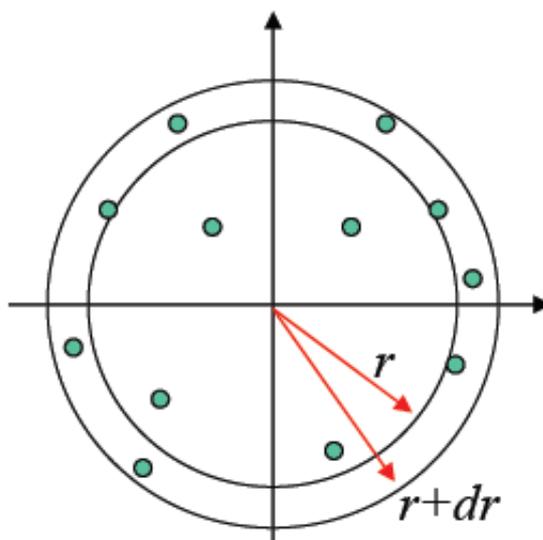


Figura 12: função distribuição radial.

A definição de $g(r)$ implica que $\rho g(r)dr$ é proporcional a probabilidade de encontrar um dado átomo num elemento de volume dr numa distância r de um outro átomo, e (no caso tridimensional) $4\pi\rho g(r)\bar{r}^2\Delta\bar{r}$ é um número médio de átomos numa casca de raio r e espessura Δr ao redor do átomo. Pode-se dizer que $g_{ij}(r)$ descreve a variação na distribuição dos átomos j em relação à distribuição que seria encontrada no líquido, para estes átomos, se o líquido fosse uniforme. Se a distribuição dos átomos j é a mesma que seria esperada de uma distribuição uniforme, $[N_{ij}(\vec{r}, \vec{r} + \Delta\vec{r})/4\pi\bar{r}^2\Delta\bar{r}] \rightarrow \rho_j$, de modo que $g_{ij}(r) \rightarrow 1$. Esse comportamento é verificado para distâncias de separação r grandes, tipicamente da ordem de 10 Anstrons.

Experimentalmente, as funções distribuição radial podem ser determinadas a partir de técnicas de difração de raios-X, espalhamento de nêutrons e difração de elétrons. Em uma simulação computacional, o cálculo de $g_{ij}(r)$ envolve, basicamente, o cálculo das distâncias r entre os átomos i e j . O número de vezes que ocorre o par de átomos em função da distância r é armazenado em um histograma. Esse histograma é incrementado ao longo da simulação, e por fim, é normalizado para o número N de moléculas utilizadas na caixa de simulação e para o número de passos usados no cálculo de $g_{ij}(r)$ (Figura 12).

3 Modelo Teórico

3.1 Modelo do Sistema

Nesta dissertação, estuda-se um sistema binário *quasi*-unidimensional (Q1D) consistindo de um número de partículas, que interagem entre si através de um potencial repulsivo e são confinadas paralelamente ao eixo x por um potencial externo na direção y.

Mais especificamente, o sistema é descrito por um número de partículas clássicas carregadas com metade delas com carga $q_1 = 1.0$ e a outra metade com carga $q_2 = 2.0$, movendo-se em um plano com coordenadas $\vec{r} = (x,y)$. O potencial repulsivo de interação entre as cargas é do tipo Yukawa (Debye-Hückel), que é uma interação encontrada normalmente em sistemas como plasmas complexos ou suspensões coloidais. Este tipo de interação, em geral, está relacionado com a presença de um sal contido numa solução onde se encontra as partículas (parâmetro de blindagem κ) e têm a forma: $\exp(-\kappa |\vec{r}_i - \vec{r}_j|) / |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. O potencial de confinamento é parabólico e limita o movimento das partículas na direção y. A energia potencial do sistema é dada por:

$$U = \frac{q_1 q_2}{\varepsilon} \sum_i \sum_j \frac{\exp(-|\vec{r}_i - \vec{r}_j|/\lambda)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{q_1^2}{\varepsilon} \sum_{i>j} \frac{\exp(-|\vec{r}_{1i} - \vec{r}_{1j}|/\lambda)}{|\vec{r}_{1i} - \vec{r}_{1j}|} + \frac{q_2^2}{\varepsilon} \sum_{i>j} \frac{\exp(-|\vec{r}_{2i} - \vec{r}_{2j}|/\lambda)}{|\vec{r}_{2i} - \vec{r}_{2j}|} + \sum_i \frac{1}{2} m \omega_o^2 y_i^2 \quad (3.1)$$

onde m é a massa de cada partícula, ε é a constante dielétrica do meio onde as partículas estão se movendo, ω_o mede a intensidade do potencial de confinamento, $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ é a distância entre as partículas com carga q_1 e q_2 , $|\vec{r}_{1i} - \vec{r}_{1j}|$ é a distância entre partículas com carga q_1 e $|\vec{r}_{2i} - \vec{r}_{2j}|$ é a distância entre partículas com carga q_2 . É conveniente reescrever a equação (3.8) na forma adimensional. Para isso, considera-se as unidades da

energia (E_0) e distâncias (r_0) como,

$$r_0 = \left(\frac{2q^2}{m\varepsilon\omega_0^2} \right)^{1/3} \quad (3.2)$$

$$E_0 = \left(\frac{m\omega_0^2 q^4}{2\varepsilon^2} \right)^{1/3}. \quad (3.3)$$

Além disso, define-se o parâmetro α como razão entre as cargas dos dois tipos de partículas, $\alpha = q_2/q_1$. Assim sendo, a energia pode ser reescrita na forma adimensional como:

$$U' = \alpha \sum_{i=1} \sum_{j=1} \frac{\exp(-\kappa |\vec{r}'_i - \vec{r}'_j|)}{|\vec{r}'_i - \vec{r}'_j|} + \sum_{i>j} \frac{\exp(-\kappa |\vec{r}'_{1i} - \vec{r}'_{1j}|)}{|\vec{r}'_{1i} - \vec{r}'_{1j}|} + \alpha^2 \sum_{i>j} \frac{\exp(-\kappa |\vec{r}'_{2i} - \vec{r}'_{2j}|)}{|\vec{r}'_{2i} - \vec{r}'_{2j}|} + \sum_i y_i^2 \quad (3.4)$$

onde $U' = U/E_0$, $\kappa = r_0/\lambda$, $\mathbf{r}'_0 = \mathbf{r}/r_0$. Esta transformação é particularmente interessante porque agora a energia potencial se transforma em uma função somente da densidade, do parâmetro de blindagem (κ) e da razão entre as cargas (α). É também possível definir uma temperatura adimensional com $T' = T/T_0$ com $T_0 = (m\omega_0^2 q^4 / 2\varepsilon^2)^{1/3} k_B^{-1}$. Note que o modelo estudado na referência [35] é um caso particular do sistema considerado neste trabalho, quando $\alpha = 1.0$.

A análise numérica do sistema foi realizada através da técnica de Dinâmica Molecular (DM). Conforme comentado no capítulo anterior, trata-se de uma técnica de simulação computacional onde a evolução temporal de um conjunto de partículas interagindo entre si é seguida pela integração de suas equações de movimento. Inicialmente, considera-se uma distribuição aleatória de partículas com um determinado valor de temperatura, em torno de $T_0 = \langle K \rangle$, e seguimos a evolução temporal com passo de tempo na escala Δt . Em seguida, a temperatura do sistema é diminuída sucessivamente a temperatura até que ela alcance o valor T (da ordem de 10^{-7}). Depois que o sistema é termalizado, as quantidades físicas são obtidas calculando a média sobre um grande número de passos, tipicamente da ordem de 10^6 ou 10^7 . As linguagens de programação C e FORTRAN foram utilizadas nas simulações e, tipicamente, uma quantidade entre 100 e 200 partículas foi usada para representar o sistema infinito. Isto é possível pela utilização de condições de contorno periódicas, como comentado no capítulo 2.

Conforme será mostrado adiante, as partículas se auto-arrajam numa estrutura de cadeias ($T = 0$), onde o número de cadeias depende basicamente da interação entre as

cargas (parâmetro de blindagem do potencial de interação - κ) e do número de partículas. Por estar-se interessado em um sistema “infinito” é conveniente introduzir aqui uma densidade linear n . Esta é definida como:

$$n = \frac{N}{L}$$

onde N é o número de partículas da célula unitária do sistema *quasi*-unidimensional e L é o comprimento da caixa de simulação na direção perpendicular a direção de confinamento.

Os resultados apresentados neste trabalho foram obtidos não somente através de simulação computacional, mas também através de cálculos analíticos. As estruturas de mínima energia foram alcançadas pela minimização da expressão da energia por partícula em relação a alguns parâmetros (distância entre as cadeias) e em função da densidade linear do sistema.

Num sistema coloidal, é sabido que a interação entre os colóides pode ser alterada de acordo com a concentração de sal na solução. Este fato serviu de motivação para estudar o presente sistema em função do parâmetro de blindagem da interação (κ), que está associado com o alcance de interação repulsiva entre os colóides [8, 28]. De acordo com a equação (3.9):

✓ Se $\kappa = 0$, as partículas interagem através de um potencial Coulombiano de longo alcance.

✓ Quando $\kappa \neq 0$, o potencial torna-se de alcance finito e é esperado que as propriedades físicas do sistema sejam alteradas significativamente.

✓ No limite $\kappa \gg 1$, o potencial usado em (3.9) torna-se do tipo “esfera dura”. Ou seja, a interação entre as partículas ocorre somente durante uma possível colisão entre as mesmas.

3.2 Modos Normais - Aproximação Harmônica

Uma vez que a configuração de equilíbrio é conhecida, a etapa seguinte é estudar as pequenas oscilações das partículas em torno de suas respectivas posições de equilíbrio, isto é, os modos normais de oscilação do sistema. Os modos normais são excitações coletivas resultantes das interações entre as partículas que compõem o sistema. O estudo dessas excitações pode revelar propriedades importantes, além de fornecer informações sobre a estabilidade das estruturas. Os modos normais do sistema estudado neste trabalho foram

calculados através da aproximação harmônica. Como ilustração, os detalhes do cálculo nos casos de uma cadeia linear com um só tipo de partícula e das estruturas de uma e duas cadeias, do sistema binário são apresentados nas seções 3.3.1, 3.3.2 e 3.3.3. As curvas de dispersão (ω em função de k^*), onde ω é a frequência de oscilação e k^* é o vetor de onda, apresentam ramos que estão associados com oscilações de partículas nas direções paralela e perpendicular à cadeia. No primeiro caso, o modo é dito longitudinal, enquanto que no segundo, é dito transversal. Os modos podem ainda ser classificados como acústicos (com oscilações em fase) e óticos (com oscilações fora de fase). Observa-se que o número de modos acústicos e óticos são iguais.

3.3 Cálculo Analítico dos Modos Normais

Nesta seção apresenta-se o método usado nos cálculos das frequências dos modos normais de vibração do sistema. O espectro dos modos normais foi obtido através da aproximação harmônica [44, 45]. Os cálculos dos modos normais são ilustrados em três casos específicos. Inicialmente, apresenta-se o cálculo da relação de dispersão de uma cadeia linear com um só tipo de partícula, mas em duas situações: (i) o movimento da partícula é limitado na direção perpendicular à cadeia; (ii) as partículas podem se mover tanto ao longo da cadeia quanto perpendicularmente a ela. A seguir, aplica-se o procedimento ao caso do sistema binário (partículas com cargas distintas), quando a estrutura de maior estabilidade é um arranjo linear de uma e duas cadeias.

3.3.1 Configuração Linear com um tipo de Partícula ($\alpha = 1.0$)

Considera-se uma cadeia linear de partículas idênticas, igualmente espaçadas, interagindo entre si com um potencial $V(\vec{R}_i - \vec{R}_j)$ e confinadas por um potencial parabólico na direção perpendicular à cadeia (Figura 13).



Figura 13: configuração linear com um tipo de partícula.

Inicialmente, considere-se que as partículas podem se mover apenas ao longo da cadeia. Seja $R_{n,0}$ a posição de equilíbrio da n ésima partícula. Ao oscilar em torno da sua posição

de equilíbrio, a partícula passa a ser descrita pela posição:

$$R_n = R_{n,0} + \delta R_n \quad (3.5)$$

onde δR_n é o deslocamento em relação ao equilíbrio. O sistema unidimensional é descrito pelo Hamiltoniano:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V(\vec{R}_i - \vec{R}_j) \quad (3.6)$$

Expandindo o Hamiltoniano até o termo de segunda ordem em relação a separação de equilíbrio $R_{i,0} - R_{j,0}$, temos:

$$H = \text{constante} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta \vec{R}_i \cdot \overleftrightarrow{A}_{ij} \cdot \delta \vec{R}_j \quad (3.7)$$

,onde

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

e

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

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

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

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial R_i}$$

$$m \frac{\partial^2 \delta R}{\partial t^2} = -\sum A_{ij} \delta R_j, \quad (3.8)$$

onde p_i é o momento linear da i -ésima partícula. Assumindo uma solução oscilatória: $\delta \vec{R}_i(t) = e^{-i\omega t} \delta \vec{R}_i$; onde $\delta R_i = u e^{ik^*na}$ devido a periodicidade na direção x . Substituindo na equação (3.8), tem-se:

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

onde $-\frac{\pi}{a^*} \leq k^* \leq \frac{\pi}{a^*}$ define a primeira zona de Brillouin. Observe o seguinte:

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

$$m\omega^2 = \sum_j A_{nj}$$

$$m\omega^2 = A_{nn} + \sum_{j \neq n} A_{nj}$$

$$\omega = 0$$

pois $A_{nn} = -A_{nj}$; obtendo-se o ramo acústico.

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

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

$$m\omega^2 = \sum_j A_{nj} [\cos(k^*(j-n)a^*) + i \operatorname{sen}(k^*(j-n)a^*)]$$

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

$$m\omega^2 = A_{nn} + \sum_{j \neq n} A_{nj} [\cos(k^*(j-n)a^*)]$$

$$\omega^2 = \frac{1}{m} \sum_{j \neq n} \frac{\partial^2 V(R_n - R_j)}{\partial R_n^2} [1 - \cos(k^*(j-n)a^*)] \quad (3.9)$$

A relação de dispersão dada em (3.9) tem a forma mostrada na figura abaixo:

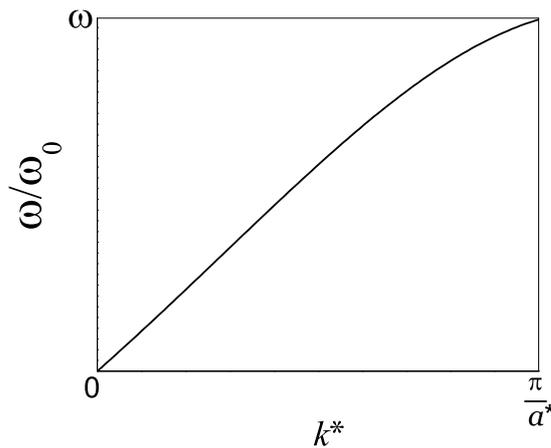


Figura 14: Relação de dispersão.

Incluindo a característica Q1D no sistema, ou seja, permitindo que as partículas também oscilem na direção perpendicular à cadeia, tem-se:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_i m\omega_0 y_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V(\vec{R}_i - \vec{R}_j)$$

O movimento na direção perpendicular é limitado, devido a presença do potencial de confinamento parabólico considerando um deslocamento pequeno em torno das posições de equilíbrio e expandindo a expressão acima até segunda ordem, tem-se:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_i m\omega_0 y_{i,0}^2 + \frac{1}{2} \sum_i m\omega_0 y_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(R_{i,0} - R_{j,0}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta \vec{R}_i \cdot \overleftrightarrow{A}_{i,j} \cdot \delta \vec{R}_j, \quad (3.10)$$

onde:

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

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

$$\overleftrightarrow{A} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} & \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial y_i \partial y_j} & \frac{\partial^2 V}{\partial y_i \partial y_j} \end{bmatrix}; i \neq j$$

ou ainda numa notação mais compacta:

$$\overleftrightarrow{A} = \begin{bmatrix} a_{ij}^{xx} & a_{ij}^{xy} \\ a_{ij}^{yx} & a_{ij}^{yy} \end{bmatrix},$$

onde:

$$a_{ij}^{xx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$$

$$a_{ii}^{xx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2}$$

O último termo da equação (3.10) é da forma:

$$\delta \vec{R}_i \cdot \overleftrightarrow{A}_{i,j} \cdot \delta \vec{R}_j = \begin{bmatrix} \delta x_i & \delta y_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{ij}^{xx} & a_{ij}^{xy} \\ a_{ij}^{yx} & a_{ij}^{yy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta y_j \\ \delta y_j \end{bmatrix}$$

$$\delta \vec{R}_i \cdot \overleftrightarrow{A}_{i,j} \cdot \delta \vec{R}_j = a_{ij}^{xx} \delta x_i \delta x_j + a_{ij}^{xy} \delta x_i \delta y_j + a_{ij}^{yx} \delta y_i \delta x_j + a_{ij}^{yy} \delta y_i \delta y_j \quad (3.11)$$

Considerando as equações (3.10) e (3.11), as equações de movimento serão dadas por:

$$m \frac{\partial^2(\delta x_i)}{\partial t^2} = - \frac{\partial H}{\partial(\delta x_i)}$$

$$m \frac{\partial^2(\delta y_i)}{\partial t^2} = - \frac{\partial H}{\partial(\delta y_i)}$$

$$m \frac{\partial^2(\delta x_i)}{\partial t^2} = - \sum_j (a_{ij}^{xx} \delta x_j + a_{ij}^{xy} \delta y_j)$$

$$m \frac{\partial^2(\delta y_i)}{\partial t^2} = -m\omega^2 \delta y_i - \sum_j (a_{ij}^{yy} \delta y_j + a_{ij}^{yx} \delta x_j)$$

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

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

que podem ser representadas na forma matricial:

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

observe que ao reescrever o Hamiltoniano na forma adimensional percebe-se que:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_i m\omega_0^2 y_i^2 &\implies \sum_i y_i'^2 \\ \frac{1}{2} m\omega_0^2 &= 1 \\ m\omega_0^2 &= 2 \end{aligned} \tag{3.12}$$

Portanto, ao resolver o determinante considerando a expressão (3.11), obtém-se o seguinte resultado para as frequências dos modos normais:

$$\left(\frac{\omega_{\pm}}{\omega_0} \right)^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1}{2} (A_n^{yy} + A_n^{xx}) \pm \sqrt{\left[1 + \frac{1}{2} (A_n^{yy} - A_n^{xx}) \right]^2 + A_n^{yx} A_n^{xy}} \right], \tag{3.13}$$

onde a representação gráfica da expressão acima é dada na figura abaixo: que representa as expressões dos ramos ótico e acústico da relação de dispersão.

