

Levi Rodrigues Leite

***Auto-Organização e Dinâmica de um Sistema
Coloidal Binário***

Fortaleza – CE

11 de março de 2013

Levi Rodrigues Leite

***Auto-Organização e Dinâmica de um Sistema
Coloidal Binário***

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como pré-requisito para a obtenção do título de Mestre em Física sob a orientação do professor Dr. Wandemberg Paiva Ferreira.

Orientador:

Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
MESTRE EM FÍSICA

Fortaleza – CE

11 de março de 2013

Dissertação sob o título "*Auto-Organização e Dinâmica de um Sistema Coloidal Binário*", defendida por Levi Rodrigues Leite e aprovada em 15 de Março de 2013, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

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

Prof. Dr. Felipe de Freitas Munarin
Centro de Tecnologia – UFC

Prof. Dr. Fabrício Queiroz Potiguar
Faculdade de Física – UFPA

Dedico este trabalho aos familiares e amigos.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente ao professor *Wandemberg Paiva Ferreira*, pela orientação e dedicação neste trabalho, sempre muito paciente e solícito em ajudar-me quando foi necessário.

Ao professor *Felipe de Freitas Munarin*, pelas discussões e sugestões para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor *Fabrcio Queiroz Potiguar*, pela contribuição com este trabalho participando da banca examinadora.

A todos os professores do Departamento de Física da UFC, por todo o auxílio a minha formação profissional e pessoal.

Aos amigos *César Vieira, Daniel Gomes, Davi Dantas, Diego Rabelo, Diego Ximenes, Diego Lucena, Florêncio Batista, Heitor Credídio, Hygor Piaget, João Cláudio, Jorge "Capuan", Leandro Jader, Rafael Alencar, Rilder Pires, Saulo Dantas, e Vagner Bessa*, por todo o apoio, incentivo e amizade criados durante todos estes anos de estudo.

Aos meus pais, *Pedro Fausto Rodrigues Leite* e *Rosa Helena Rodrigues Leite*, ao meu irmão *Pedro Fausto Rodrigues Leite Júnior* e a minha namorada *Paula Bomfim* por terem me apoiado ao longo destes dois anos, assim como me incentivado a continuar seguindo os estudos adiante.

A todos os meus amigos que contribuíram com este trabalho com a sua companhia diária, tornando-o mais leve.

Finalmente e não menos importante, agradeço ao CNPq pelo auxílio financeiro prestado.

“Love is all you need.”
Lennon/McCartney

Resumo

Nesta dissertação estudam-se as propriedades estruturais e dinâmicas de um sistema de partículas clássicas, com cargas opostas, confinadas em um canal parabólico (confinamento *quasi-unidimensional*), que interagem através do potencial de *Yukawa* e um potencial repulsivo do tipo *soft-core*, em função da densidade e da estequiometria do sistema. O modelo aqui proposto é adequado ao estudo de partículas coloidais (soluto) estabilizadas em um meio líquido (solvente). Na primeira parte da dissertação, investigam-se as configurações de mínima energia do sistema (temperatura $T = 0$) através de simulações computacionais (método de Monte Carlo) e cálculos analíticos. Apesar da não-trivialidade do potencial de interação entre as cargas, observa-se que é possível a formação de configurações (ligas) estáveis simples, nas quais as partículas se auto-organizam em cadeias lineares ao longo do canal parabólico. Dependendo da densidade, as configurações de equilíbrio podem ser interpretadas como cadeias de partículas ou como cadeias de dipolos elétricos. Em seguida, estudam-se as vibrações mecânicas destas ligas (no caso das estruturas de 1 e 2 cadeias), onde é possível comprovar a estabilidade destas configurações. O espectro de fônons da estrutura de 1 cadeia revela a presença de *gap's*, através dos quais não é possível a propagação de uma onda. Neste caso, a estrutura de 1 cadeia pode ser pensada como um filtro de ondas mecânicas. Ondas com frequências no intervalo associado ao "gap" não são possíveis de se propagar através da estrutura. Na segunda parte deste trabalho, estuda-se a difusão das partículas através de simulação computacional usando o método de Dinâmica Browniana. A difusão é estudada em função do alcance e da intensidade da interação entre partículas e em função da temperatura. A intensidade da interação é analisada através da variação da densidade. Todos esses parâmetros exercem considerável influência no processo de difusão. De maneira geral, podemos constatar que o aumento da densidade diminui o expoente que caracteriza o processo difusivo, gerando valores diferentes daqueles conhecidos na literatura. O aumento da estequiometria também contribui para esse comportamento, uma vez que as partículas de maior carga possuem raio maior, e portanto afetam mais partículas em sua vizinhança, modificando o processo difusivo localmente. A influência da temperatura depende da configuração. No entanto, um fato bastante interessante é que a diminuição da temperatura gera um processo superdifusivo no regime intermediário. Este fato é novidade em sistemas coloidais e é associado à característica competitiva (repulsão/atração) do potencial de interação entre as cargas que constituem o sistema.

Abstract

In this work we investigate the structural and dynamical properties of a system of classical particles, with opposite charges, under the action of a parabolic confinement (*quasi-unidimensional* confinement), which interact by *Yukawa Potential* and a *soft-core* repulsive potential, in function of system density and stoichiometry. The model here proposed is suitable for the study of colloidal particles (solute) stabilized in a liquid medium (solvent). In the first part of dissertation, we investigate the minimum energy configurations of the system (temperature $T = 0$) through computational simulations (Monte Carlo) method and analytical calculations. Despite the non-triviality of the interaction potential between charges, we noted that it is possible to form simple stable configurations (alloys) along the channel, in which the particles get self-organized in linear chains along the parabolic channel. Depending on the density the equilibrium configurations can be interpreted as chains of particles or as chains of electric dipoles. We study the mechanical vibrations of these alloys (in the case of 1 and 2 chains structures), where it is possible to prove the stability of these configurations. Phonon spectrum of the 1-chain structure reveals the presence of *gap's* through which it is not possible the propagation of a wave. In this case, the structure of 1 chain can be thought as a mechanical wave filter. Waves with frequencies in the range associated with the "gap" are not possible to propagate along the structure. In the second part of this work, we study particles diffusion through computer simulation using Brownian Dynamics method. Diffusion is studied as a function of range and intensity of interaction between particles and in function of temperature. The intensity of the interaction is examined by density variation. All these parameters have considerable influence on the diffusion process. In general, we note that the increase in density decreases the exponent that characterizes the diffusive process, generating different values from those known from the literature. Increased stoichiometry also contributes to this behavior, once the particles of bigger charge have a larger radius, and thus affect more particles in its vicinity, modifying the diffusive process locally. The influence of temperature depends on the configuration. However, a very interesting fact is that decrease in temperature process generates a superdiffusive behavior in the intermediate regime. This is a new fact in colloidal systems and is associated with competitive potential (repulsion/attraction) characteristic of interaction between system charges.

Sumário

1	Introdução	p. 13
1.1	Colóides	p. 13
1.2	Agregados de Partículas	p. 17
1.2.1	Abordagem Experimental	p. 17
1.3	Trabalhos Atuais e Aplicações	p. 19
1.3.1	Motivações	p. 19
1.3.2	Resultados Recentes	p. 22
2	Fundamentos Teóricos	p. 24
2.1	Transições de Fase	p. 24
2.2	Modos Normais de Vibração	p. 25
2.2.1	Aproximação Harmônica	p. 26
2.3	Processos Difusivos	p. 29
2.3.1	Equação de Difusão	p. 29
2.3.2	Classificação dos Processos Difusivos	p. 31
2.3.3	Movimento Browniano	p. 32
3	Métodos Numéricos	p. 36
3.1	Método Monte-Carlo	p. 36

3.1.1	Fundamentos	p. 37
3.1.2	Método de Metrópolis	p. 38
3.1.3	O Algoritmo	p. 39
3.2	Dinâmica Molecular	p. 40
3.2.1	Descrição do Método de DM	p. 41
3.2.2	Condições de Contorno	p. 44
3.2.3	Dinâmica Molecular de Langevin	p. 45
4	Resultados e Discussões	p. 47
4.1	Modelo do Sistema	p. 47
4.2	Configurações de Equilíbrio	p. 49
4.2.1	Estequiometria 1:1 ($Z = 1$)	p. 51
4.2.2	Estequiometria 2:1 ($Z = 2$)	p. 56
4.3	Modos Normais de Vibração	p. 60
4.4	Difusão	p. 63
4.4.1	Estequiometria 1:1 ($Z = 1$)	p. 67
4.4.2	Estequiometria 2:1 ($Z = 2$)	p. 74
5	Conclusão	p. 79
6	Apêndice	p. 81
	Referências Bibliográficas	p. 84

Lista de Figuras

- 1.1 A) Ilustração da dupla camada. Consiste em uma superfície de cargas negativas e uma nuvem de íons carregados positivamente. Z é a carga superficial em unidades de carga elementar $e = 1.6 \cdot 10^{-19} C$. B) Esquema ilustrativo da interação repulsiva entre um par de partículas coloidais resultante do *overlap* das nuvens de cargas. Os pontos azuis fora da superfície do colóide representam os íons carregados negativamente dissolvidos no meio. p. 14
- 1.2 Diagrama mostrando a variação da energia livre da partícula de acordo com a separação entre as partículas, segundo a teoria DLVO. A energia resultante é dada pela soma da repulsão exercida pela dupla camada e as forças atrativas de van der Waals que as partículas sofrem quando se aproximam. p. 15
- 1.3 Ilustração do potencial de interação para o caso de A) repulsão eletrostática e B) repulsão estéril. κ^{-1} representa a espessura da dupla camada e δ representa a espessura da camada adsorvida. p. 16
- 1.4 Imagens via TEM de nanocristais de cobalto para várias dimensões diferentes ((A)30%, (B)18%,(C)13%,(D)12%,(E)12%,(F)8%). p. 18
- 1.5 A) Imagem via AFM de uma SRBN de AIB2 com 15nm de nanocristal de Fe₃O₄ e 6nm de nanocristais de FePt. B) Imagem via AFM da mesma membrana, mostrando a projeção do plano (100). C) Vista de perfil de um modelo cristalográfico da membrana, mostrando que sua espessura é de uma única célula unitária. p. 20
- 1.6 Ilustração do cristal de Wigner para baixas temperaturas a esquerda e altas temperaturas a direita. p. 21
- 1.7 Energia por partícula em função da densidade para $\kappa = 1$ p. 22

1.8	Modos normais de vibração para uma configuração de uma cadeia diatômica com $\kappa = 1$ e estequiometria 2:1. TA, TO, LA e LO são respectivamente: modo transversal acústico, transversal ótico, longitudinal acústico e longitudinal ótico.	p. 23
1.9	Gráfico em escala log-log para o <i>mean-square displacement</i> (MSD) $\langle \Delta x^2(t) \rangle$ em função do tempo. χ é a intensidade de confinamento e Γ é o parâmetro de acoplamento.	p. 23
2.1	Modelo ilustrativo do fluxo de partículas em uma área unitária.	p. 30
2.2	Ilustração dos regimes difusivos explicados nesta seção. A linha vermelha descreve o MSD para um regime superdifusivo. A linha azul descreve o MSD para a difusão normal e a linha verde descreve o MSD para o regime subdifusivo.	p. 32
2.3	Ilustração do movimento browniano.	p. 33
3.1	Fluxograma do algoritmo de Metrópolis.	p. 40
3.2	Fluxograma do algoritmo de Dinâmica Molecular.	p. 44
3.3	Ilustração das condições de contorno. A caixa de simulação é circundada por caixa idênticas.	p. 45
4.1	Exemplo de configuração com mistura de arranjos cristalinos. O resultado foi obtido via simulação computacional.	p. 50
4.2	Curva analítica da energia/partícula por densidade para duas cadeias caso 1 e duas cadeias caso 2.	p. 51
4.3	(a) Curva analítica da mínima energia/partícula em função da densidade para a estequiometria $Z = 1$. (b) Energia/partícula em função da densidade na região da transição estrutural 1 Cadeia (caso 2) \rightarrow 2 Cadeias. (c) Energia por partícula em função da densidade na região de transição estrutural 1 Cadeia (caso 1) \rightarrow 1 Cadeia (caso 2).	p. 54
4.4	Parâmetros que caracterizam as estruturas de uma e duas cadeias. Ilustrações com os detalhes das configurações são também mostradas na figura. As linhas tracejadas indicam o valor de densidade para o qual ocorre uma transição estrutural.	p. 54

- 4.5 Derivada da energia/partícula com relação a densidade para a estequiometria $Z = 1$. As linhas tracejadas ilustram o valor de densidade para o qual ocorre uma transição estrutural. Descontinuidades indicam transições estruturais de primeira ordem. p. 55
- 4.6 Posição lateral das partículas (em relação ao eixo x) em função da densidade para a estequiometria $Z = 1$. As linhas pontilhadas(tracejadas) ilustram o valor de densidade para o qual ocorre uma transição estrutural de primeira(segunda) ordem. p. 55
- 4.7 (a) Curva analítica da mínima energia/partícula em função da densidade para a estequiometria $Z = 2$. (b) Energia/partícula em função da densidade na região da transição estrutural 1 Cadeia \rightarrow 3 Cadeias. (c) Energia por partícula em função da densidade na região de transição estrutural 3 Cadeias (caso 1) \rightarrow 6 Cadeias. p. 57
- 4.8 Parâmetros que caracterizam as estruturas de uma e três cadeias. Ilustrações com os detalhes das configurações são também mostradas na figura. As linhas tracejadas indicam o valor de densidade para o qual ocorre uma transição estrutural. p. 58
- 4.9 Posição lateral das partículas (em relação ao eixo x) em função da densidade para a estequiometria $Z = 2$. As linhas pontilhadas(tracejadas) ilustram o valor de densidade para o qual ocorre uma transição estrutural de primeira(segunda) ordem. p. 59
- 4.10 Derivada da energia/partícula com relação a densidade. Podemos observar que a primeira transição é de segunda ordem, enquanto que a segunda transição é de primeira ordem. p. 59
- 4.11 Espectro de fônons para valor de densidade a) 0.1 b) 0.3 c) 0.363 d) 0.4 e) 0.5 e f) 0.7 p. 61
- 4.12 Espectro de fônons para valor de densidade a) 0.8 b) 1.0 c) 1.4 e d) 1.6 p. 62
- 4.13 Zoom da região próxima a origem para valor de densidade 1.6. Podemos observar que somente o modo LA tende a zero quando k tende a zero. p. 62