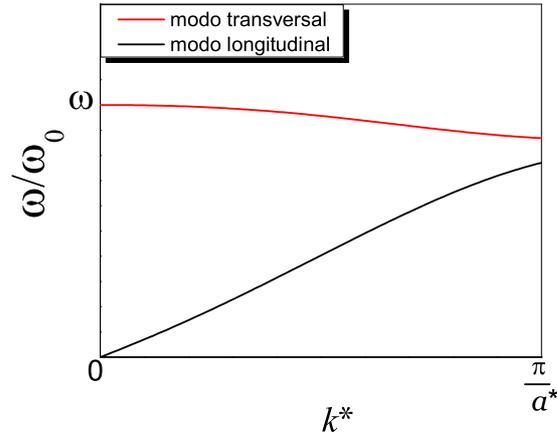


Figura 15: Ramos ótico e acústico da relação de dispersão de um sistema Q1D.

3.3.2 Sistema Binário - Configuração de uma Cadeia

No sistema binário, quando as densidades de partículas com carga q_1 e q_2 são iguais, a configuração de mínima energia para o arranjo de uma cadeia é caracterizada por partículas com cargas distintas localizadas em posições alternadas e igualmente espaçadas (Figura 16).

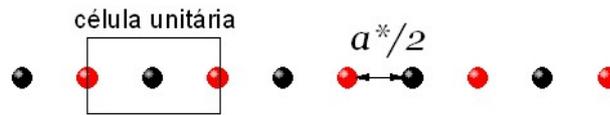


Figura 16: Configuração de 1 cadeia. Observe que as partículas com cargas distintas se arrajam de forma alternada.

Seguindo o procedimento da seção anterior, mas considerando que as partículas têm liberdade de se mover nas direções x e y , calcula-se agora as relações de dispersão para um sistema binário, no caso em que as densidades de ambos os tipos de partículas são iguais. Na aproximação harmônica, expande-se a energia do sistema numa série de Taylor até a segunda ordem. Assim a energia pode ser escrita como:

$$H = constante + \frac{1}{2} \sum_i m\omega_0 \delta y_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta \vec{R}_i \cdot \overleftarrow{A}_{ij} \cdot \delta \vec{R}_j, \quad (3.14)$$

onde:

$$\delta \vec{R}_i \cdot \overleftarrow{A}_{ij} \cdot \delta \vec{R}_j = a_{ij}^{x,x} \delta x_i \delta x_j + a_{ij}^{x,y} \delta x_i \delta y_j + a_{ij}^{y,x} \delta y_i \delta x_j + a_{ij}^{y,y} \delta y_i \delta y_j \quad (3.15)$$

As somas, no último termo da equação (3.13), são sobre todas as partículas. No entanto, é conveniente separar essas somas da seguinte forma:

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta \vec{R}_i \cdot \overleftarrow{A}_{ij} \cdot \delta \vec{R}_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^1 \delta \vec{R}_i \cdot \overleftarrow{A}_{ij} \cdot \delta \vec{R}_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^2 \delta \vec{R}_i \cdot \overleftarrow{A}_{ij} \cdot \delta \vec{R}_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,2} \delta \vec{R}_i \cdot \overleftarrow{A}_{ij} \cdot \delta \vec{R}_j, \quad (3.16)$$

onde o primeiro somatório, no lado esquerdo do sinal de igualdade, é sobre todas as partículas, o segundo é somente sobre as partículas com carga q_1 , o terceiro é somente sobre as partículas com carga q_2 e o quarto é sobre as partículas com carga q_1 e q_2 . A equação de movimento para a i -ésima partícula é dada por:

$$\begin{aligned} m \frac{\partial^2(\delta x_i)}{\partial t^2} &= -\frac{\partial H}{\partial(\delta x_i)} \\ m \frac{\partial^2(\delta y_i)}{\partial t^2} &= -\frac{\partial H}{\partial(\delta y_i)} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Assumindo inicialmente as coordenadas de uma partícula com carga q_1 e usando as equações (3.13), (3.14), (3.15) e (3.16), obtém-se:

$$\begin{aligned} m \frac{\partial^2(\delta x_i)}{\partial t^2} &= -\frac{1}{2} \sum_j^1 (a_{ij}^{xx} \delta x_j + a_{ij}^{xy} \delta y_j) - \frac{1}{2} \sum_m^2 (a_{im}^{xx} \delta x_m + a_{im}^{xy} \delta y_m) \\ m \frac{\partial^2(\delta y_i)}{\partial t^2} &= -m\omega_0^2 \delta y_i - \frac{1}{2} \sum_j^1 (a_{ij}^{yy} \delta y_j + a_{ij}^{yx} \delta x_j) - \frac{1}{2} \sum_m^2 (a_{im}^{yy} \delta y_m + a_{im}^{yx} \delta x_m) \end{aligned} \quad (3.18)$$

Na aproximação harmônica, assume-se que os deslocamentos dessas partículas, em torno de suas posições de equilíbrio, são pequenos. Isto significa que, no caso de um equilíbrio, as partículas oscilam em torno dessas posições em um movimento harmônico, de modo que uma solução oscilatória do tipo $\delta \vec{R}_i(t) = \delta \vec{R}_i e^{-i\omega t}$ pode ser assumida. Dessa forma, as equações (3.17); tornam-se:

$$\begin{aligned} 2m\omega^2 \delta x_i &= \sum_j^1 (a_{ij}^{xx} \delta x_j + a_{ij}^{xy} \delta y_j) + \sum_m^2 (a_{im}^{xx} \delta x_m + a_{im}^{xy} \delta y_m) \\ 2m(\omega^2 - \omega_0^2) \delta y_i &= \sum_j^1 (a_{ij}^{yy} \delta y_j + a_{ij}^{yx} \delta x_j) + \sum_m^2 (a_{im}^{yy} \delta y_m + a_{im}^{yx} \delta x_m) \end{aligned}$$

O sistema é periódico ao longo da direção x . Essa característica está presente, por

exemplo, quando considera-se que $\delta \vec{R}_n = \vec{q}_k e^{2ik^*na^*}$; onde \vec{q}_k representa a direção de polarização da oscilação (amplitude). Nota-se que, dessa forma, o movimento de partículas distantes entre si por uma distância múltipla do comprimento da célula unitária ($2na$) varia apenas por uma fase. Os vetores \vec{q}_k e \vec{q}'_k (\vec{q}_k e \vec{q}'_k representam, respectivamente, as amplitudes e direção do movimento das partículas com cargas q_1 e q_2) devem, a princípio, ter magnitudes distintas, visto que representam amplitudes dos movimentos de partículas diferentes. Assim as equações acima tornam-se:

$$2m\omega^2 q_{k,x} = \sum_j^1 (a_{ij}^{xx} q_{k,x} + a_{ij}^{xy} q_{k,y}) e^{2i\kappa(j-n)a^*} + \sum_m^2 (a_{im}^{xx} q_{k,x'} + a_{im}^{xy} q_{k,y'}) e^{2i\kappa(m-n)a^*} \quad (3.19a)$$

$$2m(\omega^2 - \omega_0^2) q_{k,y} = \sum_j^1 (a_{ij}^{yy} q_{k,x} + a_{ij}^{yx} q_{k,y}) e^{2i\kappa(j-n)a^*} + \sum_m^2 (a_{im}^{yy} q_{k,x'} + a_{im}^{yx} q_{k,y'}) \times e^{2i\kappa(j-n)a^*} \quad (3.19b)$$

Equações similares são obtidas para uma partícula com carga q_2 . As equações podem ser representadas na forma matricial, ou seja:

$$\begin{bmatrix} 2m\omega^2 - A_{j,1,1}^{xx} & -A_{j,1,1}^{xy} & -A_{j,1,2}^{xx} & -A_{j,1,2}^{xy} \\ -A_{j,1,1}^{yx} & 2m\Delta\omega^2 - A_{j,1,1}^{yy} & -A_{j,1,2}^{yx} & -A_{j,1,2}^{yy} \\ -A_{j,2,1}^{xx} & -A_{j,2,1}^{xy} & 2m\omega^2 - A_{j,2,2}^{xx} & -A_{j,2,2}^{xy} \\ -A_{j,2,1}^{yx} & -A_{j,2,1}^{yy} & -A_{j,2,2}^{yx} & 2m\Delta\omega^2 - A_{j,2,2}^{yy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_{k,x} \\ q_{k,y} \\ q_{k,x'} \\ q_{k,y'} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

onde $\Delta\omega^2 = (\omega^2 - \omega_0^2)$ e $A_n^{xx} = \sum_j a_{nj}^{xx} e^{i\kappa(j-n)a}$. A matriz acima é chamada de matriz dinâmica. Os termos $A_{j,1,1}^{xx}, A_{j,1,1}^{xy}, A_{j,1,1}^{yx}, A_{j,1,1}^{yy}$ representam os elementos devido as interações entre as partículas com carga q_1 , $A_{j,2,2}^{xx}, A_{j,2,2}^{xy}, A_{j,2,2}^{yx}, A_{j,2,2}^{yy}$ representam os elementos devido as interações entre as partículas com carga q_2 e os demais elementos devido as interações entre partículas cargas q_1 e q_2 . Esses termos são explicitamente calculados mais adiante

O primeiro somatório que aparece na equação (3.19a) possui o termo $a_{nn}^{xx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_n^2}$. Ao contrário do segundo somatório da mesma equação que não apresenta esse termo. Isso significa que os termos A_n da matriz dinâmica não são todos iguais em relação a presença do termo $(1 - \cos kja)$, que no caso é sempre presente no sistema com um só tipo de partícula [veja a equação (3.9)].

Ao reescrever o Hamiltoniano na forma adimensional percebe-se que:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_i m\omega_0^2 y_i^2 &\implies \sum_i y_i'^2 \\ \frac{1}{2} m\omega_0^2 &= 1 \\ m\omega_0^2 &= 2 \end{aligned} \quad (3.20)$$

Portanto, ao resolver o determinante da expressão (3.19), obtém-se os seguinte resultados:

$$\omega_1^2 = \left\{ \frac{1}{2} \left[(A_{j,1,1}^{xx} + A_{j,1,2}^{xx}) + \sqrt{(A_{j,1,1}^{xx} + A_{j,1,2}^{xx})^2 - 4[A_{j,1,1}^{xx}A_{j,2,2}^{xx} - (A_{j,1,2}^{xx})^2]} \right] \right\} \quad (3.21)$$

$$\omega_2^2 = \left\{ \frac{1}{2} \left[(A_{j,1,1}^{xx} + A_{j,1,2}^{xx}) - \sqrt{(A_{j,1,1}^{xx} + A_{j,1,2}^{xx})^2 - 4[A_{j,1,1}^{xx}A_{j,2,2}^{xx} - (A_{j,1,2}^{xx})^2]} \right] \right\} \quad (3.22)$$

$$\omega_3^2 = \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[(A_{j,2,2}^{yy} + A_{j,1,2}^{yy}) + \sqrt{(A_{j,2,2}^{yy} + A_{j,1,2}^{yy})^2 - 4[A_{j,1,1}^{yy}A_{j,2,2}^{yy} - (A_{j,1,2}^{yy})^2]} \right] \right\} \quad (3.23)$$

$$\omega_4^2 = \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[(A_{j,2,2}^{yy} + A_{j,1,2}^{yy}) - \sqrt{(A_{j,2,2}^{yy} + A_{j,1,2}^{yy})^2 - 4[A_{j,1,1}^{yy}A_{j,2,2}^{yy} - (A_{j,1,2}^{yy})^2]} \right] \right\} \quad (3.24)$$

que representam as expressões das frequências dos modos normais do sistema binário para a configuração de uma cadeia. Apresenta-se agora o cálculo dos termos da matriz dinâmica [equação (3.9)]

O potencial de interação de uma configuração de uma cadeia será dado por: $V(1) = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$, onde:

$V_1 \longrightarrow$ é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_1

$V_2 \longrightarrow$ é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_2

$V_3 \longrightarrow$ é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_1 e q_2

$V_4 \longrightarrow$ é o potencial de confinamento

Para o cálculo dos elementos da matriz dinâmica, considera-se:

O cálculo da derivada primeira para o cálculo da força:

1 - Para a interação da partícula com carga q_1 com todas as outras:

$$\frac{\partial V}{\partial x_j} = - \sum_{i \neq j} \left(\kappa + \frac{1}{r_{ji}} \right) \frac{e^{-\kappa r_{ji}}}{r_{ji}^2} (x_j - x_i) - \alpha \sum_n \left(\kappa + \frac{1}{r_{jn}} \right) \frac{e^{-\kappa r_{jn}}}{r_{jn}^2} (x_j - x_n) \quad (3.25)$$

e

$$\frac{\partial V}{\partial y_i} = m\omega_0^2 y_j - \sum_{i \neq j} \left(\kappa + \frac{1}{r_{ji}} \right) \frac{e^{-\kappa r_{ji}}}{r_{ji}^2} (y_j - y_i) - \alpha \sum_n \left(\kappa + \frac{1}{r_{jn}} \right) \frac{e^{-\kappa r_{jn}}}{r_{jn}^2} (y_j - y_n) \quad (3.26)$$

2 - Para a interação da partícula com carga q_2 com todas as outras:

$$\frac{\partial V}{\partial x_j} = -\alpha^2 \sum_{i \neq j} \left(\kappa + \frac{1}{r_{ji}} \right) \frac{e^{-\kappa r_{ji}}}{r_{ji}^2} (x_j - x_i) - \alpha \sum_n \left(\kappa + \frac{1}{r_{jn}} \right) \frac{e^{-\kappa r_{jn}}}{r_{jn}^2} (x_j - x_n) \quad (3.27)$$

e

$$\frac{\partial V}{\partial y_i} = m\omega_0^2 y_j - \alpha \sum_{i \neq j} \left(\kappa + \frac{1}{r_{ji}} \right) \frac{e^{-\kappa r_{ji}}}{r_{ji}^2} (y_j - y_i) - \alpha \sum_n \left(\kappa + \frac{1}{r_{jn}} \right) \frac{e^{-\kappa r_{jn}}}{r_{jn}^2} (y_j - y_n) \quad (3.28)$$

Em seguida, obtém a derivada segunda para o cálculo da matriz dinâmica:

1 - Para a interação da partícula com carga q_1 com todas as outras:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V}{\partial x_j^2} &= \sum_{i \neq j} \left\{ \frac{(x_j - x_i)^2}{r_{ji}^5} - \left(\kappa + \frac{1}{r_{ji}} \right) \left[-\kappa(x_j - x_i)^2 + \frac{1}{r_{ji}^2} - \frac{2(x_j - x_i)^2}{r_{ji}^4} \right] \right\} e^{-\kappa r_{ji}} + \\ &\alpha \sum_n \left\{ \frac{(x_j - x_n)^2}{r_{jn}^5} - \left(\kappa + \frac{1}{r_{jn}} \right) \left[-\kappa(x_j - x_n)^2 + \frac{1}{r_{jn}^2} - \frac{2(x_j - x_n)^2}{r_{jn}^4} \right] \right\} e^{-\kappa r_{jn}} \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V}{\partial y_j^2} &= \sum_{q \neq j} \left\{ \frac{(y_j - y_q)^2}{r_{jq}^5} - \left(\kappa + \frac{1}{r_{jq}} \right) \left[-\kappa(y_j - y_q)^2 + \frac{1}{r_{jq}^2} - \frac{2(y_j - y_q)^2}{r_{jq}^4} \right] \right\} e^{-\kappa r_{jq}} + \\ &\alpha \sum_n \left\{ \frac{(y_j - y_n)^2}{r_{jn}^5} - \left(\kappa + \frac{1}{r_{jn}} \right) \left[-\kappa(y_j - y_n)^2 + \frac{1}{r_{jn}^2} - \frac{2(y_j - y_n)^2}{r_{jn}^4} \right] \right\} e^{-\kappa r_{jn}} \quad (3.30) \\ &+ m\omega_0 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_i} = \left\{ \frac{-(x_j - x_i)^2}{r_{ji}^5} - \left(\kappa + \frac{1}{r_{ji}} \right) \left[\kappa(x_j - x_i)^2 + \frac{1}{r_{ji}^2} - \frac{2(x_j - x_i)^2}{r_{ji}^4} \right] \right\} e^{-\kappa r_{ji}} \quad (3.31)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_n} = -\alpha \left\{ \frac{(x_j - x_n)^2}{r_{jn}^5} + \left(\kappa + \frac{1}{r_{jn}} \right) \left[\kappa(x_j - x_n)^2 - \frac{1}{r_{jn}^2} + \frac{2(x_j - x_n)^2}{r_{jn}^4} \right] \right\} e^{-\kappa r_{jn}} \quad (3.32)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial y_j} = & \sum_{i \neq j} \left\{ \frac{(x_j - x_i)(y_j - y_i)}{r_{ji}^5} - \left(\kappa + \frac{1}{r_{ji}} \right) \left[-\kappa(x_j - x_i)(y_j - y_i) + \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{1}{r_{ji}^2} - \frac{2(x_j - x_i)(y_j - y_i)}{r_{ji}^4} \right] \right\} e^{-\kappa r_{ji}} + \alpha \sum_n \left\{ \frac{(x_j - x_n)(y_j - y_n)}{r_{jn}^5} - \right. \\ & \left. \left(\kappa + \frac{1}{r_{jn}} \right) \left[-\kappa(x_j - x_n)(y_j - y_n) + \frac{1}{r_{jn}^2} - \frac{2(x_j - x_n)(y_j - y_n)}{r_{jn}^4} \right] \right\} e^{-\kappa r_{jn}} \end{aligned} \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial y_i} = & \left\{ \frac{-(x_j - x_i)(y_j - y_i)}{r_{ji}^5} - \left(\kappa + \frac{1}{r_{ji}} \right) \left[\kappa(x_j - x_i)(y_j - y_i) + \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{1}{r_{ji}^2} - \frac{2(x_j - x_i)(y_j - y_i)}{r_{ji}^4} \right] \right\} e^{-\kappa r_{ji}} \end{aligned} \quad (3.34)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial y_n} = & -\alpha \left\{ \frac{(x_j - x_n)(y_j - y_n)}{r_{jn}^5} + \left(\kappa + \frac{1}{r_{jn}} \right) \left[\kappa(x_j - x_n)(y_j - y_n) - \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{1}{r_{jn}^2} + \frac{2(x_j - x_n)(y_j - y_n)}{r_{jn}^4} \right] \right\} e^{-\kappa r_{jn}} \end{aligned} \quad (3.35)$$

2 - Para a interação da partícula com carga q_2 com todas as outras:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V}{\partial x_j^2} = \alpha \frac{\partial^2 V_{1,1}}{\partial x_j^2}; \quad \frac{\partial^2 V}{\partial y_j^2} = \alpha \frac{\partial^2 V_{1,1}}{\partial y_j^2}; \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_i} = \alpha \frac{\partial^2 V_{1,1}}{\partial x_j \partial x_i} \\ \frac{\partial^2 V_{2,1}}{\partial x_j \partial x_n} = \frac{\partial^2 V_{1,2}}{\partial x_j \partial x_n}; \quad \frac{\partial^2 V_{2,2}}{\partial x_j \partial j_j} = \alpha \frac{\partial^2 V_{1,1}}{\partial x_j \partial j_j}; \quad \frac{\partial^2 V_{2,1}}{\partial x_j \partial y_i} = \frac{\partial^2 V_{1,2}}{\partial x_j \partial y_i}; \quad \frac{\partial^2 V_{2,1}}{\partial x_j \partial y_n} = \frac{\partial^2 V_{1,2}}{\partial x_j \partial y_n} \end{aligned} \quad (3.36)$$

Após a descrição das expressões acima e fazendo o uso da notação:

$$\begin{aligned} f_j^{xx} = \frac{\partial^2 V(\vec{R}_m - \vec{R}_j)}{\partial x_m^2}; \quad f_j^{xx} = f_{j,1,1}^{xx} + f_{j,2,2}^{xx} + f_{j,1,2}^{xx} + f_{2,1}^{xx} \\ f_j^{yy} = \frac{\partial^2 V(\vec{R}_m - \vec{R}_j)}{\partial y_m^2}; \quad f_j^{yy} = f_{j,1}^{yy} + f_{j,2}^{yy}, \end{aligned}$$

que as posições de equilíbrio das partículas são em $y = 0$, $x_1 = 2ja$ (para as partículas com carga q_1) e $x_2 = (2j - 1)a$ (para as partículas com carga q_2), ou seja, $y_j - y_n = y_j - y_m = 0$ e $x_j - x_n = -2ja^*$; $x_j - x_m = -(2j - 1)a^*$, onde $j = -\infty, \dots, \infty$ e que distância entre partículas, densidade e vetor de onda são dados, em unidades adimensionais, por: $a^* = \frac{a}{r_0}$; $n^* = \frac{2r_0}{a} = \frac{2}{a^*}$; $k^* = \frac{ka}{\pi}$; obtém-se:

$$\begin{aligned}
A_{j,1,1}^{xx} &= \alpha \sum_j n^{*3} \frac{e^{-\kappa(2j-1)/n^*}}{(2j-1)^3} \left[2 + \frac{2\kappa(2j-1)}{n^*} + \frac{\kappa(2j-1)^2}{n^{*2}} \right] \\
&\quad + \sum_j n^{*3} \frac{e^{-2\kappa j/n^*}}{(2j)^3} \left[2 + \frac{4\kappa j}{n^*} + \frac{(2\kappa j)^2}{n^{*2}} \right] [1 - \cos(2kja^*)]
\end{aligned} \tag{3.37}$$

$$\begin{aligned}
A_{j,2,2}^{xx} &= \alpha \sum_j n^{*3} \frac{e^{-\kappa(2j-1)/n^*}}{(2j-1)^3} \left[2 + \frac{2\kappa(2j-1)}{n^*} + \frac{\kappa(2j-1)^2}{n^{*2}} \right] \\
&\quad + \alpha^2 \sum_j n^{*3} \frac{e^{-2\kappa j/n^*}}{(2j)^3} \left[2 + \frac{4\kappa j}{n^*} + \frac{(2\kappa j)^2}{n^{*2}} \right] [1 - \cos(2kja^*)]
\end{aligned} \tag{3.38}$$

$$\begin{aligned}
A_{j,1,1}^{yy} &= -\alpha \sum_j n^{*3} \frac{e^{-\kappa(2j-1)/n^*}}{(2j-1)^3} \left[1 + \frac{\kappa(2j-1)}{n^*} \right] - \\
&\quad \sum_j n^{*3} \frac{e^{-2\kappa j/n^*}}{(2j)^3} \left[1 + \frac{2\kappa j}{n^*} \right] [1 - \cos(2kja^*)]
\end{aligned} \tag{3.39}$$

$$\begin{aligned}
A_{j,2,2}^{yy} &= -\alpha \sum_j n^{*3} \frac{e^{-\kappa(2j-1)/n^*}}{(2j-1)^3} \left[1 + \frac{\kappa(2j-1)}{n^*} \right] - \\
&\quad \alpha^2 \sum_j n^{*3} \frac{e^{-2\kappa j/n^*}}{(2j)^3} \left[1 + \frac{2\kappa j}{n^*} \right] [1 - \cos(2kja^*)]
\end{aligned} \tag{3.40}$$

$$A_{j,1,1}^{xy} = A_{j,1,1}^{yx} = 0 \tag{3.41}$$

pois $y_i - y_j = 0$

$$A_{j,1,2}^{xx} = \alpha \sum_j n^{*3} \frac{e^{-\kappa(2j-1)/n^*}}{(2j-1)^3} \left[2 + \frac{2\kappa(2j-1)}{n^*} + \frac{\kappa(2j-1)^2}{n^{*2}} \right] [\cos(k(2j-1)a^*)] \tag{3.42}$$

$$A_{j,1,2}^{xy} = A_{j,1,2}^{yx} = 0 \tag{3.43}$$

pois $y_j - y_m = 0$

$$A_{j,1,2}^{yy} = \alpha \sum_j n^{*3} \frac{e^{-\kappa(2j-1)/n^*}}{(2j-1)^3} \left[1 + \frac{\kappa(2j-1)}{n^*} \right] [\cos(k(2j-1)a^*)] \quad (3.44)$$

$$A_{j,1,2}^{xy} = A_{j,1,2}^{yx}; A_{j,2,1}^{xy} = A_{j,2,1}^{yx} \quad (3.45)$$

3.3.3 Sistema Binário - Configuração de duas Cadeias

O cálculo das frequências dos modos normais da configuração de duas cadeias é similar ao apresentado na seção anterior. A diferença está apenas nos termos da matriz dinâmica. Por essa razão apresenta-se nesta seção apenas o cálculo desses termos.

De acordo com a configuração da Figura 17, Tem-se o seguinte potencial de interação: $V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$, onde:

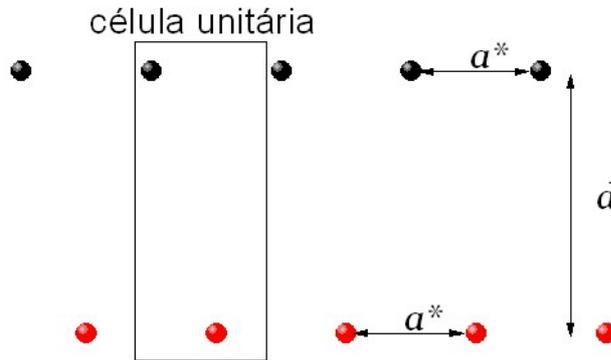


Figura 17: Configuração de 2 cadeias. Observe que há uma quebra de simetria

$V_1 \longrightarrow$ é o potencial de interação entre partículas com carga de valor q_1

$V_2 \longrightarrow$ é o potencial de interação entre partículas com carga de valor q_2

$V_3 \longrightarrow$ é o potencial de interação entre partículas com cargas de valor q_1 e q_2

$V_4 \longrightarrow$ é o potencial de confinamento

O procedimento para a configuração de duas cadeias é semelhante ao de uma cadeia com algumas diferenças: Primeiro, que na configuração de duas cadeias as posições de equilíbrio das partículas mudam apenas na posição y , onde as partículas com carga q_1 e q_2 se localizam na posição $y \neq 0$, obtendo assim uma distância d entre as cadeias (ver

Figura 17). Segundo, que os termos da matriz dinâmica são todos não nulos. A matriz dinâmica nesse caso, contém os termos:

$$A_{j,1,1}^{xx} = \alpha \sum_j n^{*3} \frac{e^{-\kappa r_j/n^*}}{r_j^3} \left\{ \frac{(2j-1)^2}{r_j^2} - \left(\kappa + \frac{n^*}{r_j} \right) \left[-\frac{\kappa(2j-1)^2}{n^{*2}} - \frac{2(2j-1)^2}{n^* r_j} \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_j n^{*3} \frac{e^{-2\kappa j/n^*}}{(2j)^3} \left[2 + \frac{4\kappa j}{n^*} + \frac{(2\kappa j)^2}{n^{*2}} \right] [1 - \cos(2kja^*)] \right\} \quad (3.46)$$

$$A_{j,2,2}^{xx} = \alpha \sum_j n^{*3} \frac{e^{-\kappa r_j/n^*}}{r_j^3} \left\{ \frac{(2j-1)^2}{r_j^2} - \left(\kappa + \frac{n^*}{r_j} \right) \left[-\frac{\kappa(2j-1)^2}{n^{*2}} - \frac{2(2j-1)^2}{n^* r_j} \right. \right. \\ \left. \left. + \alpha^2 \sum_j n^{*3} \frac{e^{-2\kappa j/n^*}}{(2j)^3} \left[2 + \frac{4\kappa j}{n^*} + \frac{(2\kappa j)^2}{n^{*2}} \right] [1 - \cos(2kja^*)] \right\} \quad (3.47)$$

$$A_{j,1,1}^{yy} = \alpha \sum_j n^{*3} \frac{e^{-\kappa r_j/n^*}}{r_j^3} \left\{ \frac{c^2}{r_j^2} - \left(\kappa + \frac{n^*}{r_j} \right) \left[-\frac{\kappa c^2}{n^{*2}} - \frac{2c^2}{n^* r_j} + \frac{r_j}{n^*} \right] \right\} \\ + \sum_j n^{*3} \frac{e^{-2\kappa j/n^*}}{(2j)^3} \left[1 + \frac{2\kappa j}{n^*} \right] [1 - \cos(2kja^*)] \quad (3.48)$$

$$A_{j,2,2}^{yy} = \alpha \sum_j n^{*3} \frac{e^{-\kappa r_j/n^*}}{r_j^3} \left\{ \frac{c^2}{r_j^2} - \left(\kappa + \frac{n^*}{r_j} \right) \left[-\frac{\kappa c^2}{n^{*2}} - \frac{2c^2}{n^* r_j} + \frac{r_j}{n^*} \right] \right\} \\ + \sum_j n^{*3} \frac{e^{-2\kappa j/n^*}}{(2j)^3} \left[1 + \frac{2\kappa j}{n^*} \right] [1 - \cos(2kja^*)] \quad (3.49)$$

$$A_{j,1,2}^{xx} = -\alpha \sum_j n^{*3} \frac{e^{-\kappa r_j/n^*}}{r_j^3} \left\{ \frac{(2j-1)^2}{r_j^2} + \left(\kappa + \frac{n^*}{r_j} \right) \left[\frac{\kappa(2j-1)^2}{n^{*2}} + \right. \right. \\ \left. \left. \frac{2(2j-1)^2}{n^* r_j} - \frac{r_j}{n^*} \right] \right\} [\cos(k^*(2j-1)a^*)] \quad (3.50)$$

$$A_{j,1,2}^{yy} = -\alpha \sum_j n^{*3} \frac{e^{-\kappa r_j/n^*}}{r_j^3} \left\{ \frac{c^2}{r_j^2} + \left(\kappa + \frac{n^*}{r_j} \right) \left[\frac{\kappa c^2}{n^{*2}} + \frac{2c^2}{n^* r_j} - \frac{r_j}{n^*} \right] \right\} \times \\ [\cos(k^*(2j-1)a^*)] \quad (3.51)$$

$$A_{j,1,2}^{xy} = A_{j,1,2}^{yx} = A_{j,1,1}^{xy} = A_{j,2,2}^{xy} = 0 \quad (3.52)$$

$$A_{j,1,2}^{xy} = A_{j,2,1}^{xy} = A_{j,1,2}^{yx} = A_{j,2,1}^{yx}; \quad A_{j,1,1}^{xy} = A_{j,1,1}^{yx}; \quad A_{j,2,2}^{xy} = A_{j,2,2}^{yx},$$

onde: $R_j = \sqrt{(2j)^2 + c^2}$; $r_j = \sqrt{(2j-1)^2 + c^2}$; $c = \frac{d}{a^*}$

3.4 Energia por partícula em configuração de multicadeias

As expressões analíticas para a energia mínima do sistema nas configurações de uma, duas, quatro, sete e oito cadeias são apresentadas abaixo. Essas configurações apresentadas são as observadas neste sistema. Todas as distâncias estão normalizadas em unidades da distância entre partículas a . A estrutura de uma cadeia é ilustrada na Figura 16. Observe que a configuração de menor energia ocorre quando partículas distintas estão dispostas alternadamente. A energia por partícula será dada por:

$$E_1 = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$$

onde:

($n^* = 2/a^*$) é a densidade do sistema

V_1 é o potencial de interação entre partículas com carga de valor q_1

V_2 é o potencial de interação entre partículas com carga de valor q_2

V_3 é o potencial de interação entre partículas com cargas de valores q_1 e q_2

V_4 é o potencial de confinamento (que nesse caso é nulo, uma vez que as partículas estão em $y = 0$)

Cálculo de V_1

$$V_1 = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{e^{-\kappa j a^*}}{j a^*}$$

onde a é a distância entre partículas de mesma carga. O primeiro somatório representa o

número de partículas com carga q_1 , ou seja, metade das partículas. Portanto:

$$V_1 = \frac{n^*}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-2\kappa j/n^*}}{j}$$

Cálculo de V_2

$$V_2 = \alpha^2 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{e^{-\kappa ja^*}}{ja^*}$$

Agora o primeiro somatório representa o número de partículas com carga q_1 . Portanto:

$$V_2 = \alpha^2 \frac{n^*}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-2\kappa j/n^*}}{j}$$

Cálculo de V_3

$$V_3 = \alpha \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-\kappa(j-0.5)a^*}}{(j-0.5)a^*}$$

Agora o primeiro somatório representa o número total de partículas. Portanto:

$$V_3 = \alpha \frac{n^*}{2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-2\kappa(j-0.5)/n^*}}{(j-0.5)}$$

Substituindo os cálculos de V_1 , V_2 e V_3 na expressão de E_1 , temos:

$$E_1 = (1 + \alpha^2) \frac{n^*}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-2\kappa j/n^*}}{j} + \alpha \frac{n^*}{2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-2\kappa(j-0.5)/n^*}}{(j-0.5)} \quad (3.53)$$

Para as outras cadeias, o procedimento dos cálculos é semelhante ao de uma cadeia. Portanto, para a configuração de duas cadeias (ver Figura 17) temos:

$$E_2 = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$$

A densidade da configuração de mínima energia no caso de duas cadeias é igual ao caso anterior de uma cadeia, ou seja, ($n^* = 2/a^*$)

V_1 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_1

$$V_1 = \frac{n^*}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-2\kappa j/n^*}}{j}$$

V_2 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_2

$$V_2 = \alpha^2 \frac{n^*}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-2\kappa j/n^*}}{j}$$

V_3 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valores q_1 e q_2

$$V_3 = \alpha \frac{n^*}{2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-2\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + c^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c^2}}$$

onde $c = d/a^*$ (d é a distância entre as cadeias para o meio do canal, que é um parâmetro variacional).

V_4 é o potencial de confinamento

$$V_4 = \frac{c^2}{n^{*2}}$$

Substituindo os cálculos de V_1 , V_2 , V_3 e V_4 na expressão de E_2 , temos:

$$E_2 = (1 + \alpha^2) \frac{n^*}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-2\kappa j/n^*}}{j} + \alpha \frac{n^*}{2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-2\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + c^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c^2}} + \frac{c^2}{n^{*2}} \quad (3.54)$$

Para a estrutura da quatro cadeias temos duas situações:

- Caso 1 - Partículas não alinhadas na vertical (ver Figura 18)

a energia por partícula é dada por:

$$E_4^I = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5 + V_6 + V_7$$

A densidade neste caso é dada por: ($n^* = 4/a^*$)

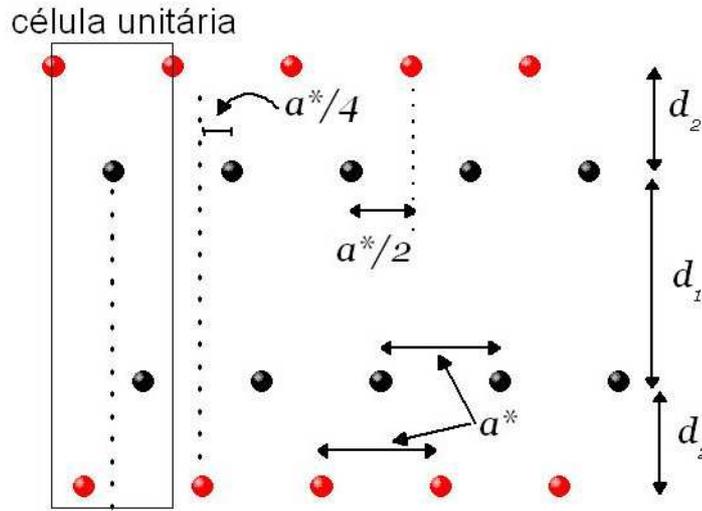


Figura 18: Configuração de 4 cadeias caso 1.

V_1 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_1 na mesma cadeia

$$V_1 = \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-4\kappa j/n^*}}{j}$$

V_2 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_2 na mesma cadeia

$$V_2 = \alpha^2 \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-4\kappa j/n^*}}{j}$$

V_3 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_1 em cadeias diferentes.

$$V_3 = \frac{n^*}{16} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + c_3)^2}} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + c_3)^2}} \right)$$

onde $c_1 = d_1/a$ e $c_3 = d_3/a$ (d_1 e d_3 são as distâncias entre as cadeias e o eixo $y=0$, que

são parâmetros variacionais).

V_4 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_2 em cadeias diferentes.

$$V_4 = \alpha^2 \frac{n^*}{16} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + c_2 + c_3 + c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + c_2 + c_3 + c_4)^2}} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + c_2 + c_3 + c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + c_2 + c_3 + c_4)^2}} \right)$$

onde $c_2 = d_2/a^*$ e $c_4 = d_4/a^*$ (d_2 e d_4 são as distâncias entre as cadeias com cargas diferentes).