- 4.14 MSD (ao longo do eixo-x) em função do tempo para um sistema 1D de partículas que interagem através de um potencial de Yukawa. STR significa "short-time regime", ou seja, o regime de difusão para tempos curtos. ITR significa "intermediate-time regime", ou seja, o regime de difusão para tempos intermediários. LTR significa "long-time regime", ou seja, o regime de difusão para tempos longos. p. 66
- 4.15 MSD (ao longo do eixo-x) em função da densidade. p. 67
- 4.16 MSD (ao longo do eixo-x) para valor de densidade 0.1, onde foi desconsiderada a parte atrativa do potencial de interação. Podemos observar que $MSD \propto t^{\frac{1}{2}}$ p. 69
- 4.17 Distribuição das partículas ao longo do eixo y do canal parabólico para valor de densidade a) 0.1 b) 0.4 e c) 0.6. Observa-se a transição estrutural do sistema de 1 para 2 cadeias. p. 70
- 4.18 Distribuição das partículas ao longo do eixo y do canal parabólico para valor de densidade a) 1.0 b) 1.2 c) 1.4 e d) 1.6. Observa-se a transição estrutural do sistema de 3 para 4 cadeias e em seguida, de 4 para 5 cadeias. p. 71
- 4.19 MSD (eixo x) para 5 diferentes temperaturas. Observa-se que a temperatura exerce importante influência no regime difusivo observado. p. 72
- 4.20 MSD (eixo x) para 5 diferentes temperaturas e $\kappa = 10$. Observa-se que com o aumento do κ , as partículas tendem a se comportar como bolas rígidas. . . . p. 73
- 4.21 Distribuição das partículas ao longo do eixo y do canal parabólico para valor de densidade a) 0.1 b) 0.4 e c) 0.8. Observa-se a transição estrutural do sistema de 1 para 3 cadeias. p. 75
- 4.22 Distribuição das partículas ao longo do eixo y do canal parabólico para valor de densidade a) 1.0 e b) 1.4. Observa-se a transição estrutural do sistema de 6 para 5 cadeias. p. 76
- 4.23 MSD (eixo x) para 5 diferentes temperaturas. Observa-se que a temperatura exerce importante influência no regime difusivo observado. p. 77
- 4.24 MSD (eixo x) para 5 diferentes temperaturas e $\kappa = 10$. Observa-se que com o aumento do κ , as partículas tendem a se comportar como bolas rígidas. . . . p. 78

Capítulo 1

Introdução

1.1 Colóides

De forma geral podemos considerar que o estudo de sistemas coloidais começou com os trabalhos de Thomas Graham, em 1860 [1], quando ocupou-se do estudo de como determinadas partículas se difundiam através de membranas. Ele observou que alguns materiais não se difundiam, bem como também se não se cristalizavam com facilidade. A essa nova classe de materiais, atribuiu o nome de "colóide", por ter comportamento semelhante ao de uma cola. Atualmente é de conhecimento da comunidade científica que é possível que estas partículas coloidais possam se difundir e se cristalizar, desde que se utilize um aparato experimental adequado, o que Thomas Graham não dispunha na época.

Entre as áreas de aplicação de sistemas coloidais temos: bioquímica e biologia molecular: eletroforese; membranas e equilíbrio osmótico; vírus, ácidos nucleicos e proteínas; hematologia. Indústria química: catálise, sabões, detergentes, tintas, adesivos, papel, pigmentos, agentes de espessamento e lubrificantes. Meio-ambiente: aerossóis, formação de neblina e fumaça, espumas; purificação de água e tratamento de efluentes; semeadura de nuvens; salas limpas. Ciência dos materiais: metalurgia do pó, ligas, cerâmicas, cimentos, fibras e plásticos. Ciência do petróleo, geologia e ciência dos solos: recuperação de óleo, emulsificação, porosidade do solo, flotação e enriquecimento de mineral. Produtos para consumo no lar: leite e laticínios; cerveja; impermeabilização; cosméticos; produtos encapsulados.

A caracterização dos sistemas coloidais é abordada considerando as forças intermoleculares entre partículas e potenciais externos. Em 1831, Poisson afirmou que nas proximidades de uma interface em um meio líquido deveria haver um comportamento não uniforme (i.e. densidade, orientação) induzido pelas interações das moléculas do líquido com a interface. Sobre

esta base surgiu a teoria do DLVO de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek[2], onde a ciência dos colóides recebeu uma abordagem matemática das interações entre partículas. A base deste modelo consiste em considerar que as partículas interagem mediante duas forças: as interações Coulombianas e as interações de van der Waals. Nesta teoria, os sistemas coloidais são estudados basicamente em termos de interações *atrativas* (forças de *van der Waals*) e de interações *repulsivas* (superposição da dupla camada elétrica e/ou forças estéreis, abordada em detalhes no final desta seção), ambas em termos da distância interpartícula.

As partículas coloidais são dielétricas, e portanto, polarizáveis. Isso propicia o surgimento de interações do tipo van der Waals. Este tipo de interação é fortemente atrativa de tal maneira que faz com que os colóides se agrupem, formando aglomerados. Por isso, para que uma estrutura coloidal organizada e estável seja obtida, faz-se necessário uma interação repulsiva entre essas partículas.

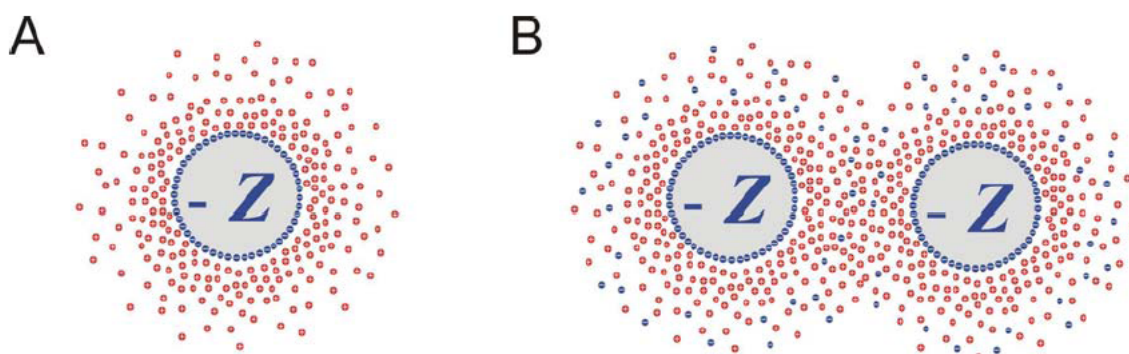


Figura 1.1: A) Ilustração da dupla camada. Consiste em uma superfície de cargas negativas e uma nuvem de íons carregados positivamente. Z é a carga superficial em unidades de carga elementar $e = 1.6 \cdot 10^{-19} C$. B) Esquema ilustrativo da interação repulsiva entre um par de partículas coloidais resultante do *overlap* das nuvens de cargas. Os pontos azuis fora da superfície do colóide representam os íons carregados negativamente dissolvidos no meio.

Para entender como surge a interação repulsiva, deve-se observar que quando um colóide é disperso em algum meio, os íons positivos que estão na sua superfície se dissolvem por conta do ganho de energia induzido pela polarização das moléculas do meio (geralmente a água). Consequentemente a superfície dos colóides é carregada negativamente. Os íons tendem a se espalhar de forma homogênea através do meio. Apesar da interação elétrica, os íons não se condensam de volta para a superfície. O potencial resultante entre a superfície carregada negativamente e os contra-íons carregados positivamente gera uma diferença na concentração iônica dentro do espaço entre essas duas camadas. Essa diferença causa uma pressão osmótica, gerando a força entre as camadas. A esse efeito damos o nome de forças de **dupla camada** (Fig. 1.1). Esta interação eletrostática é do tipo $Yukawa \propto \exp(-\frac{r}{\lambda})$, onde λ é o parâmetro

que descreve a blindagem eletrostática. Na figura (1.2) é apresentado o comportamento desta equação. Podemos observar que esta interação possui um rápido decaimento com o aumento da distância entre as partículas.

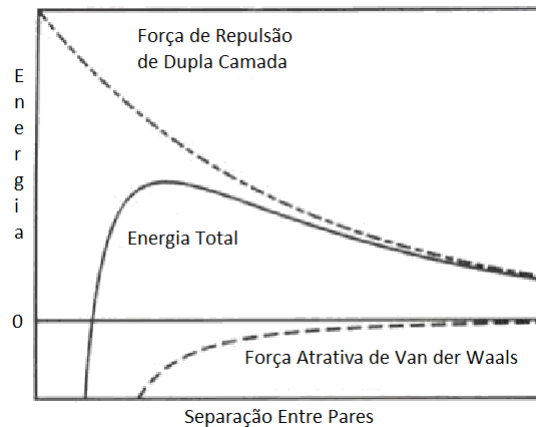


Figura 1.2: Diagrama mostrando a variação da energia livre da partícula de acordo com a separação entre as partículas, segundo a teoria DLVO. A energia resultante é dada pela soma da repulsão exercida pela dupla camada e as forças atrativas de van der Waals que as partículas sofrem quando se aproximam.

Existe ainda uma outra força de caráter repulsivo que propicia a manutenção da estabilidade coloidal. Essa força recebe o nome de **repulsão estéril**. A estabilização estéril fornece uma maneira alternativa de controle da estabilização de colóides e é usada em solução aquosas e não-aquosas. Ela envolve polímeros adicionados ao sistema na superfície da partícula e previne que essas superfícies entrem em contato. Se um número suficiente de polímeros sofre adsorção, a camada fica com espessura e densidade suficiente para manter as partículas separadas por repulsões estéreis entre as camadas do polímero, e nessa distância de separação a força de van der Waals é suficientemente fraca para fazer as partículas aderirem.

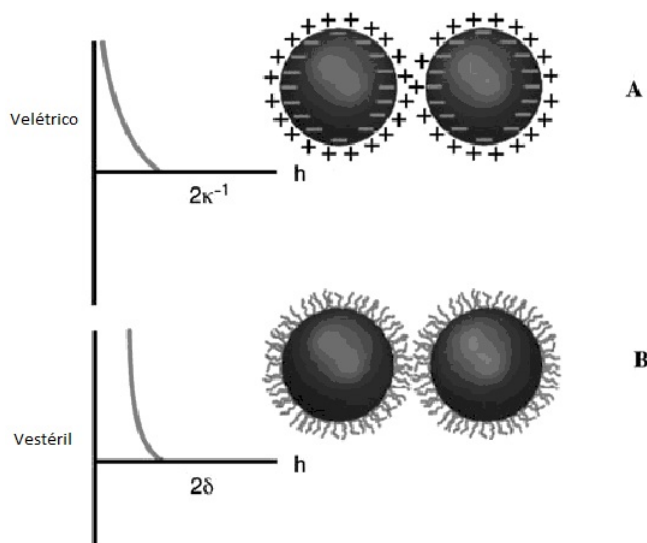


Figura 1.3: Ilustração do potencial de interação para o caso de A) repulsão eletrostática e B) repulsão estéril. κ^{-1} representa a espessura da dupla camada e δ representa a espessura da camada adsorvida.

Um ponto importante no estudo de sistemas coloidais é a capacidade de se induzir diferentes tipos de interações entre partículas; existem inúmeras formas de interação e a intensidade de cada termo dessa interação pode ser controlado continuamente. Alguns exemplos de interações são o potencial blindado do tipo Coulombiano (ou Yukawa), do tipo dipolo-dipolo ou o potencial do tipo *hard-core*.

O controle pode também ser aplicado a interação dos colóides através de um potencial externo. Colóides podem sofrer influências externas por uma grande variedade de potenciais incluindo campos elétricos e magnéticos, uma vez que o sistema coloidal pode possuir caráter magnético ou estar carregado eletricamente.

Podemos portanto resumir que a estabilidade da solução coloidal é governada pelo potencial total U_{total} , que pode ser expresso como:

$$U_{Total} = U_{vdW} + U_{int} + U_{est} \quad (1.1)$$

onde U_{vdW} , U_{int} e U_{est} são a energia potencial de atração devido as interações de van der Waals entre partículas, a energia potencial de interação (podendo ser dipolar, eletrostática, etc), e a energia potencial de repulsão resultante das interações estéreis entre a superfície das partículas que estão revestidas com os polímeros, respectivamente.

Nesse contexto é importante desenvolver métodos experimentais de tal modo que estas partículas possam ser estabilizadas, ou seja, onde as interações repulsivas e atrativas possam se

balancear. Vamos abordar esta questão com maior detalhes na seção que se segue.

1.2 Agregados de Partículas

O estudo da auto-organização de nanocristais abriu uma nova e interessante área em nanotecnologia[3, 4]. É de conhecimento que os nanomateriais são a nova geração de materiais que apresentam propriedades físicas e químicas muito atraentes, onde estas propriedades são diferentes dos materiais na forma bulk ou de nanocristais isolados[5, 6, 7]. A engenharia de materiais é de grande interesse em muitos setores como a eletrônica, semicondutores, ótica, catálise e magnetismo. Nos primeiros estudos a esse respeito, as pesquisas em nanocristais focaram-se de maneira geral em duas propriedades principais: suas propriedades a nível quântico e efeitos de superfície/interface[8, 9]. Um novo estudo, no entanto, tem emergido nos últimos anos: o arranjo de nanocristais em superredes bi e tri-dimensionais.