V_5 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valores q_1 e q_2 em cadeias diferentes e não alinhadas na vertical.

$$V_5 = \alpha \frac{n^*}{8} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2}} + \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + c_4^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_4^2}} \right)$$

V_6 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valores q_1 e q_2 em cadeias diferentes e não alinhados na vertical.

$$V_6 = \alpha \frac{n^*}{16} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2}} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2}} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + c_3 + c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + c_3 + c_4)^2}} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + c_3 + c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + c_3 + c_4)^2}} \right)$$

V_7 é o potencial de confinamento

$$V_7 = \frac{4}{n^{*2}} (2c_1^2 + 2c_1c_2 + c_2 + 2c_3^2 + 2c_3c_4 + c_4^2)$$

Substituindo os cálculos de $V_1, V_2, V_3, V_4, V_5, V_6$ e V_7 na expressão de E_4^I , temos:

$$\begin{aligned}
E_4^I = & (1 + \alpha^2) \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-4\kappa j/n^*}}{j} + \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.25)^2 + c_1^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + c_1^2}} \\
& + \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + c_1^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + c_1^2}} + \alpha^2 \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2)^2}} \\
& + \alpha^2 \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2)^2}} + \alpha \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2}} \\
& + \alpha \frac{n^*}{8} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2}} + \alpha \frac{n^*}{16} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + c_2)^2}} \right. \\
& \left. + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + c_2)^2}} \right) + \frac{4}{n^{*2}} (0.5c_1^2 + c_1c_2 + c_2^2)
\end{aligned} \tag{3.55}$$

- Caso 2 - Partículas alinhadas na vertical (ver Figura 19)

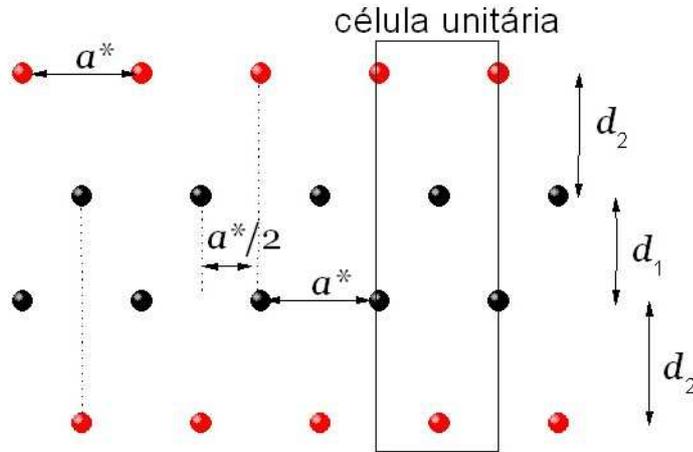


Figura 19: Configuração de 4 cadeias caso 2.

a energia por partícula é dado por:

$$E_4^{II} = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5 + V_6 + V_7$$

A densidade neste caso é dada por: ($n^* = 4/a^*$)

V_1 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_1 na mesma cadeia

$$V_1 = \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-4\kappa j/n^*}}{j}$$

V_2 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_2 na mesma cadeia

$$V_2 = \alpha^2 \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-4\kappa j/n^*}}{j}$$

V_3 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_1 em cadeias diferentes.

$$V_3 = \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + c_1^2}/n^*]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_1^2}}$$

onde $c_1 = d_1/a^*$ e $c_2 = d_2/a^*$ (d_1 e d_2 são as distâncias entre as cadeias para o meio do canal, que são parâmetros variacionais).

V_4 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_2 em cadeias diferentes.

$$V_4 = \alpha^2 \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2)^2}/n^*]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2)^2}}$$

V_5 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valores q_1 e q_2 em cadeias diferentes e na mesma vertical.

$$V_5 = \alpha \left(\frac{n^*}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{j^2 + (c_1 + c_2)^2}/n^*]}{\sqrt{j^2 + (c_1 + c_2)^2}} + \frac{n^* \exp[-4\kappa(c_1 + c_2)/n^*]}{8(c_1 + c_2)} \right)$$

V_6 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valores q_1 e q_2 em cadeias diferentes e não alinhados na vertical.

$$V_6 = \alpha \frac{n^*}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2}/n^*]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2}}$$

onde $c_1 = d_1/a^*$ e $c_2 = d_2/a^*$ (d_1 e d_2 são as distâncias entre as cadeias para o meio do canal, que são parâmetros variacionais).

V_7 é o potencial de confinamento

$$V_7 = \frac{2}{n^{*2}}(2c_1^2 + 4c_1c_2 + 4c_2^2)$$

Substituindo os cálculos de V_1 , V_2 , V_3 , V_4 , V_5 , V_6 e V_7 na expressão de E_4^{II} , temos:

$$\begin{aligned} E_4^{II} &= (1 + \alpha^2) \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-4\kappa j/n^*}}{j} + \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + c_1^2}/n^*]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_1^2}} + \\ &\alpha^2 \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2)^2}/n^*]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2)^2}} + \\ &\alpha \left(\frac{n^*}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{j^2 + (c_1 + c_2)^2}/n^*]}{\sqrt{j^2 + (c_1 + c_2)^2}} + \frac{n^* \exp[-4\kappa(c_1 + c_2)/n^*]}{8(c_1 + c_2)} \right) + \\ &\alpha \frac{n^*}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2}/n^*]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2}} + \frac{2}{n^{*2}}(2c_1^2 + 4c_1c_2 + 4c_2^2) \end{aligned} \quad (3.56)$$

Para a estrutura de sete cadeias (ver Figura 20), tem-se a energia por partícula dada por:

$$E_7 = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5 + V_6 + V_7 + V_8 + V_9 + V_{10} + V_{11} + V_{12} + V_{13} + V_{14}$$

A densidade neste caso é dada por: ($n^* = 8/a^*$)

V_1 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_1 na mesma cadeia

$$V_1 = \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa j/n^*}}{j} + \frac{n^*}{64} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa(j-2/3)/n^*}}{j-2/3} + \frac{n^*}{128} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa(j-1/3)/n^*}}{j-1/3}$$

$$V_5 = \alpha^2 \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + (2c_1 + 2c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (2c_1 + 2c_2 + c_3)^2}}$$

V_6 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_1 em cadeias diferentes

$$V_6 = \left(\frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{j^2 + 4c_1^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + 4c_1^2}} + \frac{n^*}{128} \frac{\exp[-16\kappa c_1/n^*]}{c_1} \right)$$

V_7 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_1 em cadeias diferentes

$$V_7 = \alpha^2 \frac{n^*}{32} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{j^2 + 4(c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + 4(c_1 + c_2 + c_3)^2}} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{j^2 + 4(c_1 + c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + 4(c_1 + c_2)^2}} \right) + \alpha^2 \frac{n^*}{64} \left(\frac{\exp[-16\kappa(c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*]}{2(c_1 + c_2 + c_3)^2} + \frac{\exp[-16\kappa(c_1 + c_2)^2/n^*]}{2(c_1 + c_2)^2} \right)$$

V_8 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valores q_1 e q_2

$$V_8 = \alpha \left(\frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{j^2 + (c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (c_2 + c_3)^2}} + \frac{n^*}{32} \frac{\exp[-8\kappa(c_2 + c_3)^2/n^*]}{(c_2 + c_3)^2} \right)$$

V_9 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valores q_1 e q_2

$$V_9 = \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2}}$$

V_{10} é o potencial de interação entre as partículas com carga de valores q_1 e q_2

$$V_{10} = \alpha \frac{n^*}{16} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-1/3)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-1/3)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2}} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-2/3)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-2/3)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2}} \right)$$

V_{11} é o potencial de interação entre as partículas com carga de valores q_1 e q_2

$$V_{11} = \alpha \frac{n^*}{16} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-1/6)^2 + (c_1 + c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-1/6)^2 + (c_1 + c_2)^2}} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-5/6)^2 + (c_1 + c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-5/6)^2 + (c_1 + c_2)^2}} \right)$$

V_{12} é o potencial de interação entre as partículas com carga de valores q_1 e q_2

$$V_{12} = \alpha \left(\frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{j^2 + (2c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (2c_1 + c_2 + c_3)^2}} + \frac{n^* \exp[-8\kappa(2c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*]}{32 (2c_1 + c_2 + c_3)^2} \right)$$

V_{13} é o potencial de interação entre as partículas com carga de valores q_1 e q_2

$$V_{13} = \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + (2c_1 + c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (2c_1 + c_2)^2}}$$

V_{14} é o potencial de confinamento.

$$V_{14} = \frac{16}{n^{*2}} \left(c_1^2 + (c_1 + c_2)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2 \right)$$

onde $c_1 = d_1/a^*$, $c_2 = d_2/a^*$, $c_3 = d_3/a^*$ e $c_4 = d_4/a^*$ (d_1 , d_2 , d_3 e d_4 são as distâncias entre as cadeias para o meio do canal, que são parâmetros variacionais). Substituindo os cálculos de V_1 , V_2 , V_3 , V_4 , V_5 , V_6 , V_7 , V_8 , V_9 , V_{10} , V_{11} , V_{12} , V_{13} e V_{14} na expressão de E_7 , temos:

$$\begin{aligned}
E_7 = & \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa j/n^*}}{j} + \frac{n^*}{64} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa(j-2/3)/n^*}}{j-2/3} + \alpha^2 \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa j/n^*}}{j} + \\
& \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-1/3)^2 + c_1^2/n^*}]}{\sqrt{(j-1/3)^2 + c_1^2}} + \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_3^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_3^2}} + \frac{n^*}{128} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa(j-1/3)/n^*}}{j-1/3} + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (2c_1 + 2c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (2c_1 + 2c_2 + c_3)^2}} + \frac{n^*}{128} \frac{\exp[-16\kappa c_1/n^*]}{c_1} + \\
& \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + 4c_1^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + 4c_1^2}} + \frac{16}{n^{*2}} \left(c_1^2 + (c_1 + c_2)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2 \right) + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{32} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + 4(c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + 4(c_1 + c_2 + c_3)^2}} + \right. \\
& \left. \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + 4(c_1 + c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + 4(c_1 + c_2)^2}} \right) + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{64} \left(\frac{\exp[-16\kappa(c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*]}{2(c_1 + c_2 + c_3)^2} + \frac{\exp[-16\kappa(c_1 + c_2)^2/n^*]}{2(c_1 + c_2)^2} \right) + \\
& \alpha \left(\frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + (c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (c_2 + c_3)^2}} + \frac{n^*}{32} \frac{\exp[-8\kappa(c_2 + c_3)^2/n^*]}{(c_2 + c_3)^2} \right) + \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-1/3)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-1/3)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2}} + \right. \\
& \left. \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-2/3)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-2/3)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2}} \right) + \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-1/6)^2 + (c_1 + c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-1/6)^2 + (c_1 + c_2)^2}} + \right. \\
& \left. \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-5/6)^2 + (c_1 + c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-5/6)^2 + (c_1 + c_2)^2}} \right) + \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-2/3)^2 + c_1^2/n^*}]}{\sqrt{(j-2/3)^2 + c_1^2}} + \\
& \alpha \left(\frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + (2c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (2c_1 + c_2 + c_3)^2}} + \frac{n^*}{32} \frac{\exp[-8\kappa(2c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*]}{(2c_1 + c_2 + c_3)^2} \right) + \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (2c_1 + c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (2c_1 + c_2)^2}}
\end{aligned} \tag{3.57}$$

Para a estrutura de oito cadeias(ver Figura 21), tem-se a energia por partícula dada por:

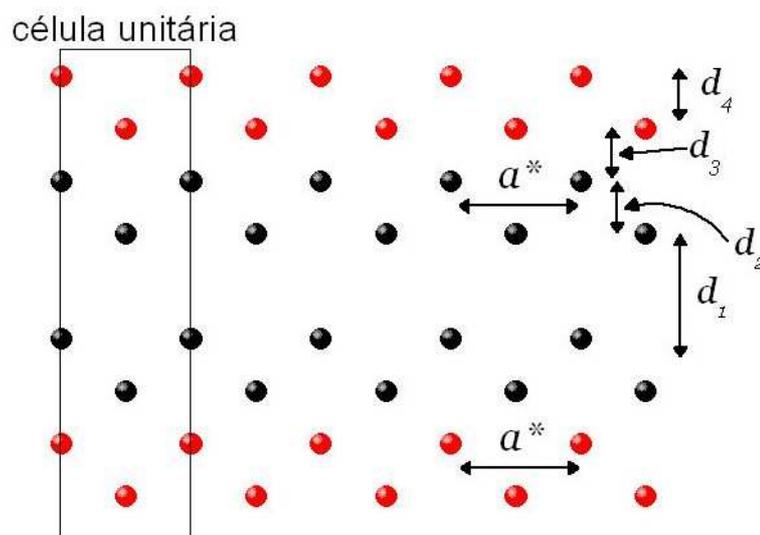


Figura 21: Configuração de 8 cadeias.

$$E_8 = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5 + V_6 + V_7 + V_8 + V_9 + V_{10} + \\ V_{11} + V_{12} + V_{13} + V_{14} + V_{15} + V_{16} + V_{17} + V_{18} + V_{19}$$

A densidade neste caso é dada por: ($n^* = 8/a^*$)

V_1 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_1 na mesma cadeia

$$V_1 = \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa j/n^*}}{j}$$

V_2 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_2 na mesma cadeia

$$V_2 = \alpha^2 \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa j/n^*}}{j}$$

V_3 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_1 em cadeias diferentes

$$V_3 = \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2}}$$

V_4 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_1 em cadeias diferentes

$$V_4 = \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_1^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_1^2}}$$

V_5 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_1 em cadeias diferentes

$$V_5 = \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + (c_1 + c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (c_1 + c_2)^2}} + \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa(c_1 + c_2/n^*)]}{(c_1 + c_2)}$$

V_6 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_1 em cadeias diferentes

$$V_6 = \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2)^2}}$$

V_7 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_2 em cadeias diferentes

$$V_7 = \alpha^2 \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_4^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_4^2}}$$

V_8 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_2 em cadeias diferentes.

$$V_8 = \alpha^2 \left(\frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3 + c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3 + c_4)^2}} + \frac{n^* \exp[-8\kappa(c_1 + 2c_2 + 2c_3 + c_4)/n^*]}{32(c_1 + 2c_2 + 2c_3 + c_4)} \right)$$

V_9 é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_2 em cadeias diferentes.

$$V_9 = \alpha^2 \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3 + 2c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3 + 2c_4)^2}}$$

V_{10} é o potencial de interação entre as partículas com carga de valor q_2 em cadeias diferentes.

$$V_{10} = \alpha^2 \left(\frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3)^2}} \right)$$

V_{11} é o potencial de interação entre as partículas com carga de valores q_1 e q_2

$$V_{11} = \alpha \left(\frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + (c_3 + c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (c_3 + c_4)^2}} + \frac{n^* \exp[-8\kappa(c_3 + c_4)/n^*]}{32(c_3 + c_4)} \right)$$

V_{12} é o potencial de interação entre as partículas com carga de valores q_1 e q_2

$$V_{12} = \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_2 + c_3 + c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_2 + c_3 + c_4)^2}}$$

V_{13} é o potencial de interação entre as partículas com carga de valores q_1 e q_2

$$V_{13} = \alpha \left(\frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + (c_1 + c_2 + c_3 + c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (c_1 + c_2 + c_3 + c_4)^2}} + \frac{n^* \exp[-8\kappa(c_1 + c_2 + c_3 + c_4)/n^*]}{32(c_1 + c_2 + c_3 + c_4)} \right)$$

V_{14} é o potencial de interação entre as partículas com carga de valores q_1 e q_2

$$V_{14} = \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3 + c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3 + c_4)^2}}$$

V_{15} é o potencial de interação entre as partículas com carga de valores q_1 e q_2

$$V_{15} = \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_3^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_3^2}}$$

V_{16} é o potencial de interação entre as partículas com carga de valores q_1 e q_2

$$V_{16} = \alpha \left(\frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + (c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (c_2 + c_3)^2}} + \frac{n^* \exp[-8\kappa(c_2 + c_3)/n^*]}{32(c_2 + c_3)} \right)$$

V_{17} é o potencial de interação entre as partículas com carga de valores q_1 e q_2

$$V_{17} = \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2}}$$

V_{18} é o potencial de interação entre as partículas com carga de valores q_1 e q_2

$$V_{18} = \alpha \left(\frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3)^2}} + \frac{n^* \exp[-8\kappa(c_1 + 2c_2 + c_3)/n^*]}{32(c_1 + 2c_2 + c_3)} \right)$$

V_{19} é o potencial de confinamento.

$$V_{19} = \frac{16}{n^{*2}} \left(\frac{c_1^2}{4} + \left(\frac{c_1}{2} + c_2 + c_3 \right)^2 + \left(\frac{c_1}{2} + c_2 + c_3 + c_4 \right)^2 \right)$$

onde $c_1 = d_1/a^*$, $c_2 = d_2/a^*$, $c_3 = d_3/a^*$ e $c_4 = d_4/a^*$ (d_1 , d_2 , d_3 e d_4 são as distâncias entre as cadeias para o meio do canal, que são parâmetros variacionais). Substituindo os cálculos de V_1 , V_2 , V_3 , V_4 , V_5 , V_6 , V_7 , V_8 , V_9 , V_{10} , V_{11} , V_{12} , V_{13} , V_{14} , V_{15} , V_{16} , V_{17} , V_{18} e V_{19} na expressão de E_8 , temos:

$$\begin{aligned}
E_8 = & (1 + \alpha^2) \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa j/n^*}}{j} + \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2}} + \\
& \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_1^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_1^2}} + \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + (c_1 + c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (c_1 + c_2)^2}} + \\
& \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa(c_1 + c_2/n^*)]}{(c_1 + c_2)} + \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2)^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_4^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_4^2}} + \\
& \alpha^2 \left(\frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3 + c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3 + c_4)^2}} + \right. \\
& \left. \frac{n^* \exp[-8\kappa(c_1 + 2c_2 + 2c_3 + c_4)/n^*]}{32(c_1 + 2c_2 + 2c_3 + c_4)} \right) + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3 + 2c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3 + 2c_4)^2}} + \\
& \alpha^2 \left(\frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3)^2}} + \right. \\
& \left. \alpha \left(\frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + (c_3 + c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (c_3 + c_4)^2}} + \frac{n^* \exp[-8\kappa(c_3 + c_4)/n^*]}{32(c_3 + c_4)} \right) \right) + \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_2 + c_3 + c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_2 + c_3 + c_4)^2}} + \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + (c_1 + c_2 + c_3 + c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (c_1 + c_2 + c_3 + c_4)^2}} +
\end{aligned} \tag{3.58}$$

$$\begin{aligned}
& \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3 + c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3 + c_4)^2}} + \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + c_3^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_3^2}} + \alpha \frac{n^*}{32} \frac{\exp[-8\kappa(c_1 + c_2 + c_3 + c_4)/n^*]}{(c_1 + c_2 + c_3 + c_4)} + \\
& \alpha \left(\frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{j^2 + (c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (c_2 + c_3)^2}} + \frac{n^*}{32} \frac{\exp[-8\kappa(c_2 + c_3)/n^*]}{(c_2 + c_3)} \right) + \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2}} + \\
& \alpha \left(\frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{j^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3)^2}} + \frac{n^*}{32} \frac{\exp[-8\kappa(c_1 + 2c_2 + c_3)/n^*]}{(c_1 + 2c_2 + c_3)} \right) + \\
& \frac{16}{n^{*2}} \left(0.25c_1^2 + (0.5c_1 + c_2 + c_3)^2 + (0.5c_1 + c_2 + c_3 + c_4)^2 \right)
\end{aligned}$$

4 *Resultados e Discussões*

4.1 Introdução

Neste Capítulo, apresentam-se os resultados do sistema descrito no capítulo anterior. O objetivo desse trabalho é estudar a estrutura de um sistema *quasi*-unidimensional composto por dois tipos de partículas carregadas. Para isso, considerou-se um método analítico, no qual a energia do sistema é calculada para diversos arranjos das partículas. A comparação das energias das várias estruturas analisadas permite a determinação daquela que representa o estado fundamental.

O procedimento analítico não foi o único considerado. Simulações computacionais, através do método de Dinâmica Molecular, foram também utilizadas. Em muitos casos, principalmente naqueles em que a densidade do sistema é elevada, a configuração obtida serviu de base para determinar, analiticamente, a configuração de mínima energia. Isto se deve ao fato de que em sistemas com um grande número de partículas, caso estudado nesta dissertação, a ocorrência de diversas estruturas ou configurações estáveis com energia ligeiramente maior que a configuração do estado fundamental é bastante comum. Muitas vezes, uma mistura de estruturas pode ser observada. Os resultados apresentados neste capítulo são uma extensão daqueles mostrados na referência [35], onde apenas um tipo de partícula foi considerado.

A combinação da interação repulsiva entre partículas e o potencial externo atrativo conduz a um rico diagrama de fase em função do parâmetro de blindagem κ e da densidade n^* do sistema. Em geral, a estrutura do sistema consiste de cadeias paralelas, onde o número dessas cadeias depende dos valores de κ e de n^* . A mudança de uma configuração para outra ocorre através de uma transição de primeira ou de segunda ordem.

4.2 Propriedades Estruturais

4.2.1 Configurações de Equilíbrio

Em geral, devido ao potencial de confinamento externo, as partículas carregadas cristalizam-se em uma configuração de cadeias alinhadas perpendicularmente à direção de confinamento. Como comentado na seção 3.1, o número de cadeias depende do alcance de interação entre as partículas, da densidade e das cargas das partículas. Na maioria dos casos estudados, cada cadeia possui a mesma densidade linear n^* (número de partículas por unidade de comprimento). No entanto, a configuração de sete cadeias apresenta uma anisotropia na distribuição de partículas. Neste caso, cadeias internas possuem densidade maior que as cadeias localizadas na extremidade do sistema. Esse resultado será discutido em detalhes mais adiante. A fim de determinar a configuração do estado fundamental, a energia por partícula foi obtida analiticamente.

Os cálculos das energias para as várias configurações de mínima energia observadas foram apresentados no capítulo 3. Para determinar a configuração de mínima energia, diversos arranjos foram considerados. As energias de todas as configurações foram obtidas analiticamente e os valores, comparados. A estrutura de menor valor de energia será aqui denominada de estado fundamental, enquanto que as outras configurações serão definidas como configurações metaestáveis. As expressões da energia por partícula para todas as outras estruturas consideradas são apresentadas no apêndice A

Os resultados apresentados aqui são para um sistema binário com cargas $q_1 = 1.0$ e $q_2 = 2.0$, de modo que o parâmetro $\alpha = 2.0$. Todas as partículas têm o mesmo valor de massa. As energias por partícula das várias configurações são obtidas em função da densidade linear do sistema e, em função do parâmetro de blindagem do potencial de interação entre as partículas (κ).

Na caso de cadeias múltiplas, para minimizar a energia de interação, uma tendência natural do sistema é maximizar a separação entre partículas em cadeias diferentes. No caso em que as partículas se cristalizam em uma única cadeia (Figura 16), a energia mínima será obtida quando as partículas são colocadas no eixo x, onde o potencial de confinamento é zero. Neste caso, a densidade linear é $n = 2r_0/a$, e a coordenada x das partículas com carga q_1 é $x_i = 2ia$ e com carga q_2 é $x'_i = (2i - 1)a$, com $i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \infty$, ou seja, partículas distintas estão alinhadas em posições alternadas. A energia por a partícula foi mostrada no capítulo anterior (ver capítulo 3 - equação (3.53)).

Na configuração de duas cadeias, as partículas cristalizam-se em duas linhas paralelas separadas por uma distância d e deslocadas por uma distância $a^*/2$ ao longo do eixo x . As duas linhas de partículas são formadas da seguinte maneira: uma linha só com partículas com cargas q_1 , e a outra linha com carga q_2 (Figura 17). A energia por a partícula foi mostrada no capítulo anterior (ver capítulo 3 - equação (3.54)), onde $n = 2/a^*$ e ($c = d/a^*$). O primeiro termo da Eq. (3.54) é a energia potencial de interação entre partículas em uma mesma cadeia com carga, o segundo termo é a energia devido a interação entre partículas localizadas em cadeias distintas e o último termo representa a energia devido ao potencial de confinamento. De forma similar, calcula-se cuidadosamente a energia para as outras estruturas de cadeias. Pela simetria, há duas distância entre cadeias na estrutura de quatro cadeias, três na estrutura de sete cadeias e quatro na estrutura de oito cadeias. As expressões correspondentes da energia por partícula foram apresentadas no capítulo 3.

Em cada expressão obtida, minimiza-se a energia de cada configuração com respeito a separação entre as cadeias, obtendo-se assim a energia do estado fundamental (configuração de equilíbrio). Como exemplo, mostra-se na Figura 23, a energia por partícula E em função da densidade n^* para $\kappa = 1.54$ (por exemplo). As configurações correspondentes ao estado de mínima energia também são mostradas. O sistema passa pela seguinte seqüência de transições de fase: 1cadeia \rightarrow 2 cadeias \rightarrow 4 cadeias (caso 2) \rightarrow 7 cadeias \rightarrow 8 cadeias com o aumento da densidade. Essa seqüência foi observada para diferentes valores de n^* e κ , conforme será comentado mais adiante. Com exceção da transição de uma para duas cadeias, todas as outras transições estruturais de primeira ordem, caracterizadas aqui por uma descontinuidade na derivada primeira da energia em relação a densidade.

Um fato bastante interessante pode ser observado na transição de uma para duas cadeias. Ocorre uma surpreendente separação dos diferentes tipos de carga em cadeias distintas. Essa quebra espontânea de simetria na distribuição de cargas do sistema foi observada para diferentes valores do parâmetro κ . Na literatura científica, podemos também observar esta segregação de partículas com cargas diferentes [41]. Essa experiência contém dois tipos de grãos (vermelho e azul) com cargas diferentes, onde esses grãos, inicialmente misturados, são jogados em um recipiente e segregam espontaneamente devido as interações eletrostáticas (Ver Figura 22).

Na Figura 24, as curvas da energia por partícula em função da densidade obtidas analiticamente são comparadas com a curva obtida das simulações numéricas. Como pode ser observado, os resultados, em ambas aproximações, são bastante consistentes.

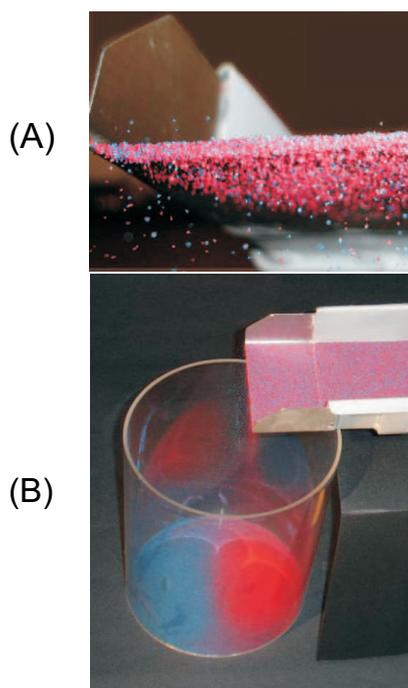


Figura 22: (A) Grãos de areia azul e vermelho misturados em um funil. (B) Os grãos caindo em um recipiente e segregando-se espontaneamente devido as interações eletrostáticas. Os grãos azul e vermelho tem cargas diferentes. Da referência [41]

Nos “insets” (1), (2), (3), (4), (5) e (6) da Figura 24, observa-se apenas uma parte da configuração final obtida na simulação que serviu como direção para encontrar as configurações de menor energia através dos cálculos analíticos. Esse procedimento foi usado, porque as configurações obtidas das simulações eram coexistência de configurações. Na Figura 24, mostra-se também que para determinados valores de densidade, mais de uma configuração pode ser estável. Por exemplo, no “no inset” (a), a configuração de uma cadeia aparece com energia um pouco maior que a energia da configuração de duas cadeias na região $n^* > 0.82544$. O mesmo pode ser observado nos “insets” (b), (c), (d) e (e) em termos dos valores da densidade 1.05, 1.77, 3.44 e 5.04, respectivamente.

No “inset” (2) da Figura 24, foi observado que esta não era a configuração de mínima energia. A configuração de mínima energia para esta configuração foi observado quando as partículas de mesma carga se arranjavam em cadeias distintas (Figura 25). Na Figura 25(a), a configuração inicial é aleatória e após a simulação, as partículas se arranjam em duas cadeias com mistura de partículas nas cadeias. A energia por partícula nesse caso foi de 0.37112. Já na Figura 25(b), a configuração inicial é um arranjo de duas cadeias com partículas de mesma carga em cadeias distintas e após a simulação, ela permanecem nessa configuração com uma energia por partícula de 0.37097 que é menor que o caso (a).

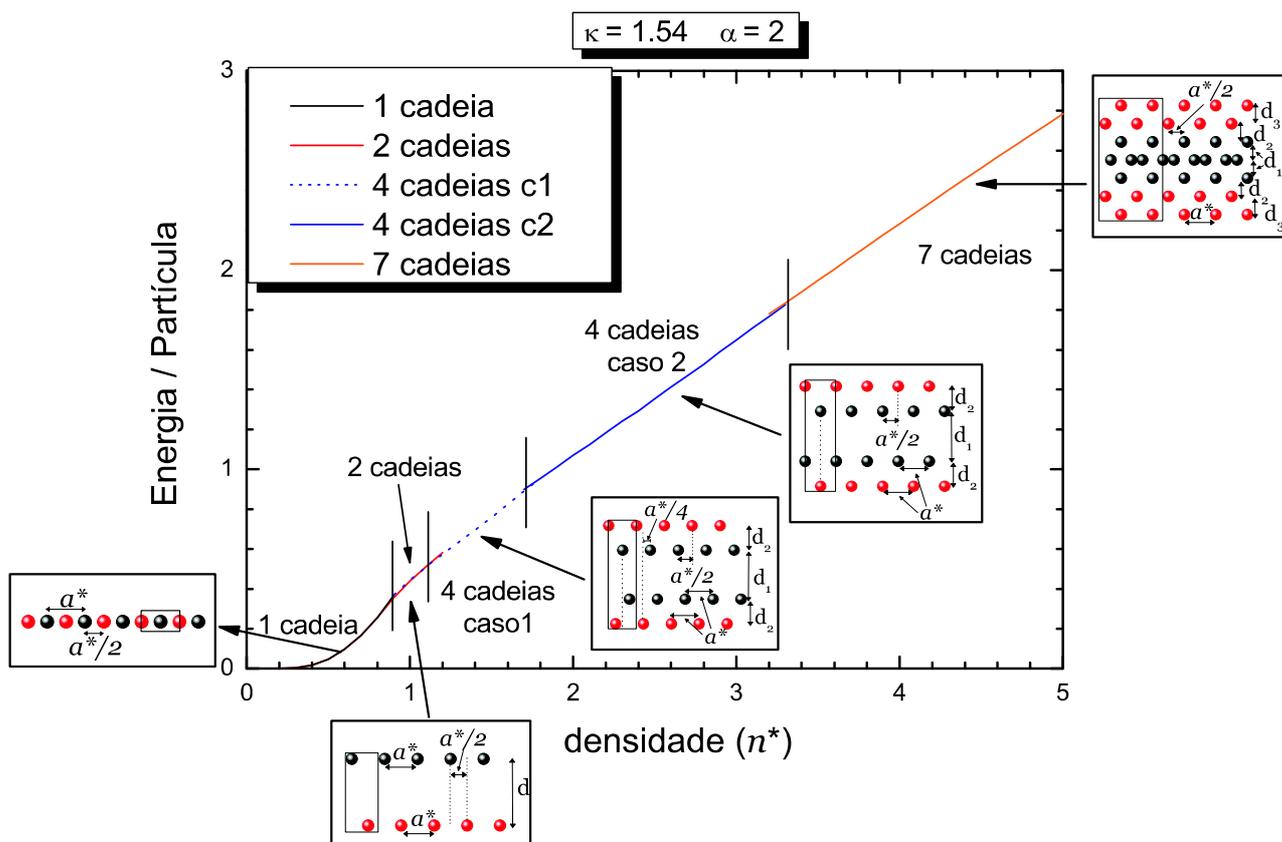


Figura 23: Configurações de cadeias de menor energia por partícula em função da densidade para $\kappa = 1.54$, $q_1 = 1.0$ e carga $q_2 = 2.0$.

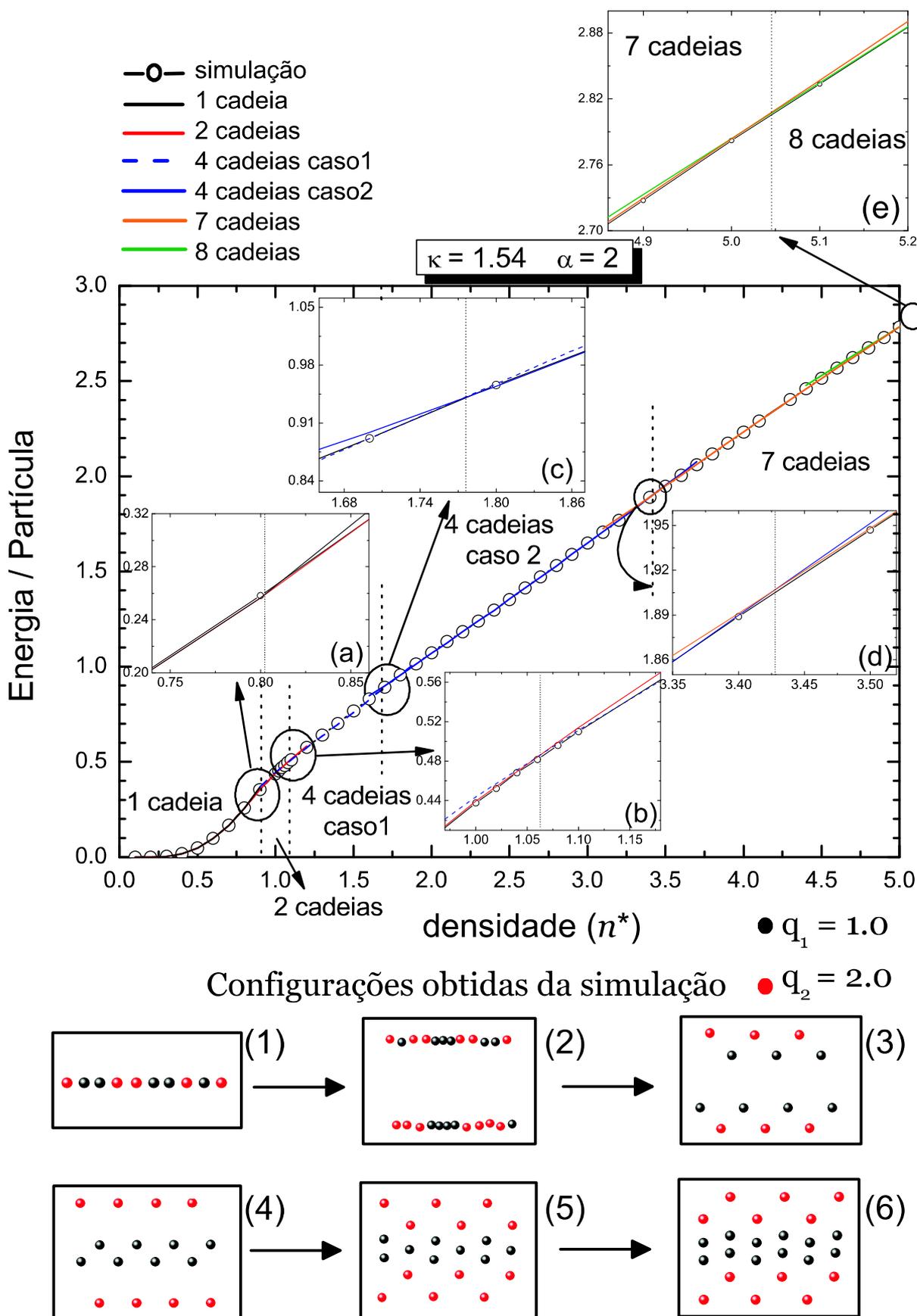


Figura 24: A energia por partícula como função da densidade, obtida analiticamente, para o caso com $\kappa = 1.54$ e $\alpha = 2.0$. As correspondentes configurações, obtidas da simulação, de mínima energia também são mostradas.