Estudos recentes mostraram que nanocristais tendem a se agregar em redes hexagonais compactas[10], anéis[11, 12], linhas[13, 14, 15], tubos[16, 17], e em grandes cristais na estrutura 'fcc' chamados de 'supra' cristais[10, 17, 18, 19, 20, 21]. Além disso, observou-se que a estrutura mesoscópica por si mesma é um parâmetro fundamental no controle de suas propriedades físicas[13, 17, 22, 23]. As propriedades intrínsecas devido a auto-organização abrem uma nova área de pesquisa, que engloba fenômenos físicos, químicos e propriedades mecânicas dos agregados.

Neste contexto, espera-se que a geometria que limite a região acessível às partículas seja um parâmetro importante no processo de auto-organização e, conseqüentemente, nos arranjos estruturais obtidos.

1.2.1 Abordagem Experimental

Partículas coloidais podem ser observadas através de um microscópio devido ao seu tamanho mesoscópico, através de microscopia de força atômica ou pelo microscópio de corrente de tunelamento, (em inglês, scanning tunneling microscopy (STM)). Além disso, as interações entre colóides podem ser controladas com precisão através de potenciais externos. Um ponto particular de grande interesse é que através de experimentos é possível a investigação de suas propriedades dinâmicas. Devido a seu tempo de autodifusão ser relativamente longo, é possível estudar a sua cristalização do ponto de vista dinâmico.

Os nanocristais podem ainda ser utilizados em nanolitografia e seus aglomerados são trans-

feridos para um substrato, técnica esta bastante recente neste campo[24]. Processos de recozimento também produzem grandes cristais monoatômicos. Todas essas novas abordagens experimentais indicam que a auto-organização de nanocristais abre uma considerável gama de novas áreas de pesquisa de caráter multidisciplinar.

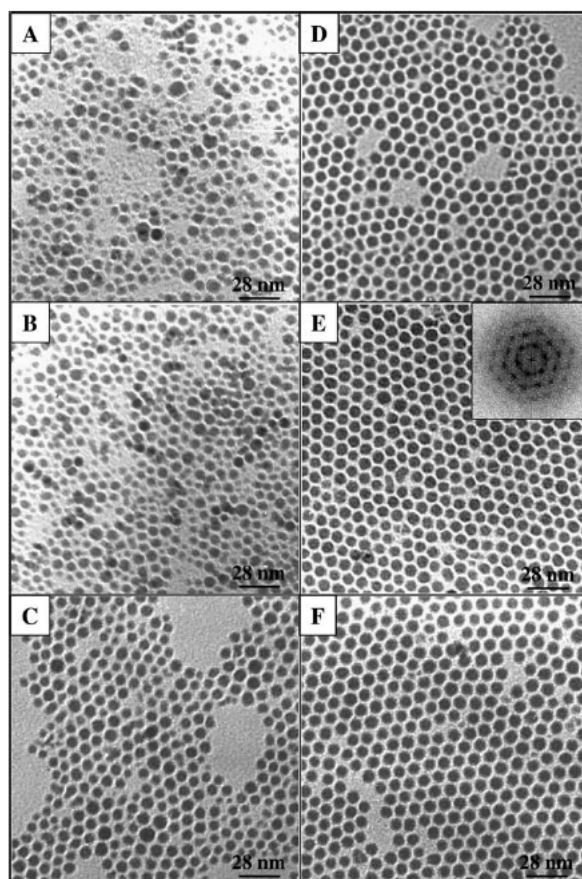


Figura 1.4: Imagens via TEM de nanocristais de cobalto para várias dimensões diferentes ((A)30%, (B)18%,(C)13%,(D)12%,(E)12%,(F)8%).

Devemos observar que o fenômeno de auto-organização ocorre em larga escala quando a quantidade de nanomaterial depositado é relativamente grande. Podemos acrescentar que devido as forças de van der Waals[25], o tamanho do ordenamento aumenta a medida que aumenta o tamanho da superrede.

A possibilidade experimental para crescer esses cristais gera um grande interesse para o estudo de propriedades físicas de aglomerados de partículas devido as interações entre elas. Podemos citar propriedades óticas, magnéticas, transporte eletrônico, etc. Além disso, para a fabricação de dispositivos, é importante a obtenção de diferentes tipos de arranjos cristalinos. Obviamente, tais mesoestruturas devem ser estáveis no tempo.

1.3 **Trabalhos Atuais e Aplicações**

Mesmo tratando-se de uma matéria de estudo relativamente antiga, os constantes avanços tecnológicos fazem com que constantemente descubram-se novas aplicações para os sistemas coloidais. Os equipamentos experimentais que surgiram nestes últimos 50 anos, com capacidade de controle a nível atômico, foram indispensáveis. Dentre muitos equipamentos, podemos destacar o AFM (atomic force microscopy - microscopia de força atômica, em português) e o TEM (transmission electron microscopy - microscopia eletrônica de transmissão, em português). Destaca-se ainda a considerável potência dos computadores atuais, que conseguem simular com precisão até mesmo sistemas com mais de 1.000 átomos.

1.3.1 **Motivações**

Suspensões coloidais são largamente utilizadas para estudar fenômenos como transição sólido-líquido e transição vítrea. Isto acontece devido ao seu comportamento similar ao de átomos e moléculas, onde sua escala mesoscópica as tornam possíveis de serem observadas diretamente no espaço real. A organização espontânea de colóides com vários componentes ou de nanocristais em superredes é de grande importância científica para entender o processo de agregação de partículas em escala nanométrica e é de grande interesse para a fabricação de dispositivos funcionais diversos. Em química, biologia e física, é muito comum o fenômeno de agregação espontânea da matéria. Podemos citar por exemplo as bactérias, macromoléculas e nanopartículas, que podem se auto-organizar gerando estruturas ordenadas de alta precisão.

Em particular, a auto-organização de dois tipos de nanocristais tem atraído a atenção da comunidade científica devido ao seu baixo custo e suas propriedades de controle preciso devido as interações entre os constituintes destes nanocristais. A aglomeração de nanopartículas de dois tipos de materiais diferentes em uma superrede binária formada de nanocristais (SRBN)[26, 27, 28, 29] podem ser responsáveis por um amplo e novo estudo sobre uma grande variedade de materiais cuja composição química pode ser controlada. Devido a suas interações atrativas de curto alcance, repulsivas de longo alcance, dipolar[30], e do tipo esfera-dura[31, 32], podem ser encontradas diversas fases estáveis.

Acredita-se que a maximização da densidade de empacotamento seja a força motriz para a formação das SRBN[26, 33, 34], e que o número de estruturas do tipo SRBN termodinamicamente estáveis é limitado, embora não pequeno. Por conta da dificuldade em crescer cristais, a habilidade nesse procedimento é de suma importância experimental para a exploração desta nova classe de material.

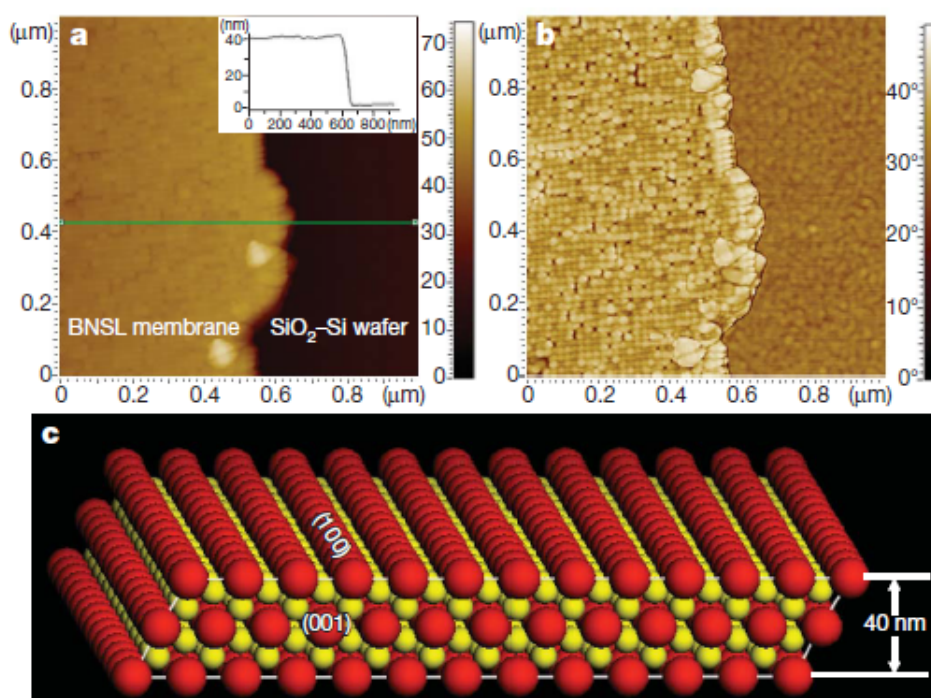


Figura 1.5: A) Imagem via AFM de uma SRBN de AIB2 com 15nm de nanocristal de Fe₃O₄ e 6nm de nanocristais de FePt. B) Imagem via AFM da mesma membrana, mostrando a projeção do plano (100). C) Vista de perfil de um modelo cristalográfico da membrana, mostrando que sua espessura é de uma única célula unitária.

Graças aos computadores de alta potência existentes atualmente, capazes de simular em poucos dias ou até mesmo horas sistemas com número considerável de partículas interagentes entre si, muitos trabalhos teóricos puderam ser desenvolvidos, onde confirma-se a estabilidade de estruturas e a previsão teórica de outras, além de outros estudos como transições de fase, propriedades difusivas e modos normais de vibração.

Sistemas de partículas movendo-se no espaço com dimensões reduzidas ou submetidas a um confinamento externo apresentam um comportamento com propriedades antes não observadas. Existe atualmente grande interesse em estudar sistemas de partículas interagentes com diferentes confinamentos e dimensões. Quando o sistema é então sujeito a um confinamento extra em uma direção, damos o nome de confinamento *quasi-unidimensional* (Q1D), que pode ser encontrado por exemplo em elétrons de hélio líquido[35, 36], dispositivos microfluídicos[37] e suspensões coloidais[38]. Um sistema Q1D que interage através de um potencial repulsivo se auto-organiza em uma estrutura em forma de cadeias, estudo esse que foi realizado experimentalmente em plasmas[39, 40], colóides paramagnéticos[41, 42] e através de cálculos numéricos e analíticos. Um exemplo de aplicação interessante dessas estruturas em forma de cadeias pode ser visto na referência [43], onde uma cadeia linear de partículas coloidais superparamagnéticas foram utilizadas para a separação do DNA.

Sob condições específicas de densidade e temperatura, um gás de elétrons cristaliza-se em uma estrutura ordenada, formando um cristal de Wigner[44]. De forma geral, um cristal de Wigner pode se referir a uma fase ordenada que ocorre em um sistema de partículas interagentes, quando valores críticos de densidade e temperatura são atingidos. Os elétrons em um cristal de Wigner formam um arranjo espacial que minimiza a repulsão Coulombiana e a energia. Diminuindo a temperatura, a interação Coulombiana aumenta e a energia cinética e efeitos de correlação tornam-se dominantes. Para um gás de elétrons em um sistema tridimensional, tal cristalização é esperada para densidade muito baixas[45]. No regime clássico, podemos então distinguir três fases. A primeira é para altas temperaturas, quando a energia cinética é consideravelmente maior do que a energia potencial. Nestes casos, a interação Coulombiana passa a ter pouca influência no sistema, tornando-se um gás de férmions. Quando a influência potencial e cinética são aproximadamente iguais, os elétrons estão correlacionados e o sistema se comporta como um fluido. Quando a energia potencial é bem maior do que a cinética, ou seja, para baixas temperaturas, o sistema sofre transições de fase estruturais até que se cristaliza. Encontramos a formação desses cristais em muitos sistemas dos quais podemos destacar as suspensões coloidais[46, 47, 48], plasmas[49, 50, 51] e armadilhas de íons[52, 53]. A cristalização de Wigner pode também ser observada em sistemas com mais de um tipo de partícula. O sistema mais simples que podemos imaginar nesse caso é o de uma composição binária, portanto, dois tipos de partículas diferentes, sendo já condição suficiente para o surgimento de uma rica variedade de propriedades físicas quando comparadas aos sistemas de apenas um tipo de partícula, conforme veremos adiante. Como exemplo, a referência [54] nos mostra que, para o caso 2D de um sistema de dipolos, um grande número de estruturas em configurações de equilíbrio dependem da fração entre o número de partículas de cada tipo.

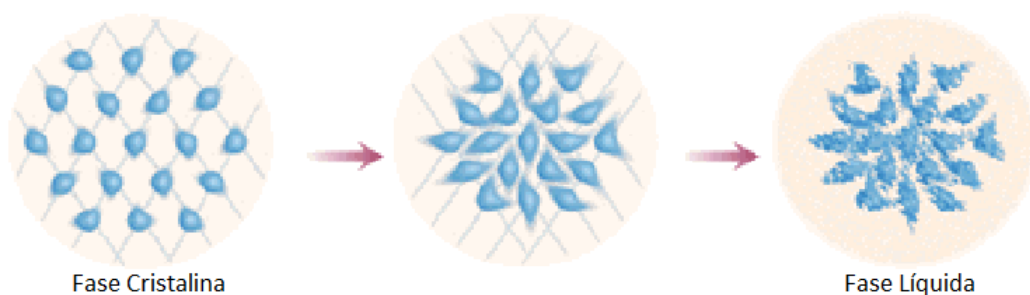


Figura 1.6: Ilustração do cristal de Wigner para baixas temperaturas a esquerda e altas temperaturas a direita.