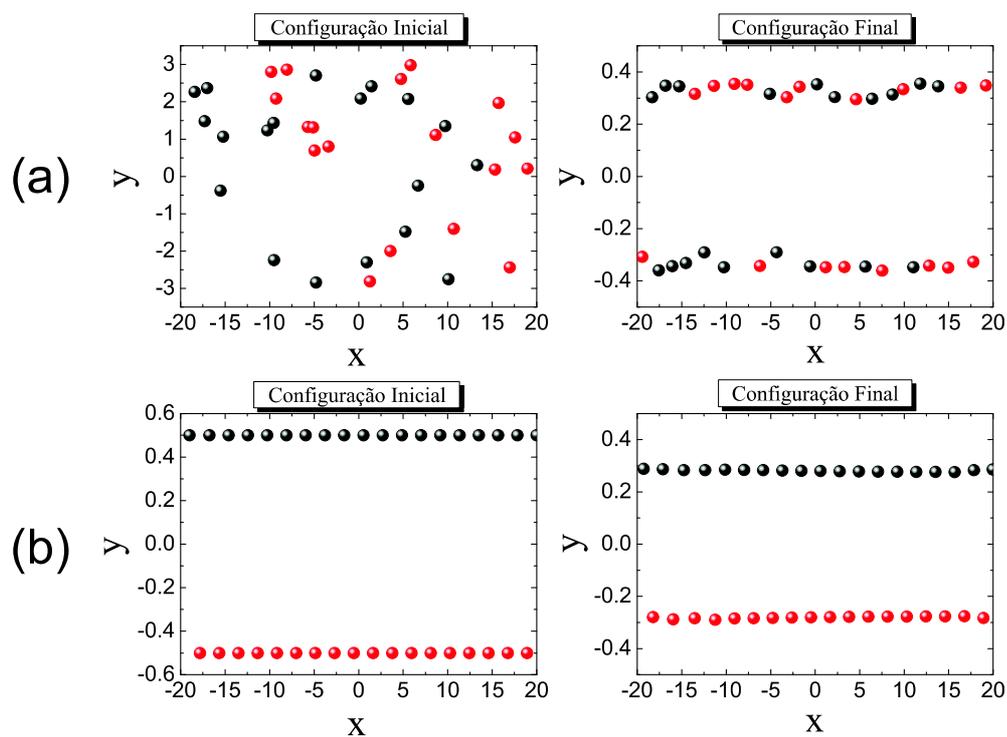


Figura 25: Configurações de duas cadeias obtidas em duas situações: (a) configuração inicial aleatória e (b) configuração inicial de duas cadeias com partículas de mesma carga em cadeias distintas. Simulações obtidas com $\kappa = 1.54$ e $\alpha = 2.0$.

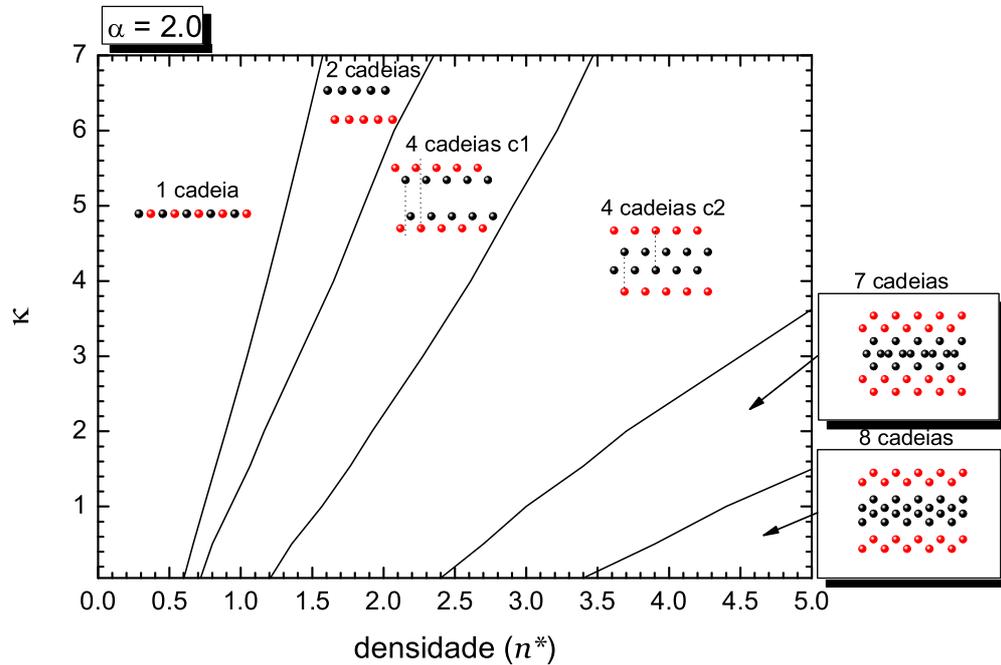


Figura 26: diagrama de fase para $q_1 = 1.0$ e carga $q_2 = 2.0$.

Conforme comentado anteriormente, calcula-se as configurações de mínima energia em função da densidade do sistema para diversos valores de κ (sempre considerando $\alpha = 2.0$); ou seja, em função do alcance do potencial de interação. De acordo com os resultados obtidos, a influência do alcance da interação repulsiva entre as partículas não é relevante a ponto de produzir novas configurações de equilíbrio. Quando κ é variado, observa-se modificações apenas na densidade na qual ocorrem as transições entre as várias estruturas obtidas. Os resultados analíticos para diferentes valores de κ e n^* são sumarizadas em um diagrama de fase, mostrado na Figura 26. Observe que quando o valor de κ aumenta, o ponto de transição se desloca para valores maiores de n^* . Isso ocorre porque o aumento de κ torna o potencial de curto alcance e, conseqüentemente, uma partícula só sofrerá influência da repulsão eletrostática da outra partícula quando estiverem suficientemente próximas e para que isso ocorra é necessário aumentar a densidade. A figura 27 mostra a relação da densidade de transição entre uma e duas cadeias em função do parâmetro de blindagem κ . Os pontos foram ajustados por uma função dada por $n^* = (0.61377 \pm 0.006) + (0.13964 \pm 0.002)\kappa$. Observe que a densidade varia linearmente com κ e o erro

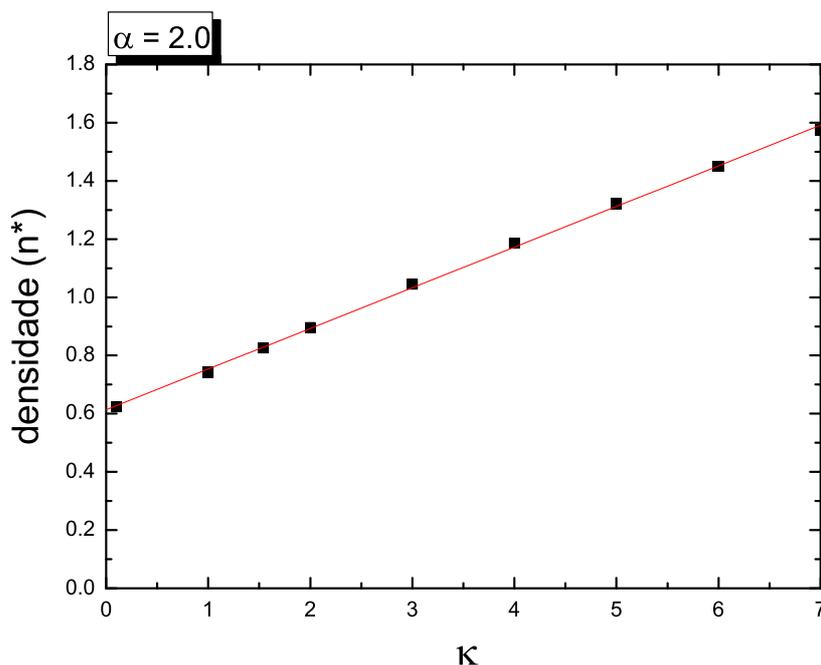


Figura 27: Densidade em função do parâmetro de blindagem κ para $\alpha = 2.0$

apresentado é menor que 1%. A relação foi feita para o valor de $\alpha = 2.0$ e confirma o resultado da Figura 26. De acordo com a Figura 26, observa-se a seguinte seqüência das transições em função da densidade: de uma para duas estruturas de cadeias depois para configuração de quatro cadeias (caso 1), onde as partículas de carga q_1 estão deslocadas por uma distância de $a^*/4$ (onde a^* é a distância entre duas partículas vizinhas da mesma cadeia) com as partículas de carga q_2 , depois mais uma configuração de quatro cadeias (caso 2), onde agora as partículas estão alinhadas na vertical, depois para sete cadeias e finalmente, oito cadeias.

A posição lateral relativa das diferentes cadeias é descrita na Figura 28 em função da densidade n^* . No caso de quatro cadeias (caso 1 e caso 2), a distância entre cadeias cresce com a da densidade, com algumas diferenças. No primeiro regime de quatro cadeias do diagrama de fase, a distância entre as duas cadeias internas é maior do que a distância entre as cadeias internas e externas; no segundo regime, acontece o contrário.

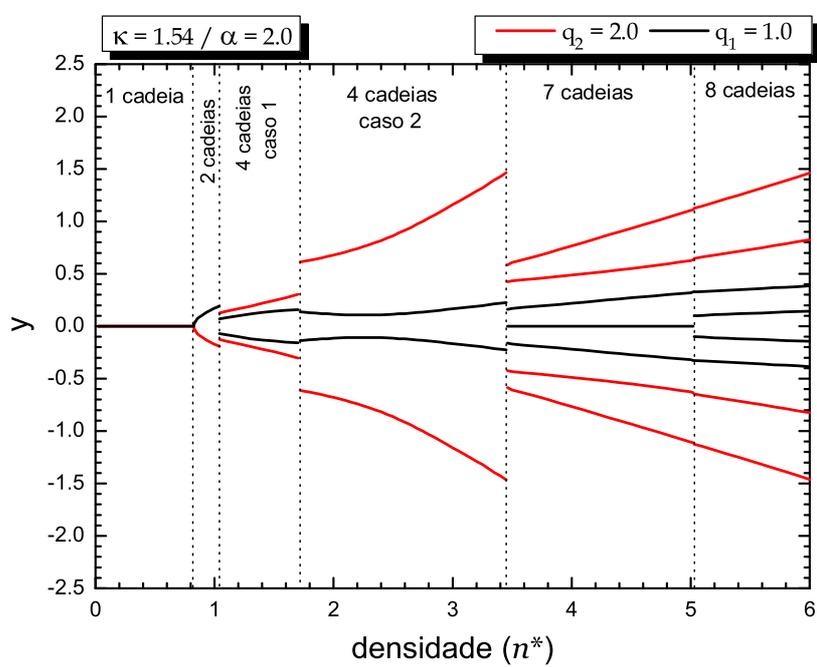


Figura 28: A posição lateral das cadeias no estado de cristal de Wigner em função da densidade linear para $\kappa = 1.54$. Resultado obtido analiticamente.

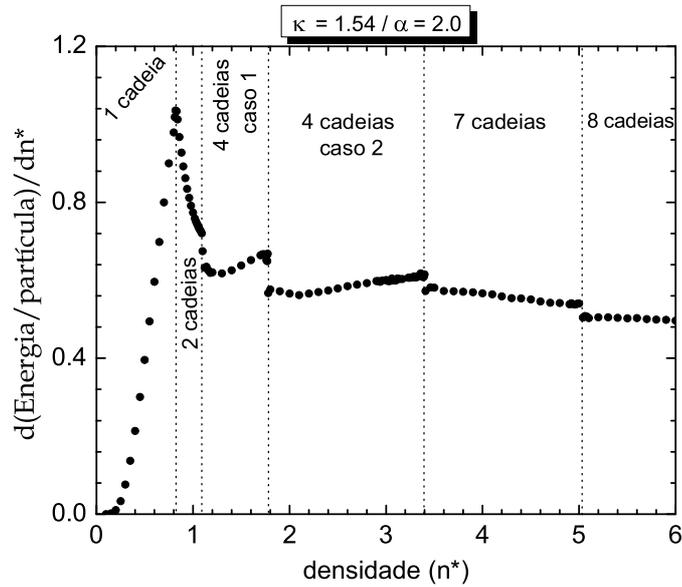


Figura 29: A derivada da energia com relação a densidade para $\kappa = 1.54$. A transição de 1 \rightarrow 2 cadeias é contínua (segunda ordem) o resto é primeira ordem.

4.2.2 Transições Estruturais

Nesta seção será apresentada uma discussão mais detalhada das transições de fase observadas no sistema. Em geral, o sistema sofre mudanças na sua configuração, ou seja, a uma transição estrutural com a variação da densidade. É uma questão natural estudar a ordem destas transições. Para esta finalidade, a derivada da energia por partícula (cálculo analítico), com respeito à densidade, foi calculada, como mostrado na Figura 29 para $\kappa = 1.54$, conforme comentado anteriormente, com exceção da transição 1 cadeia \rightarrow 2 cadeias. Este resultado está de acordo com aqueles mostrados na Figura 28, onde a posição lateral das cadeias é mostrada em função da densidade. Note que apenas na transição de uma para duas cadeias ocorre uma variação contínua nas posições das cadeias. Em todas as outras transições observa-se uma modificação abrupta nas posições laterais das cadeias.

A transição de 1 cadeia para 2 cadeias é uma transição do tipo “zig-zag” [40] (ver Figura 30 (a)). A transição 2 cadeias para 4 cadeias caso 1 ocorre com uma transição “zig-zag” de cada uma das duas cadeias acompanhadas de um deslocamento de $a^*/4$ ao longo da cadeia, fazendo ser uma transição descontínua (ver Figura 30 (b)). Em princípio, este tipo de transição “zig-zag” é possível para outras configurações encontradas nas simulações.

Para finalizar, vale comentar que foram testadas várias configurações como mostrado na Figura 31, com o objetivo de encontrar a configuração de menor energia. Quando a densidade aumenta, o número de cadeias torna-se maior pelo fato de que partículas carregadas tendem a maximizar a distância, entre as partículas, a fim de minimizar a repulsão coulombiana. Nos casos acima de quatro cadeias, torna-se um tanto complicado propor a configuração do estado fundamental. Nesse casos, recorreremos às simulações numéricas através do método de dinâmica molecular. Pelo fato do sistema ser composto por um grande número de partículas, um grande número de configurações estáveis é possível. Dessa forma, mesmo usando simulações computacionais, é difícil achar a real configuração de mínima energia do sistema.

Os resultados numéricos muitas vezes apresentam misturas de configurações, ou seja, em determinadas regiões do sistema, observa-se mais de um tipo de configuração coexistindo. Essas configurações serviram de base para os cálculos analíticos considerados nesse trabalho. Exemplos de configurações obtidas numericamente, para diferentes números de cadeias, são mostradas na Figura 31. Todas essas configurações são metaestáveis. As expressões para a energia por partícula de cada uma dessas estruturas são mostradas no apêndice A.

4.3 Propriedades Dinâmicas

4.3.1 Modos Normais

Uma vez que a configuração de equilíbrio é conhecida, o próximo passo é estudar as pequenas oscilações das partículas em torno de suas respectivas posições de equilíbrio: os modos normais de vibração do sistema. Os modos normais são excitações coletivas resultantes das interações entre as partículas que compõem o sistema. O estudo dessas excitações pode revelar propriedades importantes, além de fornecer informações sobre a estabilidade das estruturas. Os modos normais do sistema estudado neste trabalho foram calculados analiticamente através da aproximação harmônica. Como ilustração, os detalhes do método e do cálculo nos casos das estruturas de uma e duas cadeias do sistema binário foram apresentados no capítulo anterior. As curvas de dispersão (ω em função de k^*), onde ω é a frequência de vibração da rede e k^* é o vetor de onda, apresentam ramos que estão associados com oscilações de partículas nas direções paralela e perpendicular à cadeia. No primeiro caso, o modo é dito longitudinal, enquanto que no segundo, é dito transversal. Os modos podem ainda ser classificados como acústicos (com oscilações em

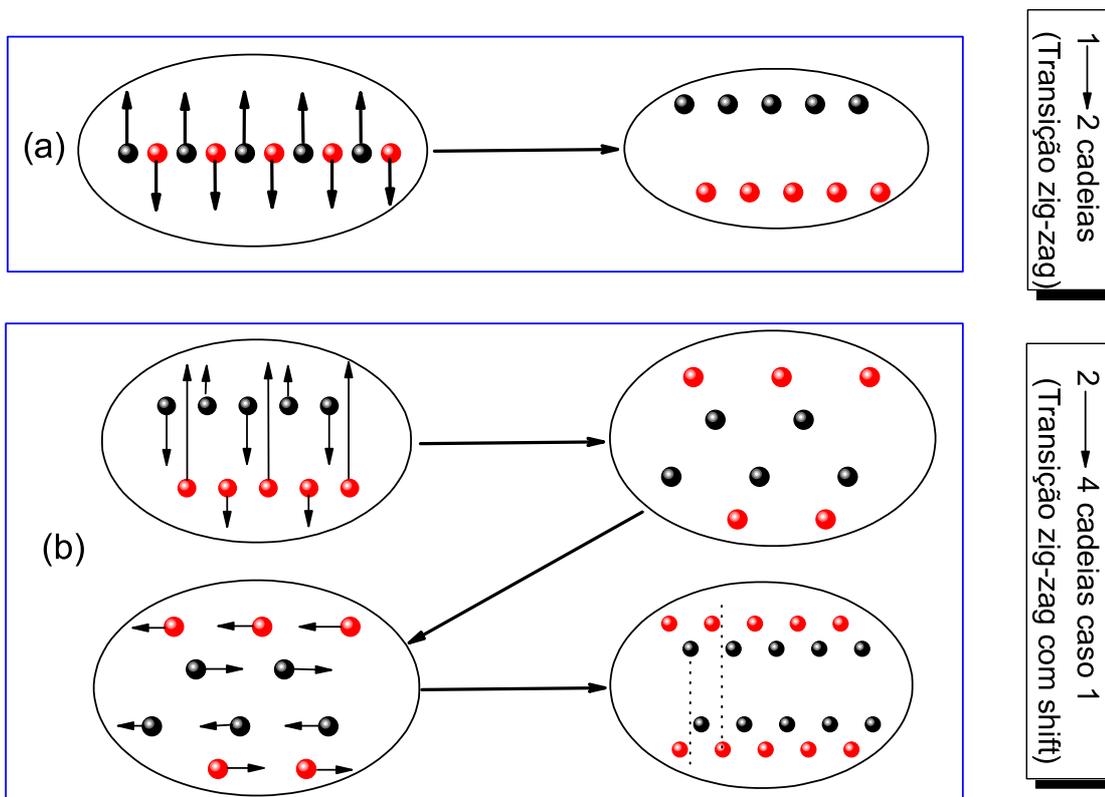


Figura 30: Mecanismo das transições estruturais de 1 para 2 cadeias e de 2 para 4 cadeias.

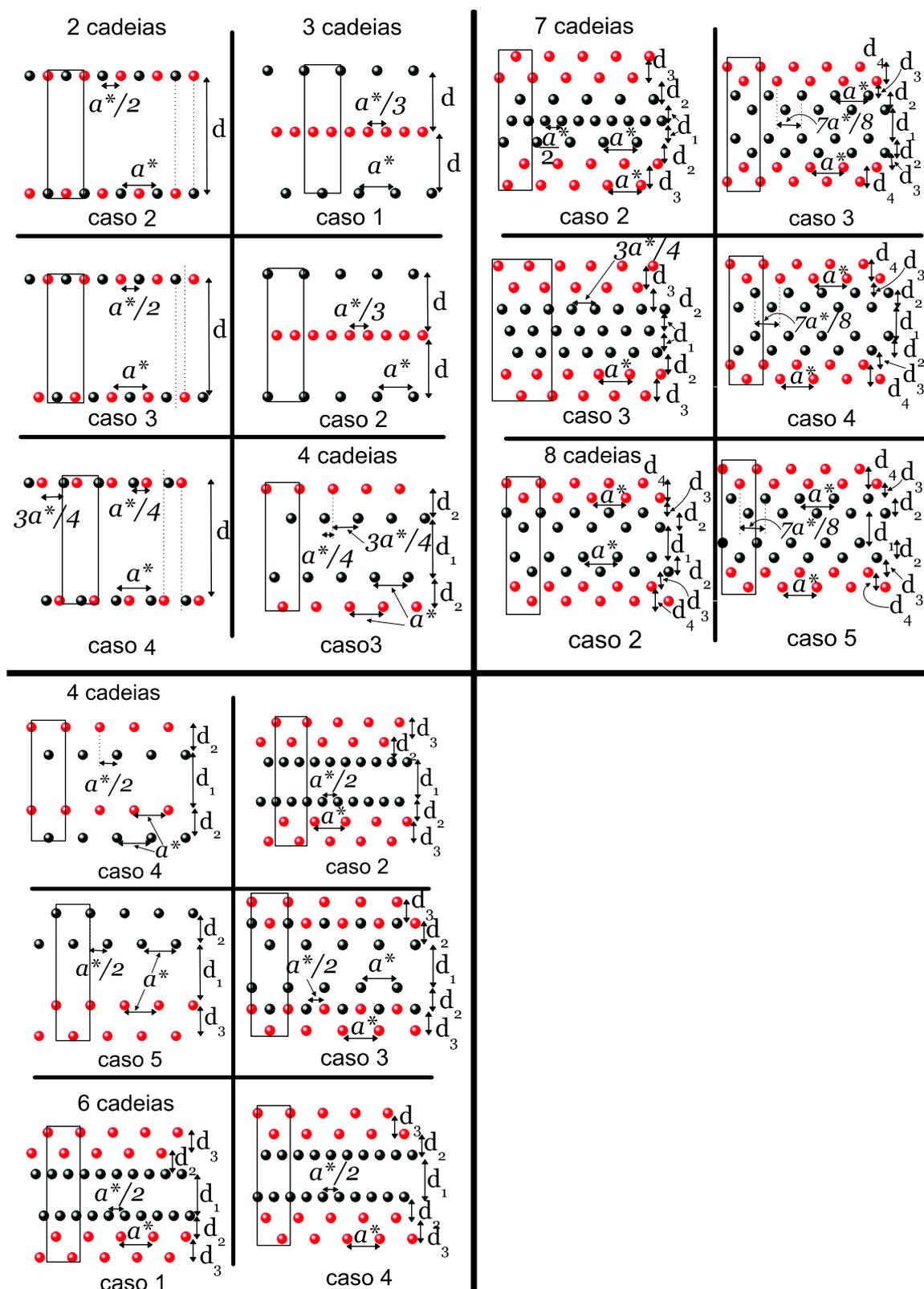


Figura 31: As possíveis configurações consideradas para duas, três, quatro, seis, sete e oito cadeias. A cadeia “preta” representa as partículas de carga $q_1 = 1.0$ e a cadeia “vermelha” a cadeia $q_2 = 2.0$.

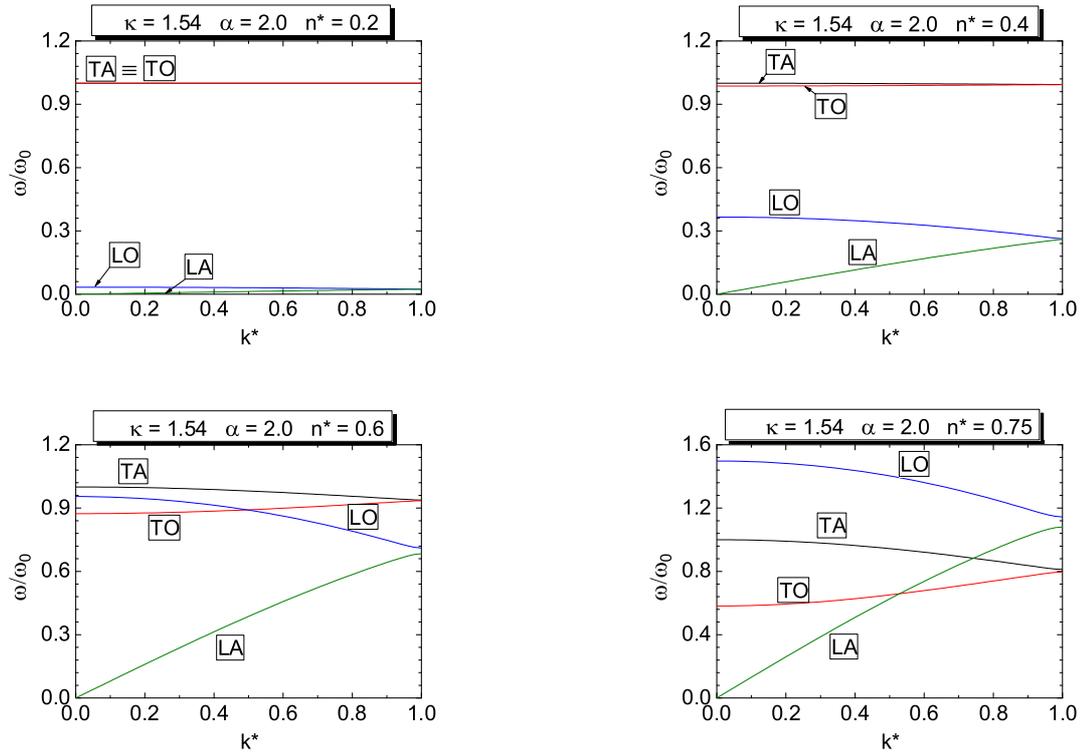


Figura 32: Relação de dispersão para densidades 0.2, 0.4, 0.6 e 0.75. Os ramos óticos e acústicos correspondem ao movimento na direção confinada e não confinada respectivamente. O comprimento de onda está em unidades de $\pi/2a$, onde a é o comprimento da célula unitária. O movimento das partículas para a estrutura uma cadeia corresponde as diferentes autofreqüências. LO, LA, TO, TA significa, respectivamente, longitudinal ótico, longitudinal acústico, transversal ótico e transversal acústico

fase) e óticos (com oscilações fora de fase). Observa-se que o número de modos acústicos e óticos são iguais.

Cada modo é definido por um autovetor e por sua autofreqüência correspondente. No presente sistema binário Q1D, o número de ramos acústicos e óticos, é um número que está relacionado a quantidade de partículas na célula unitária. O ramo transversal é uma consequência do fato que o sistema não é estritamente 1D mas Q1D, e que um potencial de confinamento na direção y está presente. A Figura 32 mostra a relação de dispersão para várias densidades na configuração de uma cadeia.

Observe que a autofreqüência do modo transversal ótico diminui com o aumento da densidade. A explicação para esse fato é mostrada na Figura 33. Observe que para bai-

nas densidades (Figura 33(a)), as partículas estão mais separadas ao longo da cadeia. Portanto, quando essas partículas oscilam fora de fase, a força de repulsão eletrostática tem, em cada partícula, uma resultante na direção perpendicular à cadeia (direção confinada). Essa força resultante é maior à medida que a separação entre as cargas diminui (aumento da densidade)(Figura 33(b)). Logo, para uma pequena perturbação na posição vertical das partículas, a oscilação será favorecida devido a força de repulsão eletrostática na direção perpendicular à cadeia.

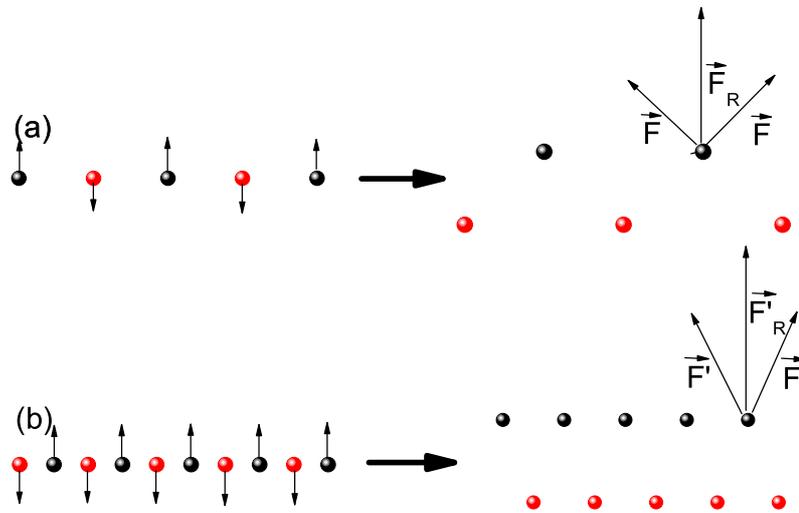


Figura 33: Esquema para densidade n_a^* e n_b^* ($n_a^* < n_b^*$). Observe que a força de repulsão eletrostática resultante em (a) é menor que em (b).

O modo longitudinal ótico sofre o comportamento inverso do modo transversal ótico, ou seja, a sua autofreqüência aumenta com o aumento da densidade. Isto significa que para baixas densidades e especialmente altos valores de κ , uma partícula sofre uma pequena influência da repulsão eletrostática da partícula vizinha, ou seja, as partículas oscilam na horizontal sem dificuldades. Quando a densidade aumenta, a força eletrostática é mais intensa e, conseqüentemente, as partículas têm mais dificuldade de oscilar na direção não confinada. O modo transversal acústico sempre tem autofreqüência 1 para um vetor de onda (k^*) nulo. Isto indica que este é determinado basicamente pelo confinamento parabólico.

Para o sistema estudado nesta dissertação, o parâmetro de blindagem κ tem um valor elevado (potencial de curto alcance). Isso significa que, para baixas densidades, o modo transversal ótico coincide com o transversal acústico, pois a distância entre partículas é grande. Como consequência disso, os modos de vibração transversais dependem, nesse caso, basicamente, do confinamento externo.

Uma característica interessante ocorre no ponto de transição de uma para duas cadeias, o modo transversal ótico se transforma em longitudinal acústico (ver Figura 34). Observe que, à medida que a densidade cresce, o modo transversal ótico diminui, mas não se torna nulo no limite $k^* \rightarrow 0$. Isso só ocorre no valor de densidade correspondente à transição de uma para duas cadeias, confirmando os resultados anteriores.

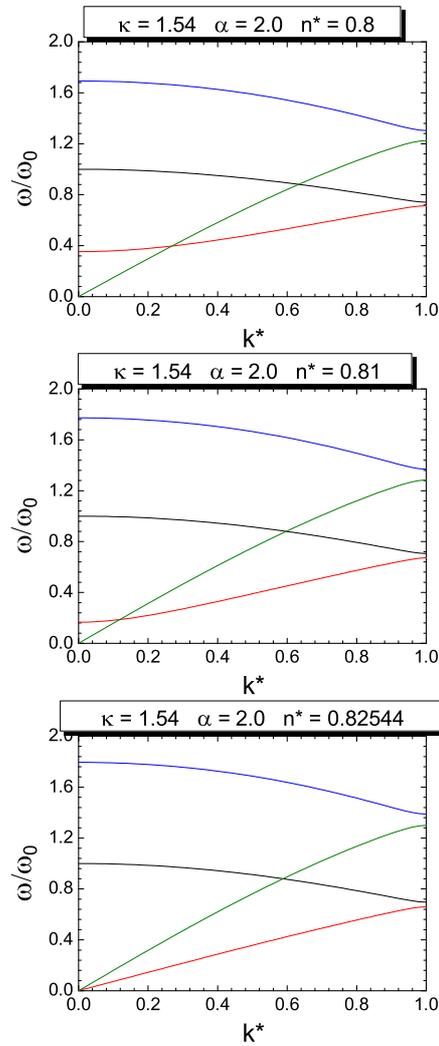


Figura 34: Relação de dispersão para a transição de uma para duas cadeias.

Nos limites da zona de Brillouin, observa-se um comportamento muito interessante com relação à velocidade de um pacote de ondas (velocidade de grupo), que é dada por:

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \quad (4.1)$$

A velocidade de grupo é a velocidade da transmissão de energia do meio. Nos limites da zona de Brillouin, a velocidade de grupo é nula. Este comportamento é o esperado para uma onda estacionária. Portanto, para a equação (3.9), por exemplo, a velocidade de grupo será dada por:

$$v_g = \gamma \cos(k^* a^*), \quad (4.2)$$

onde γ é uma constante dada por:

$$\gamma = \sqrt{2a \sum_{j \neq n} a_{nj}^{xx}}$$

e $k = \pi/2a^*$. A curva esperada para essa expressão será dado na Figura 35. Observe

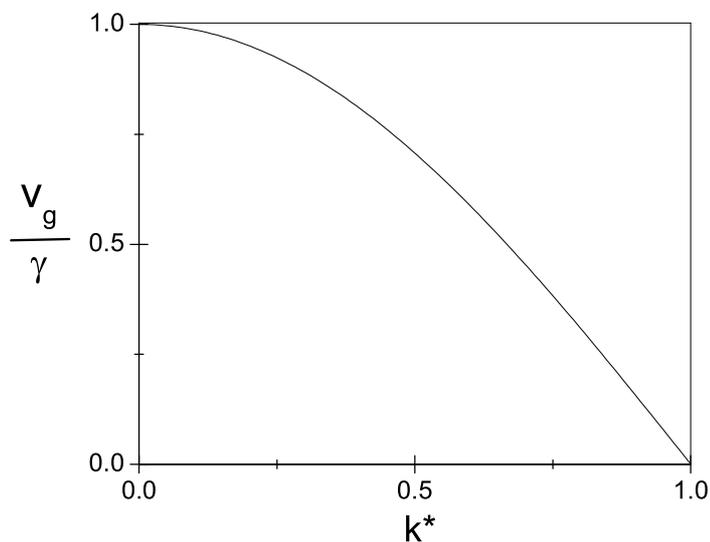


Figura 35: Velocidade de grupo em função do vetor de onda.

que a Figura 35 descreve o que é esperado nos limites da zona de Brillouin, ou seja, surge uma onda estacionária.

5 *Conclusões*

Neste trabalho, foram estudadas e analisadas as propriedades estruturais e dinâmicas de um sistema clássico binário consistindo de partículas carregadas confinadas em um canal bidimensional (temperatura $T \approx 0$). Particularmente, o sistema é composto de partículas com carga $q_1 = 1.0$ e $q_2 = 2.0$ interagindo através de um potencial do tipo Yukawa. A configuração de equilíbrio (menor energia), as transições de fase e o espectro de fônons para tal sistema foram estudados. A configuração de menor energia, bem como os espectros de fônons são dependentes da densidade (n^*) e do parâmetro de blindagem (κ). As estruturas que se formam surgem da competição entre a repulsão eletrostática e o confinamento externo. Para baixas densidades e temperatura, as partículas se cristalizam em uma única cadeia e com o crescimento da densidade ocorre uma transição “zig-zag”, (contínua) e a única cadeia se divide em duas cadeias e uma surpreendente quebra espontânea de simetria ocorre no sistema. As partículas com cargas q_1 e q_2 se agrupam em cadeia distintas. Com o aumento da densidade, outras configurações, com diferentes números de cadeias (quatro, sete e oito), são observados.

A configuração de quatro cadeias foi observada em duas configurações distintas: no primeiro caso, as partículas não estavam alinhadas na vertical (caso 1); no segundo, estavam alinhadas na vertical (caso 2). Com relação a transição estrutural, observou-se que a modificação de duas cadeias para quatro cadeias (caso 1) ocorre através de uma transição “zig-zag” de cada uma das cadeias, acompanhadas por um deslocamento de $a/4$ ao longo do eixo X. As transições estruturais são todas descontínuas (isto é de primeira ordem), exceto a transição de 1 para 2 cadeias, a qual é contínua (segunda ordem).

As várias estruturas observadas em função da variação do alcance do potencial de interação e da densidade do sistema, puderam ser sumarizadas em um diagrama de fases ($\kappa \times n^*$).

Os modos normais do sistema foram calculados analiticamente e consistem em ramos longitudinais e transversais. O número de ramos acústicos é igual ao número de

ramos óticos e, por sua vez, é igual ao número de partículas da célula unitária no sistema. Observou-se que a autofreqüência do modo transversal ótico diminui com o aumento da densidade, pois para baixas densidades, as partículas se encontravam mais separadas ao longo da cadeia e, com isso, a intensidade da força de repulsão eletrostática em cada partícula era pequena na direção perpendicular à cadeia (direção confinada). A intensidade dessa força resultante é maior à medida que a separação entre as cargas diminui (aumento da densidade). Logo, para uma pequena perturbação na posição vertical das partículas, a oscilação era favorecida devido a força de repulsão eletrostática na direção perpendicular à cadeia.

A importância do sistema apresentado neste trabalho serve como base na possibilidade de aplicações tecnológicas, como tem sido mostrado recentemente na literatura científica, bem como no interesse e entendimento de transições de fase em física da matéria condensada. Apesar do caráter teórico e numérico do presente trabalho, diversos sistemas experimentais podem ser descritos pelo modelo aqui considerado.