1.3.2 Resultados Recentes

Observou-se que a interação eletrostática entre partículas com cargas opostas pode ser controlada de maneira a formar grandes cristais coloidais, com estabilidade averiguada através de simulações computacionais. Recentemente, cristais coloidais com escala nanométrica foram crescidos a partir de partículas de PMMA (polimetil-metacrilato) com cargas opostas[55, 56]. Foram obtidas mais de 15 tipos diferentes de estruturas do tipo SRBN, através de diferentes combinações de blocos de partículas de caráter semicondutor, metálico e magnético, onde muitas dessas estruturas cristalinas nunca haviam sido reproduzidas anteriormente[57]. Outro ponto fundamental é que a estequiometria influencia fortemente na formação das SRBN's de tal forma que novas estruturas podem ser encontradas quando esse parâmetro é modificado. Isso implica que sistemas coloidais podem ser utilizados para estudar o comportamento dessas redes bem como suas transições[58].

Trabalhos recentes [59, 60] estudaram sistemas binários com confinamento quasi-unidimensional do tipo parabólico. Em outras palavras, a formação de ligas coloidais e suas propriedades. Podemos destacar um rico diagrama de fase cuja estruturas podem ser controladas através de poucos parâmetros, como densidade e a blindagem eletrostática.

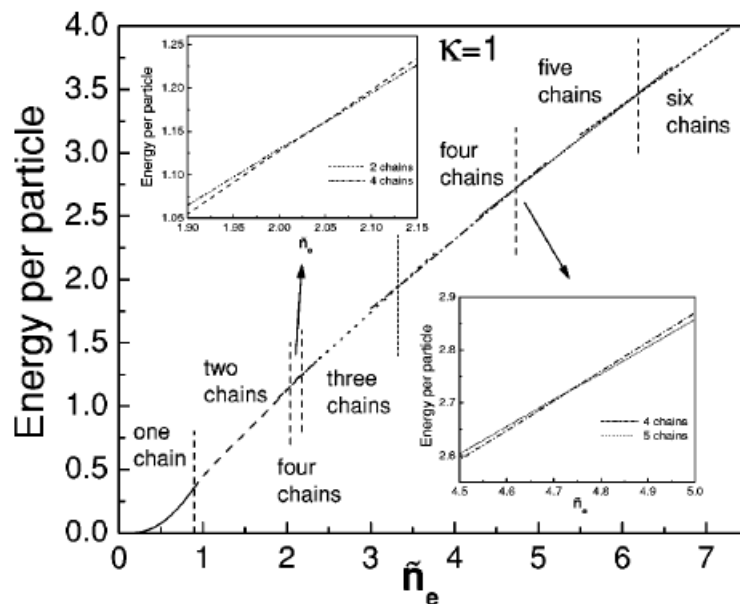


Figura 1.7: Energia por partícula em função da densidade para $\kappa = 1$.

Nestes trabalhos, os modos normais de vibração foram calculados através da aproximação harmônica, averiguando também a estabilidade e propriedades vibracionais destas estruturas.

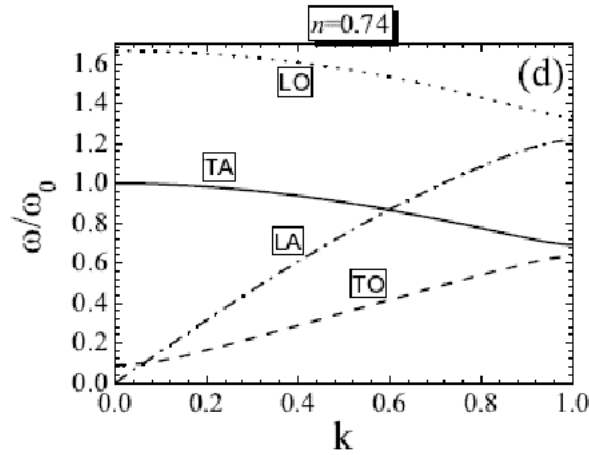


Figura 1.8: Modos normais de vibração para uma configuração de uma cadeia diatômica com $\kappa = 1$ e estequiometria 2:1. TA, TO, LA e LO são respectivamente: modo transversal acústico, transversal ótico, longitudinal acústico e longitudinal ótico.

O estudo do deslocamento médio quadrático (MSD - em inglês *Mean Square Displacement* - sigla que usaremos daqui em diante) na difusão de sistemas Q1D apresentou um regime difusivo conhecido como *single-file diffusion* (SFD). Através de simulações por dinâmica molecular, observou-se a transição do regime de difusão normal para o regime de single-file diffusion, onde o expoente de difusão que antes seguia a proporção t^1 passa a mudar de regime ao longo do tempo, passando a escalar com $t^{\frac{1}{2}}$.

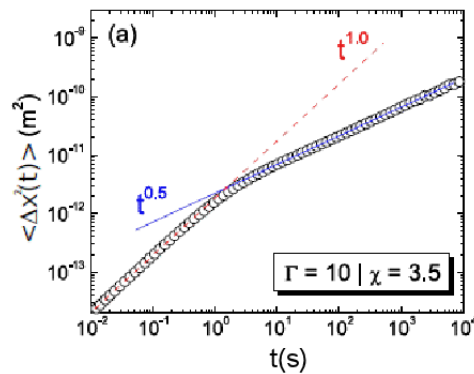


Figura 1.9: Gráfico em escala log-log para o *mean-square displacement* (MSD) $\langle \Delta x^2(t) \rangle$ em função do tempo. χ é a intensidade de confinamento e Γ é o parâmetro de acoplamento.

Uma aplicação particular de grande interesse em um sistema coloidal é a possibilidade da construção de ligas. Como vimos, colóides podem se agregar na forma binária e por isso, sobre a ação de um confinamento Q1D, é possível a formação de ligas de colóides estáveis.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1 Transições de Fase

Sob certas condições de temperatura e pressão, algumas estruturas podem formar fases termodinamicamente estáveis. Quando duas ou mais fases são simultaneamente estáveis, a fase de equilíbrio é a de menor energia, enquanto as outras são o que denominamos de fases *metaestáveis*. Quando as condições termodinâmicas são modificadas, as energias das diferentes fases mudam e em algumas situações a fase de equilíbrio se torna metaestável, enquanto que a outra fase (que era metaestável) agora passa a ser a nova fase de equilíbrio. Essa mudança de estabilidade é chamada de *transição de fase*, que será discutida nesta seção.

Quando uma transição de fase ocorre entre duas estruturas diferentes, esta transição é chamada de transição de fase estrutural. Por exemplo, podemos citar as transições ordem-desordem entre uma fase completamente desordenada e uma fase ordenada. Na transição entre a fase fluída e a fase cristalina (sólida), também conhecida como transição fusão-solidificação (ou líquido-sólido), o fluido é a fase desordenada e o cristal é a fase ordenada. Podemos assim dizer que em uma transição de fase estrutural as duas fases possuem um grau de ordem devido aos diferentes elementos de simetria que são quebrados.

De uma outra maneira, podemos dizer que uma transição de fase ocorre quando existe uma singularidade na energia ou em uma de suas derivadas, acarretando uma mudança acentuada nas propriedades de uma substância. A transição de líquido para gás, de condutor para semi-condutor, ou de um material paramagnético para um ferromagnético são exemplos comuns.

2.2 Modos Normais de Vibração

Em cristais os átomos não estão fixos nos sítios da rede cristalina. Eles estão vibrando em torno de uma posição de equilíbrio. Em uma estrutura periódica as vibrações possuem o caráter de uma onda, e essas vibrações dão origem ao que chamamos de *modos normais de vibração*. Os modos normais são excitações coletivas em um determinado arranjo periódico de átomos ou moléculas em sua fase sólida, sendo importantes para o estudo de propriedades dos sólidos como por exemplo a condutividade térmica e elétrica, além de fornecer informações sobre a estabilidade das estruturas. Em um arranjo unidimensional com pelo menos dois tipos diferentes de partículas (sistema binário) em sua célula unitária, a estrutura apresenta dois tipos de vibração: Os modos acústicos e o modos óticos. Para o caso de N átomos na célula unitária, o cristal possui $2N$ modos normais.

Os modos acústicos são movimentos coerentes das partículas da rede fora de sua posição de equilíbrio. Se o deslocamento está na direção de propagação, em alguns momentos os átomos estarão próximos uns dos outros, e em outros lugares estarão um pouco afastados, como uma onda sonora que se propaga no ar, daí o nome modo acústico. Quando o comprimento de onda do modo longitudinal acústico tende a infinito, isso corresponde a um deslocamento do cristal inteiro, a custo de zero de energia. Modos acústicos exibem uma relação linear entre frequência e número de onda para grande comprimentos de onda. As frequências dos modos acústicos tendem a zero a medida que aumenta o comprimento de onda. Em suma, para o nosso sistema o modo longitudinal acústico consiste em vibrações no eixo do canal, com as partículas se movimentando em fase. No modo transversal acústico o movimento acontece perpendicular ao eixo do canal, em fase. Os modos longitudinal acústico e transversal acústico serão chamados de agora em diante de LA e TA, respectivamente.

Os modos óticos são fora de fase de movimento dos átomos na rede, onde um átomo se movimenta para a direita e seu vizinho para a esquerda. Isto acontece quando a rede é feita de átomos de diferentes cargas ou massas. Eles são chamados de óticos porque em cristais iônicos eles são excitados através de radiação infravermelha. O campo elétrico da luz move todas as partículas positivas na direção do campo e move todas as partículas negativas para a direção oposta, induzindo o cristal a vibrar. O modo ótico possui uma frequência diferente de zero na zona de Brillouin e não mostra dispersão perto do limite de grandes comprimentos de onda. Isto acontece porque eles correspondem a um modo de vibração onde íons positivos e negativos em sítios adjacentes oscilam uns contra os outros, criando um momento de dipolo elétrico que varia no tempo. Modos óticos que interagem dessa forma com luz são chamados de ativos infravermelhos. Em suma, para o nosso sistema o modo longitudinal ótico consiste em vibrações

no eixo do canal, com as partículas se movimentando fora de fase. No modo transversal ótico o movimento acontece perpendicular ao eixo do canal, fora de fase. Os modos longitudinal ótico e transversal ótico serão chamados de agora em diante de LO e TO, respectivamente.

As vibrações dos átomos de um cristal podem ser descritos através da aproximação harmônica[61]. Neste modelo, molas servem como um modelo aproximado para a interação entre átomos do cristal. Consequentemente, o movimento coletivo da rede se divide em um conjunto de oscilações harmônicas independentes que obedecem uma equação que relaciona as frequências dos modos normais e os respectivos vetores de onda, conhecida como *relação de dispersão*. Esta equação possui grande importância para o estudo de propriedades sonoras, calor específico, condutividade térmica e expansões termodinâmicas[62]. Do ponto de vista macroscópico a dispersão geralmente é causada pela geometria das bordas do sistema ou pela interação das ondas com o meio. Para o caso de interações a nível atômico, onde as partículas são consideradas como ondas de matéria, surgem relações de dispersão não-triviais mesmo sem vínculos geométricos ou outros meios (meios com índice de refração diferente).

Vamos exemplificar no tópico seguinte como obter as relações de dispersão para o caso de um sistema de partículas binárias com confinamento parabólico unidimensional, com movimento na direção x e y . No capítulo 4, aplicaremos as equações obtidas no sistema de interesse.

2.2.1 Aproximação Harmônica

O sistema é descrito pela seguinte Hamiltoniana

$$H = \sum_n \frac{\vec{p}_n^2}{2m} + \sum_n \frac{1}{2} m \omega_0^2 y_{n,0}^2 + \frac{1}{2} \sum_{n \neq j} V(\vec{R}_{n,0} - \vec{R}_{j,0}) + \frac{1}{2} \sum_n m \omega_0 \delta y_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{n,j} \delta \vec{R}_n \cdot \mathbf{A}_{n,j} \cdot \delta \vec{R}_j \quad (2.1)$$

onde \vec{p}_n representa o momento da partícula n , m representa a massa da partícula, y_n^2 é o confinamento parabólico e $V(\vec{R}_n - \vec{R}_j)$ é o potencial de interação entre partículas, sendo \vec{R}_n a posição da partícula após sofrer um pequeno deslocamento $\delta \vec{R}_n$ de sua posição de equilíbrio $\vec{R}_{n,0}$, ou seja, $\vec{R}_n = \vec{R}_{n,0} + \delta \vec{R}_n$. Observe que o confinamento parabólico limita o movimento na direção y , que consideramos aqui como o eixo perpendicular ao sentido do canal. Considerando que existem oscilações transversais pequenas em torno das posições de equilíbrio - $y_n = y_{n,0} + \delta y_n$ - e expandindo o potencial até a segunda ordem, temos

$$H = \sum_n \frac{\vec{p}_n^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_n m \omega_0 y_{n,0}^2 + \frac{1}{2} \sum_n m \omega_0 y_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{n \neq j} V(\vec{R}_{n,0} - \vec{R}_{j,0}) + \frac{1}{2} \sum_{n,j} \delta \vec{R}_n \cdot \mathbf{A}_{n,j} \cdot \delta \vec{R}_j \quad (2.2)$$

sendo

$$\mathbf{A}_{n,j} = \begin{bmatrix} a_{nj}^{xx} & a_{nj}^{xy} \\ a_{nj}^{yx} & a_{nj}^{yy} \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

onde utilizamos a notação $a_{nj}^{xx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_n \partial x_j}$. Na forma matricial, o último termo pode ser escrito na forma

$$\delta \vec{R}_n \cdot \mathbf{A}_{n,j} \cdot \delta \vec{R}_j = \begin{bmatrix} \delta x_n & \delta y_n \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_{nj}^{xx} & a_{nj}^{xy} \\ a_{nj}^{yx} & a_{nj}^{yy} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \delta x_j \\ \delta y_j \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

efetuando o produto entre matrizes, temos

$$\delta \vec{R}_n \cdot \mathbf{A}_{n,j} \cdot \delta \vec{R}_j = a_{nj}^{xx} \delta x_n \delta x_j + a_{nj}^{xy} \delta x_n \delta y_j + a_{nj}^{yx} \delta y_n \delta x_j + a_{nj}^{yy} \delta y_n \delta y_j \quad (2.5)$$

que podem ser separadas de acordo com o tipo de partícula que está interagindo. Chamaremos de q_p a carga da partícula positiva e q_n a carga da partícula negativa. Então

$$\frac{1}{2} \sum_{n,j} \delta \vec{R}_n \cdot \mathbf{A}_{n,j} \cdot \delta \vec{R}_j = \frac{1}{2} \sum_{n,j}^{q_p q_p} \delta \vec{R}_n \cdot \mathbf{A}_{n,j} \cdot \delta \vec{R}_j + \frac{1}{2} \sum_{n,j}^{q_n q_n} \delta \vec{R}_n \cdot \mathbf{A}_{n,j} \cdot \delta \vec{R}_j + \frac{1}{2} \sum_{n,j}^{q_p q_n} \delta \vec{R}_n \cdot \mathbf{A}_{n,j} \cdot \delta \vec{R}_j \quad (2.6)$$