APÊNDICE A – Energia por Partícula das configurações metaestáveis

As expressões da energia por partícula dos arranjos propostos são descritas abaixo. Para configurações de duas, três, quatro, seis, sete e oito cadeias foram propostos mais de uma configuração (como foi ilustrado na Figura 31). As distâncias entre as cadeias para o meio do canal, que são parâmetros variacionais), usados nos cálculos da energia por partículas das configurações metaestáveis são:

$$c_i = \frac{d_i}{a^*},$$

onde $i = 1, 2, 3$ e 4 . As densidades para as configurações de duas, três, quatro, seis, sete e oito cadeias são, respectivamente, dadas por: $n = 2/a^*$, $n = 2/a^*$, $n = 4/a^*$, $n = 8/a^*$, $n = 8/a^*$ e $n = 8/a^*$. Portanto obtém-se o seguinte:

A.1 Duas Cadeias

Caso 2

$$E_{2II} = (1 + \alpha^2) \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-4\kappa j/n^*}}{j} + (1 + \alpha^2) \frac{n^*}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-2\kappa \sqrt{(2j-1)^2 + c^2/n^*}]}{\sqrt{(2j-1)^2 + c^2}} + \alpha \frac{n^*}{2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-2\kappa(2j-1)/n^*]}{(2j-1)} + \frac{c^2}{n^{*2}} \quad (\text{A.1})$$

Caso 3

$$\begin{aligned}
E_{2III} = & (1 + \alpha^2) \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-4\kappa j/n^*}}{j} + (1 + \alpha^2) \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-2\kappa\sqrt{(2j-1.5)^2 + c^2/n^*}]}{\sqrt{(2j-1.5)^2 + c^2}} + \right. \\
& \left. \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-2\kappa\sqrt{(2j-0.5)^2 + c^2/n^*}]}{\sqrt{(2j-0.5)^2 + c^2}} \right) + \alpha \frac{n^*}{2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-2\kappa(2j-1)/n^*]}{(2j-1)} + \frac{c^2}{n^{*2}} \quad (\text{A.2}) \\
& + \alpha \frac{n^*}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-2\kappa\sqrt{(2j-1.5)^2 + c^2/n^*}]}{\sqrt{(2j-1.5)^2 + c^2}} + \frac{\exp[-2\kappa\sqrt{(2j-0.5)^2 + c^2/n^*}]}{\sqrt{(2j-0.5)^2 + c^2}} \right)
\end{aligned}$$

Caso 4

$$\begin{aligned}
E_{2IV} = & (1 + \alpha^2) \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-4\kappa j/n^*}}{j} + (1 + \alpha^2) \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c^2}} + \\
& \alpha \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-4\kappa(j-0.25)/n^*]}{(j-0.25)} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa(j-0.75)/n^*]}{(j-0.75)} \right) + \frac{c^2}{n^{*2}} \quad (\text{A.3}) \\
& \alpha \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-4\kappa\sqrt{(j-0.25)^2 + c^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + c^2}} + \frac{\exp[-4\kappa\sqrt{(j-0.75)^2 + c^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + c^2}} \right) +
\end{aligned}$$

A.2 Três Cadeias

Para três cadeias, obtém-se:

Caso 1

$$\begin{aligned}
E_{3I} = & \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-4\kappa j/n^*}}{j} + \alpha^2 \frac{n^*}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-2\kappa j/n^*}}{j} + \frac{n^*}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-2\kappa\sqrt{(2j-1)^2 + 4c^2/n^*}]}{\sqrt{(2j-1)^2 + 4c^2}} + \\
& \alpha \frac{n^*}{2} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-2\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c^2/n^*}]}{(j-0.5)} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-2\kappa\sqrt{(2j-1.5)^2 + c^2/n^*}]}{(2j-1.5)} + \right. \\
& \left. \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-2\kappa\sqrt{(2j-0.5)^2 + c^2/n^*}]}{(2j-0.5)} \right) + \frac{2c^2}{n^{*2}} \quad (\text{A.4})
\end{aligned}$$

Caso 2

$$\begin{aligned}
E_{3II} = & \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-4\kappa j/n^*}}{j} + \alpha^2 \frac{n^*}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-2\kappa j/n^*}}{j} + \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa\sqrt{j^2 + c^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + c^2}} + \\
& \left(\frac{n^*}{16} \frac{\exp[-4\kappa c/n^*]}{c} \right) + \alpha \frac{n^*}{2} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-2\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c^2/n^*}]}{(j-0.5)} + \right. \\
& \left. \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-2\kappa\sqrt{(2j-1.5)^2 + c^2/n^*}]}{(2j-1.5)} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-2\kappa\sqrt{(2j-0.5)^2 + c^2/n^*}]}{(2j-0.5)} \right) + \frac{2c^2}{n^{*2}} \quad (\text{A.5})
\end{aligned}$$

A.3 Quatro Cadeias

Para quatro cadeias, obtém-se:

Caso 3

$$\begin{aligned}
E_{4III} = & (1 + \alpha^2) \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-4\kappa j/n^*}}{j} + \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_1^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_1^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2)^2}} + \\
& \alpha \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-4\kappa\sqrt{(j-0.25)^2 + c_2^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + c_2^2}} + \right. \\
& \left. \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa\sqrt{(j-0.75)^2 + c_2^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + c_2^2}} \right) + \\
& \alpha \left(\frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2}} + \frac{n^*}{8} \frac{\exp[-4\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_4^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_4^2}} \right) + \\
& \frac{2}{n^{*2}} (2c_1^2 + 4c_1c_2 + 4c_2)
\end{aligned} \tag{A.6}$$

A.4 Seis Cadeias

Para seis cadeias, Obtém-se:

Caso 1

$$\begin{aligned}
E_{6I} = & \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-4\kappa j/n^*}}{j} + \alpha^2 \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa j/n^*}}{j} + \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(2j-1)^2/16 + c_1^2/n^*}]}{\sqrt{(2j-1)^2/16 + c_1^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(2j-1)^2/4 + c_3^2/n^*}]}{\sqrt{(2j-1)^2/4 + c_3^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3)^2}} + \right. \\
& \left. \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3)^2}} \right) + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{64} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3)^2}} + \right. \\
& \left. \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3)^2}} + \right. \\
& \left. \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2)^2}} + \right. \\
& \left. \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2)^2}} \right) + \\
& \alpha \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.25)^2 + (c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_2 + c_3)^2}} + \right. \\
& \left. \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + (c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_2 + c_3)^2}} \right) + \\
& \alpha \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2}} + \right. \\
& \left. \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2}} \right) + \\
& \alpha \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.25)^2/4 + c_2^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2/4 + c_2^2}} + \right. \\
& \left. \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.75)^2/4 + c_2^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2/4 + c_2^2}} \right) + \\
& \alpha \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + c_2)^2}} + \right. \\
& \left. \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + c_2)^2}} \right) + \\
& \frac{8}{n^{*2}} (c_1^2 + 2(0.5c_1 + c_2)^2 + 2(0.5c_1 + c_2 + c_3)^2)
\end{aligned} \tag{A.7}$$

Caso 2

$$\begin{aligned}
E_{6II} = & \frac{n^*}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-4\kappa j/n^*}}{j} + \alpha^2 \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa j/n^*}}{j} + \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(2j-1)^2/4 + c_1^2/n^*}]}{\sqrt{(2j-1)^2/4 + c_1^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(2j-1)^2 + c_3^2/n^*}]}{\sqrt{(2j-1)^2 + c_3^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3)^2}} + \right. \\
& \left. \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3)^2}} \right) + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{64} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3)^2}} + \right. \\
& \left. \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3)^2}} + \right. \\
& \left. \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2)^2}} + \right. \\
& \left. \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2)^2}} \right) + \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2/4 + (c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_2 + c_3)^2}} + \right. \\
& \left. \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2}} \right) + \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2/4 + (c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2}} + \right. \\
& \left. \frac{1}{2} \frac{\exp[-8\kappa(c_1 + c_2 + c_3/n^*)]}{(c_1 + c_2 + c_3)} \right) + \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2/4 + (c_1 + c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2/4 + (c_1 + c_2)^2}} + \right. \\
& \left. \frac{1}{2} \frac{\exp[-8\kappa(c_1 + c_2)/n^*]}{(c_1 + c_2)} \right) + \frac{8}{n^{*2}} (c_1^2 + 2(0.5c_1 + c_2)^2 + 2(0.5c_1 + c_2 + c_3)^2)
\end{aligned} \tag{A.8}$$

Caso 3

$$\begin{aligned}
E_{6III} = & \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa j/n^*}}{j} + \alpha^2 \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa j/n^*}}{j} + \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_1^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_1^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_3^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_3^2}} + \\
& **\alpha^2 \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3)^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3)^2}} + \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + (c_1 + 2c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (c_1 + 2c_2)^2}} + \right. \\
& \left. \frac{1}{2} \frac{\exp[-8\kappa(c_1 + 2c_2 + 2c_3)/n^*]}{(c_1 + 2c_2 + 2c_3)} + \frac{1}{2} \frac{\exp[-8\kappa(c_1 + 2c_2)/n^*]}{(c_1 + 2c_2)} \right) + \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_2 + c_3)^2}} + \right. \\
& \left. \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + (c_1 + c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (c_1 + c_2)^2}} + \frac{1}{2} \frac{\exp[-8\kappa(c_1 + c_2)/n^*]}{(c_1 + c_2)} \right) + \\
& \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2)^2}} + \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2}} + \frac{1}{2} \frac{\exp[-8\kappa(c_1 + c_2 + c_3)/n^*]}{(c_1 + c_2 + c_3)} \right) + \quad (A.9) \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2}} + \right. \\
& \left. \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + c_3^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + c_3^2}} + \frac{1}{2} \frac{\exp[-8\kappa c_3/n^*]}{c_3} \right) + \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + c_2^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + c_2^2}} + \frac{1}{2} \frac{\exp[-8\kappa c_2/n^*]}{c_2} \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + c_2)^2}} \right) + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2)^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3)^2}} + \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3)^2}} + \\
& \frac{16}{n^{*2}} (0.25c_1^2 + 2(0.5c_1 + c_2)^2 + 2(0.5c_1 + c_2 + c_3)^2)
\end{aligned}$$

A.5 Sete Cadeias

Para sete cadeias, obtém-se:

Caso 2

$$\begin{aligned}
E_{7III} = & \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa j/n^*}}{j} + \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa(j-2/3)/n^*}}{j-2/3} + \alpha^2 \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa j/n^*}}{j} + \\
& \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.25)^2 + c_1^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + c_1^2}} + \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.75)^2 + c_1^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + c_1^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_3^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_3^2}} + \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + 4c_1^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + 4c_1^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.25)^2 + (2c_1 + 2c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (2c_1 + 2c_2 + c_3)^2}} \\
& + \alpha^2 \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.75)^2 + (2c_1 + 2c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (2c_1 + 2c_2 + c_3)^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{64} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.25)^2 + 4(c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + 4(c_1 + c_2 + c_3)^2}} \right) + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{64} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.75)^2 + 4(c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + 4(c_1 + c_2 + c_3)^2}} \right) + \\
& \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.25)^2 + 4(c_1 + c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + 4(c_1 + c_2)^2}} + \\
& \alpha \frac{n^*}{32} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.125)^2 + (c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.125)^2 + (c_2 + c_3)^2}} \right) + \\
& \alpha \left(\frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.875)^2 + (c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.875)^2 + (c_2 + c_3)^2}} \right) + \\
& \alpha \frac{n^*}{32} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.375)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.375)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2}} \right) + \\
& \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.625)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.625)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2}} \Big) + \\
& \alpha \frac{n^*}{32} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.375)^2 + (c_1 + c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.375)^2 + (c_1 + c_2)^2}} \right) + \\
& \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.625)^2 + (c_1 + c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.625)^2 + (c_1 + c_2)^2}} \Big) +
\end{aligned} \tag{A.10}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.375)^2 + c_2^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.375)^2 + c_2^2}} + \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.625)^2 + c_2^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.625)^2 + c_2^2}} + \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.625)^2 + (2c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.625)^2 + (2c_1 + c_2 + c_3)^2}} \\
& \alpha \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.375)^2 + (2c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.375)^2 + (2c_1 + c_2 + c_3)^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{64} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.75)^2 + 4(c_1 + c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + 4(c_1 + c_2)^2}} + \\
& \frac{16}{n^{*2}} \left(c_1^2 + (c_1 + c_2)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2 \right)
\end{aligned}$$

A.6 Oito Cadeias

Para oito cadeias, obtém-se:

Caso 2

$$\begin{aligned}
E_{8II} = & (1 + \alpha^2) \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa j/n^*}}{j} + \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2}} + \\
& \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.25)^2 + c_1^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + c_1^2}} + \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + c_2)^2}} + \\
& \frac{n^*}{64} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2)^2}} + \\
& \frac{n^*}{64} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2)^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_4^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_4^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3 + c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3 + c_4)^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3 + c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3 + c_4)^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{64} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3 + 2c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3 + 2c_4)^2}} +
\end{aligned} \tag{A.11}$$

$$\begin{aligned}
& \alpha^2 \frac{n^*}{64} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3 + 2c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3 + 2c_4)^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{64} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3)^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{n^*}{64} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2 + 2c_3)^2}} + \\
& \alpha \left(\frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{j^2 + (c_3 + c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (c_3 + c_4)^2}} + \frac{n^* \exp[-8\kappa(c_3 + c_4)/n^*]}{32(c_3 + c_4)} \right) + \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + (c_2 + c_3 + c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_2 + c_3 + c_4)^2}} + \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + c_2 + c_3 + c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + c_2 + c_3 + c_4)^2}} + \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + c_2 + c_3 + c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + c_2 + c_3 + c_4)^2}} + \\
& \alpha \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3 + c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3 + c_4)^2}} + \\
& \alpha \frac{n^*}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3 + c_4)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3 + c_4)^2}} + \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + c_3^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_3^2}} \\
& \alpha \left(\frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{j^2 + (c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{j^2 + (c_2 + c_3)^2}} + \frac{n^* \exp[-8\kappa(c_2 + c_3)/n^*]}{32(c_2 + c_3)} \right) + \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2}} + \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2}} + \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3)^2}} + \\
& \alpha \frac{n^*}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3)^2/n^*}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1 + 2c_2 + c_3)^2}} + \\
& \frac{16}{n^{*2}} \left(0.25c_1^2 + (0.5c_1 + c_2 + c_3)^2 + (0.5c_1 + c_2 + c_3 + c_4)^2 \right)
\end{aligned}$$

Referências

- [1] C. Grimes, and G. Adams, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 795 (1979).
- [2] P. Leiderer, W. Ebner, V. B. Shikin, *Surf. Sci.*, **113**, 405 (1987).
- [3] P. L. Elliott, S. S. Nazin, C. I. Pakes, L. Skrbek, W. F. Vinen, G. F. COX, *Phys. Rev. B*, **56**, 3447 (1997).
- [4] P. M. Platzman, M. I. Dykman, *Science*, **284**, 1967 (1999).
- [5] J. I. Cirac, P. Zoller, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 4091 (1995).
- [6] S. A. Tatarkova, A. E. Carruthers, K. Dholakia, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 283901 (2002).
- [7] J. Baumgartl, M. Brunner, C. Bechinger, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 168301 (2004).
- [8] J. Baumgartl, R. P. A. Dullens, M. Dijkstra, R. Roth, C. Bechinger, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 198303 (2007).
- [9] P. Belenguer, J. P. Blondeau, L. Boufendi, M. Toogood, A. Plain, A. Bouchoule, C. Laure, J. P. Boeuf, *Phys. Rev. A*, **46**, 7923 (1992).
- [10] B. Liu, K. Avinash, J. Goree, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 255003 (2003).
- [11] B. Liu, J. Goree, *Phys. Rev. E*, **71**, 046410 (2005).
- [12] A. Melzer, T. Trottenberg, A. Piel, *Phys. Lett. A*, **191**, 301 (1994).
- [13] A. Homann, A. Melzer, S. Peters, A. Piel, *Phys. Rev. E*, **56**, 7138 (1997).
- [14] B. Liu, K. Avinash, J. Goree, *Phys. Rev. E*, **69**, 036410 (2004).
- [15] T. E. Angelini, H. Liang, W. Wriggers, G. Wong, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **100**, 8634 (2003).
- [16] P.S. Doyle, J. Bibette, A. Bancaud, J. L. Viovy, *Science*, **295**, 22 (2002).
- [17] M. Block, A. Drakoudis, H. Leuthner, P. Seibert, G. Werth, *J. Phys. B*, **33**, 375 (2000).
- [18] S. Talapatra, A. D. Migone, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 206106 (2001).
- [19] E. Wigner, *Phys. Rev.*, **46**, 1002 (1934).
- [20] V. N. Manoharan, M. T. elsesser, D. J. Pine, *Science*, **301**, 483 (2003).
- [21] P. Glasson, V. Dotsenko, P. Fozooni, M. J. Lea, W. Bailey, G. Papageorgiou, S. E. Andresen, A. Kristensen, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 176802 (2001).

- [22] H. J. Schultz, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 1864 (1993).
- [23] J. Yoon, C. C. Li, D. Shahar, D. C. Tsui, M. Shayegan, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1744 (1999).
- [24] R. S. Crandall, R. Williams, *Phys. Lett. A*, **34**, 404 (1971).
- [25] J. H. Chu, and I. Lin, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 4009 (1994).
- [26] S. Nesper, C. Bechinger, P. Leiderer, T. Palberg, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2348 (1997).
- [27] L. Radzihovsky, E. Frey, D. R. Nelson, *Phys. Rev. E*, **63**, 031503 (2001).
- [28] H. Löwen, *J. Phys.: Condens Matter*, **13**, 415 (2001).
- [29] J. P. Hansen, H. Löwen, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **51**, 209 (2000).
- [30] D. Helbing, I. J. Farkas, T. Vicsek, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1240 (2000).
- [31] B. Liu, J. Goree, V. Nosenko, L. Boufendi, *Phys. plasmas*, **10**, 9 (2003).
- [32] N. Metropolis, A. E. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem Phys.*, **21**, 1087 (1953).
- [33] B. J. Alder, T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1207 (1957).
- [34] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, G. H. Vineyard, *Phys. Rev.*, **120**, 1229 (1960).
- [35] G. Piacente, I. V. Schweigert, J. J. Betouras, F. M. Peeters, *Phys. Rev. B*, **69**, 045324 (2004).
- [36] M. T. Cvitas, A. Siber, *Phys. Rev.*, **67**, 193401 (2003).
- [37] K. Zahn, R. Lenke, G.; Maret, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2721 (1999).
- [38] S. Nunomura, D. Samsonov, J. Goree, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 5141 (2000).
- [39] A. Rahman, *Phys. Rev.*, **136**, 405 (1964).
- [40] L. Candido, J. P. Rino, N. Studart, F. M. Peeters, *J. Phys.: Condens. Matt.*, **10**, 11627 (1998).
- [41] Amit. Merhotra, F. J. Muzzio, T. Shinbrot, *Phys. Rev. Lett.*, (2007).
- [42] D. C. Rapaport, *The Art of MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION* Cambridge University, 1995.
- [43] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford, 1987.
- [44] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, 1976.
- [45] D. Pines, *Elementary excitations in solids*, Addison-Weiley, N.Y., 1963., p. 13.