Agora que temos a Hamiltoniana expandida, escrevemos as equações de movimento para cada eixo livre

$$m \frac{\partial^2 (\delta x_n)}{\partial t^2} = - \frac{\partial H}{\partial (\delta x_n)} \quad (2.7)$$

$$m \frac{\partial^2 (\delta y_n)}{\partial t^2} = - \frac{\partial H}{\partial (\delta y_n)} \quad (2.8)$$

$$m \frac{\partial^2 (\delta x_n)}{\partial t^2} = - \frac{1}{2} \sum_j^{q_p q_p} (a_{nj}^{xx} \delta x_j + a_{nj}^{xy} \delta y_j) - \frac{1}{2} \sum_m^{q_p q_n} (a_{nm}^{xx} \delta x_m + a_{nm}^{xy} \delta y_m) \quad (2.9)$$

$$m \frac{\partial^2 (\delta y_n)}{\partial t^2} = -m\omega_0^2 - \frac{1}{2} \sum_j^{q_n q_n} (a_{nj}^{yy} \delta y_j + a_{nj}^{yx} \delta x_j) - \frac{1}{2} \sum_m^{q_n q_p} (a_{nm}^{yy} \delta x_m + a_{nm}^{yx} \delta y_m) \quad (2.10)$$

Como espera-se que as partículas estejam realizando um movimento oscilatório, é razoável supor uma solução oscilatória para a resolução das equações de movimento. Essa solução será do tipo $\delta \vec{R}_n(t) = \exp(-i\omega t) \delta \vec{R}_n$. Como o sistema é periódico no eixo x , que adotamos ser o eixo do canal, então fazemos $\delta \vec{R}_n = \vec{q}_k \exp(2ikna^*)$ ($\vec{q}_k = q_{k,x} \hat{x} + q_{k,y} \hat{y}$) que representa a direção de polarização da oscilação. k representa o vetor de onda e a^* a distância entre as partículas, considerada constante no nosso exemplo. Podemos então reescrever as equações acima como

$$2m\omega^2 \delta x_n = \frac{1}{2} \sum_j^{q_p q_p} (a_{nj}^{xx} \delta x_j + a_{nj}^{xy} \delta y_j) + \frac{1}{2} \sum_m^{q_p q_n} (a_{nm}^{xx} \delta x_m + a_{nm}^{xy} \delta y_m) \quad (2.11)$$

$$2m(\omega^2 - \omega_0^2) \delta y_n = \frac{1}{2} \sum_j^{q_n q_n} (a_{nj}^{yy} \delta y_j + a_{nj}^{yx} \delta x_j) + \frac{1}{2} \sum_m^{q_n q_p} (a_{nm}^{yy} \delta x_m + a_{nm}^{yx} \delta y_m) \quad (2.12)$$

$$2m\omega^2 q_{k,x} = \sum_j^{q_p q_p} (a_{nj}^{xx} q_{k,x} + a_{nj}^{xy} q_{k,y}) \exp 2i\kappa(j-n)a^* + \sum_m^{q_p q_n} (a_{nm}^{xx} q_{k,x'} + a_{nm}^{xy} q_{k,y'}) \exp 2i\kappa(m-n)a^* \quad (2.13)$$

$$2m(\omega^2 - \omega_0^2) q_{k,x} = \sum_j^{q_n q_n} (a_{nj}^{yy} q_{k,x} + a_{nj}^{yx} q_{k,y}) \exp 2i\kappa(j-n)a^* + \sum_m^{q_n q_p} (a_{nm}^{xx} q_{k,x'} + a_{nm}^{yx} q_{k,y'}) \exp 2i\kappa(m-n)a^* \quad (2.14)$$

Representando as equações de movimento acima na forma matricial, temos

$$\begin{bmatrix} 2m\omega^2 - A_{11}^{xx} & -A_{11}^{xy} & -A_{12}^{xx} & -A_{12}^{xy} \\ -A_{11}^{yx} & 2m\Delta\omega^2 - A_{11}^{yy} & -A_{12}^{yx} & -A_{12}^{yy} \\ -A_{21}^{xx} & -A_{21}^{xy} & 2m\omega^2 - A_{22}^{xx} & -A_{22}^{xy} \\ -A_{21}^{yx} & -A_{21}^{yy} & -A_{22}^{yx} & 2m\omega^2 - A_{22}^{yy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_{k,x} \\ q_{k,y} \\ q_{k,x'} \\ q_{k,y'} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

onde $\Delta\omega^2 = (\omega^2 - \omega_0^2)$ e $A_{nj}^{xx} = \sum_j a_{nj}^{xx} \exp i\kappa(j-n)a^*$. O número 1 se refere as partículas positivas e o número 2 se refere as partículas negativas. Esta matriz chama-se *matriz dinâmica*. Calculando-se o determinante acima, obtemos um conjunto de equações onde cada uma delas representa um modo de vibração. A resolução do determinante acima nos leva a

$$\omega_4 = \sqrt{(a_{11} + a_{33} - \sqrt{a_{11}^2 + 4a_{13}a_{31} - 2a_{11}a_{33} + a_{33}^2})/2} \quad (2.16)$$

$$\omega_3 = \sqrt{(a_{11} + a_{33} + \sqrt{a_{11}^2 + 4a_{13}a_{31} - 2a_{11}a_{33} + a_{33}^2})/2} \quad (2.17)$$

$$\omega_2 = \sqrt{(2 + a_{22} + a_{44} - \sqrt{a_{22}^2 + 4a_{24}a_{42} - 2a_{22}a_{44} + a_{44}^2})/2} \quad (2.18)$$

$$\omega_1 = \sqrt{(2 + a_{22} + a_{44} + \sqrt{a_{22}^2 + 4a_{24}a_{42} - 2a_{22}a_{44} + a_{44}^2})/2} \quad (2.19)$$

onde simplificamos a notação de modo que a_{11} represente o elemento da linha um e coluna um da matriz, ou seja, A_{11}^{xx} , e assim sucessivamente. Estas são as relações de dispersão, onde

assumimos que $k = \frac{k'\pi}{a}$. Assim temos os modos para a primeira zona de Brillouin de forma adimensionalizada. ω_4 refere-se ao modo LO, ω_3 refere-se ao modo TO, ω_2 refere-se ao modo TA e ω_1 refere-se ao modo LA.

2.3 Processos Difusivos

A difusão é um tipo de fenômeno de transporte que ocorre naturalmente, e está associado a um fluxo de massa, energia ou momento seguindo uma direção bem definida. Segundo a lei de Fick, do ponto de vista macroscópico, essa direção é no sentido oposto ao gradiente da concentração. Do ponto de vista microscópico, a difusão é resultado do movimento aleatório das partículas que estão difundindo. Podemos exemplificar como processos difusivos o transporte de moléculas em um fluido (difusão molecular), a condução de calor em uma barra de metal (difusão de calor) e o movimento de uma partícula suspensa em um fluido (movimento browniano). Atualmente o conceito de difusão é utilizado em diversas áreas além da física como química, biologia, sociologia, economia e finanças.

2.3.1 Equação de Difusão

Partindo da lei de Fick, podemos encontrar a equação que descreve o fenômeno da difusão. Vamos supor primeiramente que uma dada concentração de partículas varia no eixo x . Chamando de J a densidade de corrente destas partículas, ou seja, o número de partículas que atravessam por unidade de tempo uma área unitária perpendicular a direção da difusão, pela lei de Fick podemos afirmar que a densidade de corrente é

$$J = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad (2.20)$$

A constante de proporcionalidade D é denominada coeficiente de difusão.

O acúmulo de partículas por unidade de tempo no elemento de volume $S \cdot dx$ é igual a diferença entre o fluxo que entra, $J \cdot S$, menos o fluxo que sai, $J' \cdot S$. Portanto

$$JS - J'S = \frac{\partial J}{\partial x} S dx \quad (2.21)$$

O acúmulo de partículas por unidade de tempo é $S dx \frac{\partial n}{\partial t}$. Observe que igualando as expressões (2.20) e (2.21), e utilizando a lei de Fick, temos:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n}{\partial x} \right) = \frac{\partial n}{\partial t} \quad (2.22)$$

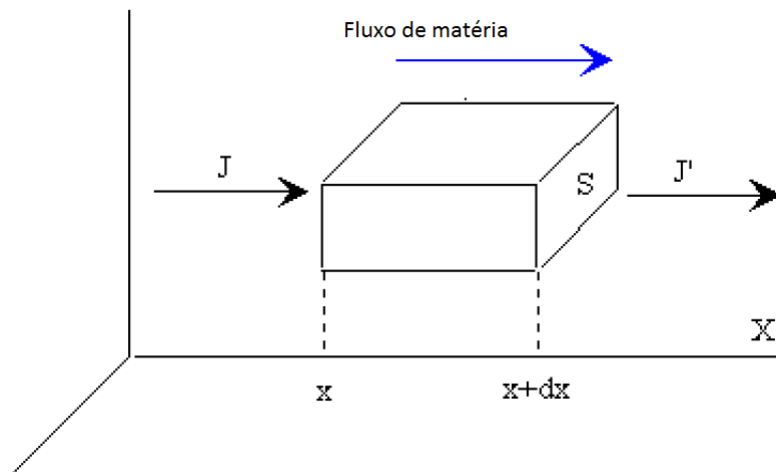


Figura 2.1: Modelo ilustrativo do fluxo de partículas em uma área unitária.

Considerando que o coeficiente de difusão não depende da concentração, então temos

$$\frac{1}{D} \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (2.23)$$

A equação diferencial parcial (2.23) é a *equação da difusão*. Ela foi primeiramente obtida por Einstein, em 1905, conforme veremos no tópico (2.3.3).

Uma grandeza física de grande relevância é o *deslocamento quadrático médio*, que caracteriza o regime difusivo do sistema em estudo. Por isso, vamos obtê-lo agora partindo da abordagem empírica mostrada anteriormente.

Consideremos o caso unidimensional para a difusão de uma dada massa M , situada na origem do meio unidimensional representado pelo eixo x . A solução da equação diferencial fornece a concentração dos pontos x do meio em cada instante de tempo t :

$$n(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \quad (2.24)$$

Sabendo que

$$\int_0^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (2.25)$$

e da definição de $\langle x^2 \rangle$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{M} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 n(x,t) dx = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} x^2 \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) dx \quad (2.26)$$

Integrando por partes, vemos que

$$\int_0^{\infty} x^2 \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{1}{2\alpha} (-x \exp(-\alpha x^2))|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{1}{4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (2.27)$$

resolvendo a integral

$$\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} x^2 \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) dx = 2Dt \quad (2.28)$$

obtemos finalmente

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (2.29)$$

Este resultado mostra que o regime de difusão normal acontece quando o expoente de difusão é 1.

2.3.2 Classificação dos Processos Difusivos

Os diferentes regimes difusivos são definidos de acordo com o expoente de difusão no cálculo do MSD, que é definido da forma abaixo

$$z(t) = \langle r^2 \rangle = \langle [r(t + \Delta t) - r(t)]^2 \rangle_{\Delta t} \quad (2.30)$$

O termo da direita representa a distância percorrida pela partícula no intervalo de tempo Δt e o símbolo " $\langle \rangle$ " representa uma média nesse intervalo de tempo. Em geral o MSD é expresso em função do tempo como $z(t) \propto t^\alpha$, onde α é a constante positiva chamada de expoente de difusão. Dessa maneira, os regimes difusivos podem ser classificados como: (i) difusão normal (para $\alpha = 1$), (ii) subdifusivo (para $\alpha < 1$) e (iii) superdifusivo (para $\alpha > 1$).

O confinamento unidimensional provoca uma mudança no tipo de regime difusivo, diminuindo o expoente de difusão de 1 para 0.5, em geral, onde em alguns casos o expoente pode voltar para o valor 1. Logo, podemos concluir que o regime SFD é um regime subdifusivo. Um outro caso particular de regime difusivo é o regime balístico, onde $z(t) \propto t^2$. Nesse caso, vemos que o regime balístico é um regime superdifusivo.

No tópico a seguir, estudaremos um caso particular de difusão chamado *Movimento Browniano* (MB).

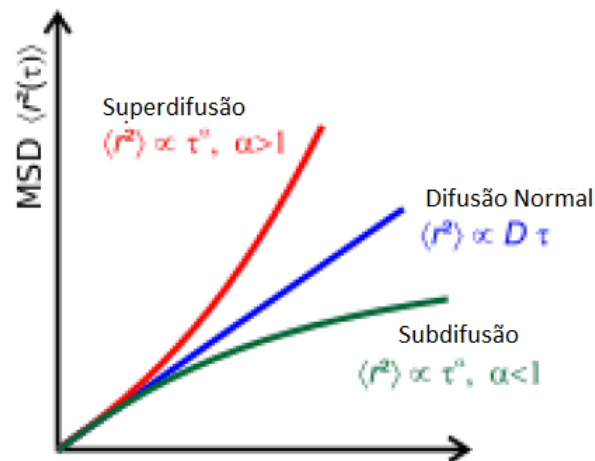


Figura 2.2: Ilustração dos regimes difusivos explicados nesta seção. A linha vermelha descreve o MSD para um regime superdifusivo. A linha azul descreve o MSD para a difusão normal e a linha verde descreve o MSD para o regime subdifusivo.

2.3.3 Movimento Browniano

Em 1928 o botânico Robert Brown observou que pequenas partículas imersas em um fluido apresentavam um movimento aleatório. Posteriormente, este movimento recebeu em sua homenagem o nome de Movimento Browniano (MB). Após muitos experimentos realizados, observou-se inúmeras características dentre as quais podemos destacar: (i) O movimento observado era extremamente irregular, com translações e rotações, além de que a trajetória da partícula demonstrava não ter tangente; (ii) duas partículas parecem se mover de forma independente, mesmo que estejam muito próximas (distância de diâmetros); (iii) Quanto menos a partícula maior o seu movimento; (iv) a composição e a densidade das partículas pareciam não exercer nenhuma influência; (v) quanto menos viscoso é o fluido, maior movimentação da partícula; (vi) quanto maior a temperatura, maior movimentação da partícula e (vii) o movimento nunca cessa.

Em 1905 Einstein apresentou o primeiro modelo matemático que descreve o MB. Em sua abordagem, deve-se primeiramente considerar que as partículas em suspensão tem um movimento independente das demais partículas. Isso pode ser considerado para tempos não muito pequenos, que chamaremos de τ .

Vamos considerar N partículas em suspensão no líquido. Essas partículas irão, no intervalo de tempo entre τ e $t + \tau$ sofrer um deslocamento no eixo x tal que $\Delta x = \mu$, sendo μ uma variável que pode assumir valores diferentes para cada partícula que se movimenta. Observe que com os diferentes valores que μ pode assumir podemos associar a ela uma distribuição de probabilidades de tal forma que podemos considerar que a fração de partículas que sofre um

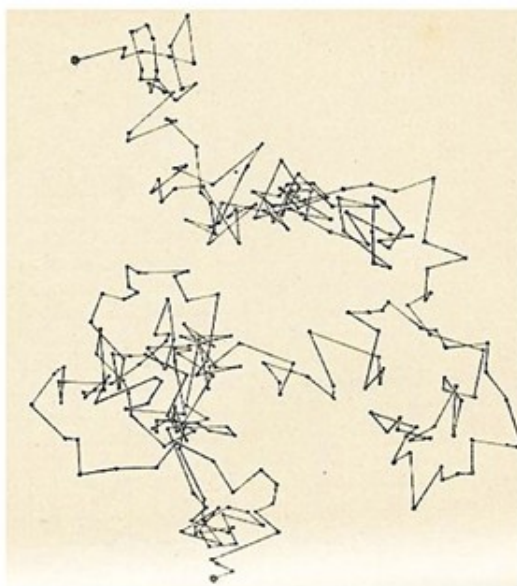


Figura 2.3: Ilustração do movimento browniano.

deslocamento entre x e $x + \mu$, no intervalo de tempo τ , pode ser expresso da seguinte forma:

$$\frac{dN}{N} = \xi(\mu)d\mu \quad (2.31)$$

onde $\xi(\mu)$ satisfaz a condição de normalização

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \xi(\mu)d\mu = 1 \quad (2.32)$$

Seja $\eta(x, t)$ o número de partículas por unidade de comprimento. Considerando passado o tempo t , o número de partículas no instante $t + \tau$ que estão entre x e $x + \mu$ é:

$$\eta(x, t + \tau)dx = dx \int_{\mu=-\infty}^{\mu=+\infty} \eta(x + \mu, t)\xi(\mu)d\mu \quad (2.33)$$

onde τ é muito pequeno. Vamos então fazer uma expansão em série de Taylor onde nos será conveniente expandirmos até a segunda ordem:

$$\eta(x, t + \tau) \cong \eta(x, t) + \tau \frac{\partial \eta(x, t)}{\partial t} + \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^2 \eta(x, t)}{\partial t^2} + \dots \quad (2.34)$$

μ também é pequeno, então repetiremos o procedimento para $\eta(x + \mu, t)$ em potências até segunda ordem em μ :

$$\eta(x + \mu, t) \cong \eta(x, t) + \mu \frac{\partial \eta(x, t)}{\partial x} + \frac{\mu^2}{2} \frac{\partial^2 \eta(x, t)}{\partial x^2} + \dots \quad (2.35)$$

Agora substituímos as duas expansões acima na equação (2.33), fazendo a simplificação

$\eta(x,t) = \eta$:

$$\eta + \tau \frac{\partial \eta}{\partial t} + \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} = \eta \int_{-\infty}^{+\infty} \xi(\mu) d\mu + \frac{\partial \eta}{\partial x} \int_{-\infty}^{+\infty} \mu \xi(\mu) d\mu + \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mu^2}{2} \xi(\mu) d\mu \dots \quad (2.36)$$

Devemos observar que não existe nenhuma preferência no movimento das partículas sobre o eixo x , logo a distribuição de probabilidade associada a variável μ é simétrica em relação ao eixo y . Isso nos leva a concluir que a função $\xi(\mu)$ é uma função par, ou seja, que $\xi(\mu) = \xi(-\mu)$. Com base nisso, podemos resolver as integrais da equação anterior. A primeira dessas integrais nada mais é do que η multiplicado pela condição de normalização, que é 1. O segundo termo do lado direito possui uma integral de uma função par multiplicado por uma função ímpar. O produto de uma função par por uma ímpar resulta em uma função ímpar. Como o intervalo da integração varia de $-\infty$ a $+\infty$, o segundo termo se anula. Substituindo os resultados encontrados e dividindo-os por τ , temos então:

$$\frac{\tau}{2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + \frac{\partial \eta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} \quad (2.37)$$

onde

$$D = \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mu^2}{2} \xi(\mu) d\mu \quad (2.38)$$

Chamamos D de coeficiente de difusão. Se tomarmos o limite

$$\tau \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} \ll \frac{\partial \eta}{\partial t} \quad (2.39)$$

a equação (4.7) fica

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} \quad (2.40)$$

Esta é a forma padrão da equação da difusão.

Vamos agora obter o coeficiente D . Vamos supor um conjunto de partículas suspensas em um fluido e considerar que elas estão em um estado de equilíbrio dinâmico. Devemos assumir que as partículas estão sob a influência de uma força K que depende da distância, mas não do tempo. Einstein obteve que a condição de equilíbrio poderia ser expressa pela seguinte equação:

$$-K\eta + \frac{RT}{N} \frac{\partial \eta}{\partial x} = 0 \quad (2.41)$$

onde η é o número de partículas em suspensão. Esta equação mostra que este estado de equilíbrio com a força K é causada pelas pressões osmóticas. Vamos agora dividir a condição de equilíbrio dinâmico em dois movimentos opostos: (i) um movimento da substância suspensa

sob a influência da força K agindo em cada partícula suspensa e (ii) um processo de difusão que surge devido ao movimento aleatório das partículas produzido pelo movimento das moléculas sob efeito térmico. As partículas suspensas devem ser consideradas esféricas com raio ρ e o líquido com coeficiente de viscosidade k . Assim, a força K impele a partícula a se mover com a velocidade $\frac{K}{6k\pi\rho}$, aonde passarão $\frac{K\eta}{6k\pi\rho}$ partículas por unidade de área e por unidade de tempo. Chamando de m a massa da partícula, por conta da difusão, irão passar $-D\frac{\partial\eta}{\partial x}$ partículas por unidade de área e unidade de tempo. Para manter o equilíbrio dinâmico devemos ter

$$\frac{K\eta}{6k\pi\rho} - D\frac{\partial\eta}{\partial x} = 0 \quad (2.42)$$

Da equação (2.41) obtemos que

$$-K\eta + \frac{RT}{N} \frac{\partial\eta}{\partial x} = 0 \longrightarrow \frac{\partial\eta}{\partial x} = \frac{K\eta}{6Dk\pi\rho} \quad (2.43)$$

e da equação (2.42):

$$\frac{K\eta}{6k\pi\rho} - D\frac{\partial\eta}{\partial x} = 0 \longrightarrow \frac{\partial\eta}{\partial x} = \frac{KN\eta}{RT} \quad (2.44)$$

Igualando as equações (2.43) e (2.44) temos então

$$\frac{K\eta}{6Dk\pi\rho} = \frac{KN\eta}{RT} \quad (2.45)$$

Isolando D :

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6k\rho\pi} \quad (2.46)$$

o que mostra que o coeficiente de difusão depende apenas no coeficiente de viscosidade do líquido, no tamanho das partículas suspensas e do número de Avogadro.

No presente trabalho, estudaremos as propriedades difusivas de um sistema de partículas onde não há, em princípio, gradientes de concentração ou qualquer outra força externa que gere o transporte do sistema. Este tipo de sistema é classificado como auto-difusivo. Isso significa que somente a interação entre partículas e a força de confinamento são responsáveis pelo deslocamento das partículas.

Capítulo 3

Métodos Numéricos

3.1 Método Monte-Carlo

O método de Monte Carlo surgiu na década de 40, através de um *review* intitulado '*modern computer machines*', apresentado por Ulam e Metropolis. Com a evolução acelerada dos computadores nos últimos 50 anos, juntamente com a queda dos preços dos mesmos, vem se tornando cada vez mais fácil estudar a natureza e seus fenômenos do ponto de vista computacional. Atualmente supercomputadores já possuem sofisticação o suficiente para realizar simulações com mais de 10 mil átomos, com precisão cada vez maior com o passar dos anos.

Nas simulações através do método de Monte Carlo, devemos observar que a evolução temporal do sistema estudado não segue uma lógica física, como a dinâmica molecular, em que as partículas se movimentam pela resolução da segunda lei de Newton. Neste método o sistema evolui apenas do ponto de vista estocástico, através de passos aleatórios, onde estes passos dependem exclusivamente na sequência de números aleatórios que é gerado durante a simulação. No entanto, mesmo com uma sequência diferente de números aleatórios o resultado obtido deve ser o mesmo, levando em conta a devida margem estatística de erro. Uma de suas vantagens é o tempo computacional pequeno (um programa de MC pode durar segundos), sendo muito menor do que em uma simulação de dinâmica molecular (onde o tempo de uma simulação pode durar vários dias), podendo ser muito bem aplicado em estudos onde apenas o resultado final é importante, não importando o caminho traçado para se chegar até ele.

O Método de Monte Carlo é largamente utilizado no meio científico. Podemos citar alguns exemplos como física, química e biologia computacional (que já abrangem muitos tópicos importantes), aerodinâmica, microeletrônica, geoestatística, geometalúrgica, energia eólica, impactos ambientais, robótica, proteínas, membranas, estatística aplicada, jogos de computador,

mercado financeiro, telecomunicações, além de apresentar-se como um método mais prático para resolver problemas matemáticos mais sofisticados.

Considerando problemas de mecânica estatística, neste método percorremos o espaço de fase com o intuito de estimar certas propriedades do sistema, mesmo que ele não percorra este espaço pelo caminho que corresponde a solução exata que um método de dinâmica molecular percorreria. O método de Monte Carlo permite que isso seja feito, levando em conta as flutuações estatísticas e seus efeitos. Como a precisão do método depende da qualidade com que o espaço de fase é percorrido, é necessário a realização de vários testes, aumentando assim a precisão dos resultados.

3.1.1 Fundamentos

No método Monte Carlo, descreve-se o sistema através de uma Hamiltoniana. Dessa forma todos os observáveis podem ser calculados através da função distribuição e da função de partição associada a esta Hamiltoniana. A idéia consiste em considerar várias amostras para se ter uma estimativa do observável desejado.

Consideremos então um sistema de N partículas, onde para cada partícula i existe um conjunto de variáveis dinâmicas s_i , que representam os graus de liberdade. O conjunto $((s_1), \dots, (s_N))$ descreve o espaço de fase. Vamos chamar de x um ponto no espaço de fase Ω . Esse sistema será governado pela Hamiltoniana $H(x)$ onde desprezamos o termo de energia cinética, afim de tornar possível uma abordagem analítica. De maneira a calcular o observável A do sistema, vamos considerar que $f(H(x))$ é a função de distribuição de $H(x)$. Escrevemos A da seguinte forma

$$\langle A \rangle = Z^{-1} \int_{\Omega} A(x) f(H(x)) dx \quad (3.1)$$

onde

$$Z = \int_{\Omega} f(H(x)) dx \quad (3.2)$$

é a função de partição.

Para calcular o valor de A estamos diante do problema de resolver uma integral de várias dimensões, como é o caso da equação (3.1). Apenas para um número limitado de problemas esta integral pode ser resolvida de forma analítica. No caso do Monte Carlo, para solucionar esta integral precisamos primeiramente considerar que o espaço de fase é discreto. Desta forma, é possível trocar uma integral por uma somatória.

Considerando o *ensemble* canônico como o mais apropriado, temos que

$$f(H(x)) \propto \exp \left[\frac{-H(x)}{k_B T} \right] \quad (3.3)$$

De forma a reduzir este problema para uma forma mais fácil de ser tratado na prática, usamos a idéia de amostragem preferencial. Assim como no caso unidimensional, não selecionaremos os pontos do espaço de fase aleatoriamente, mas os selecionaremos com uma dada probabilidade $P(x)$.

Isso significa dizer, que no primeiro caso teríamos

$$\langle A \rangle \approx \frac{\sum_i^n A(x_i) f(H(x_i))}{\sum_i^n f(H(x_i))} \quad (3.4)$$

e para o caso onde os estados seriam selecionados com probabilidade $P(x)$, teríamos:

$$\langle A \rangle \approx \frac{\sum_i^n A(x_i) P^{-1}(x_i) f(H(x_i))}{\sum_i^n P^{-1}(x_i) f(H(x_i))} \quad (3.5)$$

Escolhendo

$$P(x) = Z^{-1} f(H(x)) \quad (3.6)$$

ou seja, a probabilidade é igual a distribuição de equilíbrio. Agora nossa situação é a mesma do problema unidimensional (3.1). Mas com as considerações feitas, podemos aproximar o cálculo do observável A para uma média aritmética

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{n} \sum_i^n A(x_i) \quad (3.7)$$

Utilizando a idéia de uma amostragem preferencial foi possível portanto simplificar consideravelmente a resolução numérica da equação (3.1).

3.1.2 Método de Metrópolis

Devemos portanto construir um algoritmo que gera estados de acordo com a seguinte distribuição:

$$P(x) = Z^{-1} f(H(x)) \quad (3.8)$$

Para resolver este problema, *Metropolis* et al. utilizaram o conceito de cadeias de Markov de tal forma a considerar uma sequência com início no estado x_0 e que os próximos estados da sequência sejam gerados de tal maneira a obedecer a distribuição de $P(x)$.

Neste caso o que obtemos são as *probabilidades de transição* $W(x, x')$ do estado x do sistema para o estado x' por unidade de tempo. Para assegurar que os estados estejam distribuídos de acordo com $P(x)$, algumas restrições devem ser impostas na função $W(x, x')$:

- (i) - Para todo x, x' , $W(x, x') \geq 0$.
- (ii) - Para todo x , $\sum_{x'} W(x, x') = 1$.
- (iii) - Para todo x , $\sum_{x'} W(x, x')P(x') = P(x)$.

A primeira restrição implica que a probabilidade de transição precisa ser positiva. A segunda restrição é a conservação das probabilidades, onde a soma das probabilidades de transição deve ser sempre igual a 1. A terceira restrição implica na reversibilidade microscópica de dois estados de equilíbrio. É importante ressaltar que, além da probabilidade de transição ocorrer para diferentes estados ($i \neq j$), também é permitida a transição no caso do sistema estar no equilíbrio ($i = j$).

3.1.3 O Algoritmo

Podemos descrever o algoritmo em quatro partes:

- (i) - Cria-se uma configuração aleatória A , com energia conhecida E_A ;
- (ii) - O sistema realiza um movimento aleatório e alcança a configuração B . O tamanho do passo fica a critério das necessidades do programa. É calculada então a energia da configuração B , E_B ;
- (iii) - Compara-se a energia E_A com a energia E_B . Se $E_B < E_A$, o sistema assume a nova configuração, já que sua energia é menor e portanto aproxima-se do desejado;
- (iv) - Se $E_B > E_A$, o sistema possui uma probabilidade $p = e^{\frac{-(E_B - E_A)}{T}}$ de aceitar a configuração. Isto significa dizer que quando a temperatura é alta, não é muito relevante se estamos adotando a nova configuração de energia mais alta, mas a medida que a temperatura diminui, a configuração aceita acaba sendo a de menor energia.

Seguindo este fluxograma, nossa amostragem no espaço de fase será tomada de tal forma que as configurações possíveis obedecerão ao peso de Boltzmann.

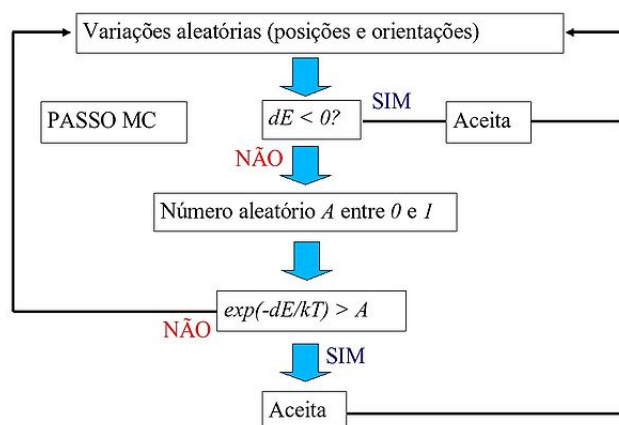


Figura 3.1: Fluxograma do algoritmo de Metrópolis.

3.2 Dinâmica Molecular

Podemos dizer que a história da dinâmica molecular tem início na década de 50, com o trabalho de Alder e Wainwright[63] em 1957 e posteriormente e de forma independente com Rahman, em 1964, onde estudou um sistema de argônio líquido, com potencial de interação do tipo Lennard-Jones[64].

A motivação para o desenvolvimento de tais métodos (e aqui também nos referimos ao método de Monte Carlo, abordado na seção anterior) consiste basicamente em compreender as propriedades de interação entre as partículas do sistema, levando em conta esta interação do ponto de vista microscópico. Este estudo serve de complemento aos experimentos convencionais, abrindo novas formas de abordagem do problema estudado. Basicamente a dinâmica molecular (DM) consiste em uma técnica computacional para calcular propriedades estruturais e de transporte em sistemas clássicos de muitos corpos. Isso significa dizer que, neste método, as partículas obedecem as leis da mecânica clássica. Uma vez que é um método determinístico, possui vantagens com relação ao método de Monte Carlo, pois a trajetória das partículas neste caso não é estocástica, mas sim a mais próxima do real movimento que ela faria em um experimento. Isso propicia o estudo não só de propriedades e configurações após atingido o equilíbrio, mas também como se comporta o sistema e suas propriedades a medida que o tempo evolui. A desvantagem deste método é que o seu tempo computacional é consideravelmente maior do que o tempo computacional de métodos estocásticos.

É possível portanto o cálculo de propriedades macroscópicas como temperatura, pressão,

energia cinética, energia potencial, etc. A DM calcula as trajetórias no espaço de fase do conjunto de partículas em simulação.

Começando com a física teórica este método ganhou popularidade aproximadamente em 1970. Atualmente existem inúmeras áreas nas quais a DM é largamente empregada, das quais podemos citar a teoria cinética, difusão, propriedades de transporte, teste de modelos e potenciais, transições de fase, parâmetros de ordem, fenômenos críticos, comportamento coletivo de partículas, acoplamento de movimentos rotacional e translacional, vibração, espectro de ressonância, propriedades dielétricas, fluidos complexos, formação de cadeias, anéis e outros padrões entre partículas interagentes, fraturas, dinâmica de grãos, propriedades elásticas e plásticas, cristais moleculares, estrutura e dinâmica de proteínas, envelhecimento de proteínas, dinâmica de fluidos, entre outros.

3.2.1 Descrição do Método de DM

A estrutura do método pode ser dividida em alguns pontos principais. São eles:

Inicialização: Consiste em especificar os parâmetros iniciais do programa, tais como posição e velocidade inicial das partículas, temperatura inicial, número de partículas, densidade, tamanho do passo, etc. A posição das partículas devem ser atribuídas de acordo com o sistema que se deseja estudar. Obviamente, não é recomendado posições iniciais de tal maneira que as partículas se superponham, pois isso resultaria em um ganho considerável na velocidade destas partículas podendo gerar erros numéricos. Em sistemas atômicos, as geometrias mais utilizadas são as do tipo fcc e cúbica para o caso tridimensional, redes quadradas e triangulares para o caso bidimensional. Pode ser conveniente também distribuir as velocidades iniciais de acordo com a distribuição *Maxwelliana*[65]. Mas deve ficar claro que as velocidades por si mesmas não serão utilizadas no algoritmo para resolver a segunda lei de Newton. Utilizaremos apenas a posição de cada partícula no instante de tempo atual e a posição da partícula no instante de tempo anterior. Este procedimento será explicado em detalhes a seguir.

Cálculo da Força: Esta etapa consiste em calcular a força atuante em cada partícula do sistema. Devemos considerar a contribuição na força exercida na partícula de índice i com todas as partículas vizinhas que interagem com ela. É conveniente introduzir o conceito de *raio de corte*. O raio de corte parte do pressuposto de que partículas a uma distância relativamente grande possuem interações desprezíveis. Considerando condições de contorno cúbicas (ou quadradas para o caso 2D) a distância entre a partícula i e a partícula mais próxima j será sempre menor do que metade da largura da caixa de simulação. Desta maneira, o raio de corte é utilizado de tal forma que se a distância entre a partícula i e a partícula j é maior do que o raio de corte, a

interação entre elas não é levada em consideração, acelerando portanto a velocidade do cálculo. As condições de contorno estão explicadas em maior detalhes na seção (3.2.2). No entanto, se esse par de partículas modelo estiverem perto o suficiente para interagir, a força exercida entre elas é calculada. Supondo o caso unidimensional, temos

$$f_x(r) = -\frac{\partial u(r)}{\partial x} = -\frac{x}{r} \frac{\partial u(r)}{\partial r} \quad (3.9)$$

onde $u(r)$ representa o potencial de interação entre as partículas.

Integração das Equações de Movimento: Após obtidas todas as forças entre partículas, segue-se o cálculo da integral das equações de movimento. Inúmeros algoritmos foram desenvolvidos para realizar este cálculo. Sem dúvida, o mais simples dentre estes métodos é o *Método de Euler*. Trata-se de uma aproximação de primeira ordem em torno de um ponto tal que dada uma função $f(x)$, podemos expandí-la em torno do ponto Δx : $f(x + \Delta x) = f(x) + f'(x)\Delta x$. No entanto, outros métodos são mais utilizados devido a uma maior sofisticação e precisão de seus resultados. Apresentaremos a seguir outros métodos que também tem como base o princípio das diferenciais finitas: O algoritmo de *Verlet*[66] e uma variação dele, o algoritmo *Leapfrog*.

Algoritmo de Verlet

Este método foi introduzido por Verlet em 1967, e possui vantagens como simplicidade, boa estabilidade para longo tempo de simulação e obedece a conservação da energia com precisão. Consiste em uma expansão de Taylor da coordenada relativa a posição da partícula (r), em torno de um tempo t :

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 + O(\Delta t^3) \quad (3.10)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 - O(\Delta t^3) \quad (3.11)$$

Se somarmos estas duas equações, obtemos

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (3.12)$$

onde o erro de ordem 3 foi cancelado durante a soma. Rearranjando a equação anterior, temos

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2 \quad (3.13)$$

Subtraindo as equações (3.10) e (3.11), obtemos a velocidade das partículas em cada ins-

tante de tempo:

$$r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t) = 2v(t)\Delta t + O(\Delta t^3) \quad (3.14)$$

logo

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.15)$$

Após o sistema atingir nova posição, a posição anterior das partículas é descartada, e a posição atual passa a ser a posição anterior quando o próximo passo de tempo for realizado.

Algoritmo de Leapfrog

Neste algoritmo a velocidade é calculada definindo-as como

$$v(t - \Delta t/2) \equiv \frac{r(t) - r(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (3.16)$$

e

$$v(t + \Delta t/2) \equiv \frac{r(t + \Delta t) - r(t)}{\Delta t} \quad (3.17)$$

Rearranjando a equação (3.25), temos

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v(t + \Delta t/2) \quad (3.18)$$

onde, seguindo o mesmo procedimento do algoritmo de Verlet, obtemos

$$v(t + \Delta t/2) = v(t - \Delta t/2) + \Delta t \frac{f(t)}{m} \quad (3.19)$$

Como o algoritmo de Leapfrog é uma derivação do algoritmo de Verlet, ambos apresentam as mesmas trajetórias, mas as velocidades são calculadas em instante diferentes. Portanto, possuem energias cinética e potencial diferentes ao longo do tempo embora ambos obedeçam ao princípio de conservação da energia.

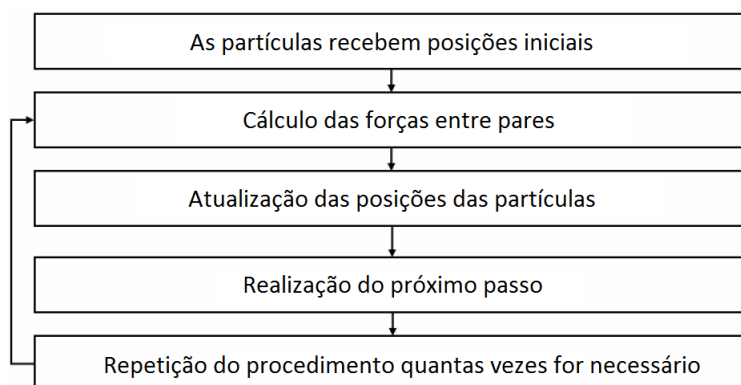


Figura 3.2: Fluxograma do algoritmo de Dinâmica Molecular.

3.2.2 Condições de Contorno

As condições de contorno são utilizadas para resolver o problema de simular um sistema infinito através de um número finito de partículas. Elas minimizam consideravelmente os efeitos de borda considerando que estas bordas não são rígidas. Isto é possível considerando que o sistema está circundado por cópias idênticas a caixa de simulação. Neste caso, quando uma partícula abandona a caixa por um dos lados, ela imediatamente aparece do outro lado da caixa. Outro ponto importante é que uma partícula que se encontra nas bordas da caixa de simulação pode interagir com uma partícula de outra caixa, desde que o raio de corte permita. Isso deve ser levado em consideração no cálculo das forças entre partículas. Após cada passo de tempo as coordenadas devem ser examinadas, e se uma partícula for encontrada fora da caixa, suas coordenadas devem ser ajustadas para que ela entre novamente na caixa. Por exemplo, se uma partícula se encontra entre $-\frac{L_x}{2}$ e $\frac{L_x}{2}$, onde L_x é a largura da caixa na direção x , ela deve passar pelos seguintes testes:

- (i) - Se $r_{ix} \geq \frac{L_x}{2}$, atribua a ela o valor $r_{ix} - L_x$;
- (ii) - Senão, se $r_{ix} < -\frac{L_x}{2}$, atribua a ela o valor $r_{ix} + L_x$.

Mesmo com as condições de contorno, os efeitos de borda ainda estão presentes na simulação. Por isso, ainda assim o tamanho da caixa de simulação deve ser escolhido com esmero. A caixa deve ter tamanho mínimo tal que sua largura seja maior do que a distância aonde as contribuições entre partículas são relevantes.

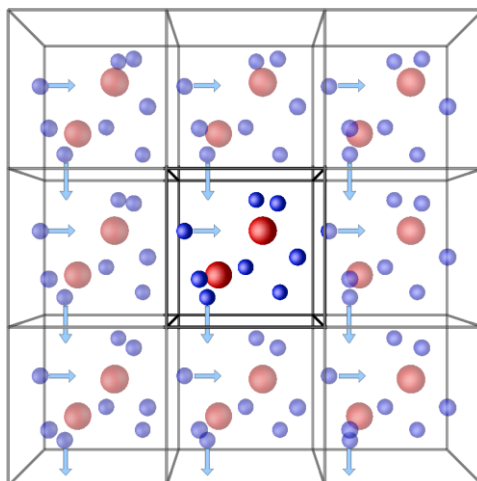


Figura 3.3: Ilustração das condições de contorno. A caixa de simulação é circundada por caixa idênticas.

3.2.3 Dinâmica Molecular de Langevin

O método de dinâmica molecular de Langevin consiste em integrar numericamente a equação (3.20 - a seguir) ao invés de integrar a segunda lei de Newton.

A equação de Langevin é uma equação diferencial estocástica onde dois termos de força são somados na segunda lei de Newton. Um destes termos é a força de viscosidade do suposto fluido circundante, e o segundo termo é uma força aleatória que representa o efeito da temperatura do sistema. Como a força viscosa é uma força de atrito, ela é oposta ao movimento da partícula e é razoável considerá-la proporcional à velocidade. A equação de Langevin para a partícula i pode ser escrita como

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\gamma \frac{d\vec{r}_i}{dt} + \sum_{j=1}^N \vec{F}_{int} + \vec{F}_i^{ext} + \vec{F}_T^i(t) \quad (3.20)$$

onde γ é coeficiente de viscosidade do meio (relacionado a dissipação da energia do sistema), \vec{F}_{int} é a força de interação entre pares de partículas, \vec{F}_i^{ext} é uma força externa atuando sobre o sistema (ex: gravidade, campo elétrico) e $\vec{F}_T^i(t)$ é a força aleatória. Esta força depende da temperatura absoluta T do sistema, para simular o banho térmico.

O coeficiente de viscosidade está relacionado com as flutuações da força aleatória através do teorema da *flutuação-dissipação*. Este teorema diz que deve existir uma relação entre a dissipação de energia no sistema e o banho térmico, de tal modo que o equilíbrio possa ser atingido. Isso implica que

$$\langle \vec{F}_T^i \rangle = 0 \quad (3.21)$$

e

$$\langle \vec{F}_{T(l)}^i(t) \vec{F}_{T(m)}^i(t') \rangle = 2\gamma k_B T \delta_{ij} \delta_{lm} \delta(t - t') \quad (3.22)$$

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

A equação (3.21) nos diz que ao longo do tempo a força térmica não possui diferença preferencial. A equação (3.22) diz que essa força aleatória não possui correlação com as forças exercidas em tempos anteriores.

Um caso particular da dinâmica de Langevin é a *Dinâmica Browniana* (DB). Podemos utilizar este tipo de simulação quando a partícula suspensa se encontra em movimento em um meio viscoso no qual o efeito do atrito γ é muito maior do que o efeito da massa da partícula, ou seja

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \approx 0 \quad (3.23)$$

com isso a distribuição de velocidades das partículas suspensas atingem o equilíbrio muito antes de suas posições terem mudado consideravelmente. A partícula browniana permanecerá com sua velocidade praticamente constante ao longo da simulação. Esse regime é chamado também de limite de superamortecimento.

Se substituirmos a equação (3.23) na equação de Langevin (3.20) a equação de movimento agora será

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{1}{\gamma} \left[\sum_{j=1}^N \vec{F}_{int} + \vec{F}_i^{ext} + \vec{F}_T^i \right] \quad (3.24)$$

A aproximação acima é válida apenas quando o intervalo de tempo de relaxação da velocidade das partículas é consideravelmente menor do que o intervalo de tempo entre o movimento delas.

Nos resultados apresentados no capítulo 4, utilizamos esta aproximação para simular o sistema de interesse.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo estudaremos a auto-organização e a dinâmica (em $T = 0$) de um sistema binário de partículas carregadas positivamente e negativamente confinadas em um canal parabólico em função da densidade e estequiometria. As transições estruturais observadas com a variação desses parâmetros serão caracterizadas em função de sua ordem. A estabilidade das estruturas será estudada através dos modos normais de vibração do sistema, calculados no escopo da aproximação harmônica. A dinâmica do sistema será estudada através da análise do desvio quadrático médio (MSD) e sua dependência em relação à densidade, temperatura e alcance da interação entre as partículas. O MSD caracteriza o processo difusivo no sistema.

4.1 Modelo do Sistema

O modelo consiste do sistema em um número finito $N = N_P + N_N$ de partículas carregadas, onde $N_P(N_N)$ é o número de partículas carregadas positivamente(negativamente). A razão entre o valor da carga positiva e o valor da carga negativa é determinada pela estequiometria do sistema Z . O caso onde $Z = 1$ indica que para cada partícula com carga $+q$, existe uma partícula com carga $-q$. O caso onde $Z = 2$ indica que para cada partícula com carga $+2q$, existem duas partículas com carga $-q$, afim de manter o equilíbrio eletrostático. Do ponto de vista elétrico, o sistema é sempre neutro. A Hamiltoniana que governa o sistema possui a forma geral

$$H = V_i + V_c \quad (4.1)$$

onde V_i é o potencial de interação entre partículas e V_c é o potencial de confinamento. O potencial de interação entre partículas possui dois termos, a saber: (i) um termo associado à interação de pares, que é do tipo Yukawa, ou seja, possui a forma $\frac{q_i q_j}{\epsilon} \exp(-\kappa|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)/|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, e (ii)

uma repulsão do tipo $(\sigma/r)^{12}$, para evitar o colapso entre partículas de cargas opostas, onde σ é a soma dos raios do par de partículas interagentes, ϵ é a constante dielétrica do meio onde as partículas se encontram, κ é o parâmetro de blindagem, $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ é a distância entre a partícula de índice i e a partícula de índice j . Já o potencial de confinamento é do tipo parabólico, $V_c = \sum_i \chi y_i^2$, onde y_i é a distância entre a partícula e o eixo x do canal e χ é a intensidade do potencial de confinamento. Usando a notação $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, a Hamiltoniana assume a forma

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left[\frac{q_i q_j \exp^{-\kappa r_{ij}}}{\epsilon r_{ij}} + \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} \right] + \sum_i \chi y_i^2 \quad (4.2)$$

Afim de simplificar o tratamento numérico e revelar os parâmetros que realmente governam o comportamento físico do sistema, é necessário adimensionalizar a equação acima. Para isso, vamos considerar que $q_+ = +Zq$ e $q_- = -q$. Precisamos com isso abrir o primeiro e o segundo termos em três somatórias distintas associadas às interações entre as cargas $++$, $--$ e $+--$:

$$H = \sum_{i>j}^{++} \frac{Z^2 q^2 \exp^{-\kappa r_{ij}}}{\epsilon r_{ij}} + \sum_{i>j}^{--} \frac{q^2 \exp^{-\kappa r_{ij}}}{\epsilon r_{ij}} - \sum_{i>j}^{+-} \frac{Zq^2 \exp^{-\kappa r_{ij}}}{\epsilon r_{ij}} + \epsilon \sum_{i>j}^{++} \left(\frac{\sigma_{++}}{r_{ij}} \right)^{12} + \epsilon \sum_{i>j}^{--} \left(\frac{\sigma_{--}}{r_{ij}} \right)^{12} + \epsilon \sum_{i>j}^{+-} \left(\frac{\sigma_{+-}}{r_{ij}} \right)^{12} + \sum_i \chi y_i^2 \quad (4.3)$$

Fazendo $H = E_0 H'$ e $r = r_0 r'$, onde E_0 e r_0 são as unidades de energia e distância, respectivamente, e H' e r' são as respectivas quantidades adimensionais, obtemos:

$$H' = \sum_{i>j}^{++} \left[\frac{Z^2 q^2 \exp^{-\kappa r_{ij}}}{\epsilon r_0 E_0 r_{ij}} + \epsilon' \sum_{i>j}^{++} \left(\frac{\sigma_{++}}{r_{ij}} \right)^{12} \right] + \sum_{i>j}^{--} \left[\frac{q^2 \exp^{-\kappa r_{ij}}}{\epsilon r_0 E_0 r_{ij}} + \epsilon' \sum_{i>j}^{--} \left(\frac{\sigma_{--}}{r_{ij}} \right)^{12} \right] - \sum_{i>j}^{+-} \left[\frac{Zq^2 \exp^{-\kappa r_{ij}}}{\epsilon r_0 E_0 r_{ij}} + \epsilon' \sum_{i>j}^{+-} \left(\frac{\sigma_{+-}}{r_{ij}} \right)^{12} \right] + \sum_i \frac{\chi r_0^2}{E_0} y_i^2 \quad (4.4)$$

assumindo que

$$\frac{q^2}{\epsilon r_0 E_0} = \frac{\chi r_0^2}{E_0} = 1 \rightarrow r_0^2 = \frac{q^2}{\chi \epsilon r_0} \rightarrow r_0 = \left(\frac{q^2}{\chi \epsilon} \right)^{1/3} \quad (4.5)$$

então

$$\frac{q^2}{\epsilon \left(\frac{q^2}{\chi \epsilon} \right)^{1/3} E_0} \rightarrow \left[\frac{q^6}{\epsilon^3 \left(\frac{q^2}{\chi \epsilon} \right)} \right]^{1/3} = E_0 \rightarrow E_0 = \left(\frac{q^4 \chi}{\epsilon^2} \right)^{1/3} \quad (4.6)$$

Considerando que cada partícula tem uma densidade superficial de carga constante λ , então $\lambda = \frac{q}{4\pi a^2}$, onde a é o raio da partícula com carga $-q$. Portanto temos que

$$carga_{++} = r_+^2 = Z \left(\frac{q}{4\pi\lambda} \right) \rightarrow r_+ = \sqrt{Z}a \quad (4.7)$$

$$carga_{--} = r_-^2 = \frac{q}{4\pi\lambda} \rightarrow r_- = a \quad (4.8)$$

onde r_+ é o raio da partícula de carga positiva e r_- é o raio da partícula de carga negativa. Assim

$$\sigma_{++} = 2\sqrt{Z}a \quad (4.9)$$

$$\sigma_{--} = 2a \quad (4.10)$$

$$\sigma_{+-} = (\sqrt{Z} + 1)a \quad (4.11)$$

onde σ_{++} é a soma dos raios das partículas de carga positiva, σ_{--} é a soma dos raios das partículas de carga negativa e σ_{+-} é a soma dos raios de uma partícula de carga positiva com uma partícula de carga negativa. Após substituição na equação (4.4) e removendo as linhas

$$H = \sum_{i>j}^{++} \left[\frac{Z^2 \exp^{-\kappa r_{ij}}}{r_{ij}} + \epsilon \left(\frac{2\sqrt{Z}}{r_{ij}} \right)^{12} \right] + \sum_{i>j}^{--} \left[\frac{\exp^{-\kappa r_{ij}}}{r_{ij}} + \epsilon \left(\frac{2}{r_{ij}} \right)^{12} \right] - \sum_{i>j}^{+-} \left[\frac{Z \exp^{-\kappa r_{ij}}}{r_{ij}} + \epsilon \left(\frac{\sqrt{Z} + 1}{r_{ij}} \right)^{12} \right] + \sum_i y_i^2 \quad (4.12)$$

É importante observar que a equação (4.12) depende apenas do número de partículas da estequiometria Z , do parâmetro de blindagem κ e da distância entre partículas. Isso implica, como veremos mais adiante, que a densidade influencia na energia final do sistema. A temperatura aqui será dada em unidades de $T_0 = \left(\frac{q^4 \chi}{\epsilon^2} \right)^{1/3} k_B^{-1}$ onde k_B é a constante de Boltzmann.

4.2 Configurações de Equilíbrio

Nesta seção apresentaremos as estruturas de menor energia calculadas em $T = 0$ para diferentes valores de densidade e da estequiometria do sistema. Em geral, nas configurações obtidas a partir da simulação computacional se observa um grande número de defeitos no arranjo cristalino, ou ainda mistura de estruturas cristalinas. Isto é devido à forma complexa da energia do sistema em função da densidade, caracterizada pela presença de muitos mínimos de

energia. Dentre as várias estruturas estáveis, aquela com menor valor de energia é chamada de configuração (estado) fundamental. As outras estruturas estáveis são aqui denominadas de metaestáveis.

No caso de estruturas nas quais se observa mistura de diferentes estruturas cristalinas (obtidas através de simulação computacional), consideramos também o cálculo analítico da energia de cada estrutura observada na mistura (ver Fig. 4.1), e comparamos estas energias com aquela da simulação computacional, a fim de caracterizarmos a estrutura fundamental ou de mínima energia (ver Fig. 4.2). Estes procedimentos foram repetidos para diferentes valores de densidade e da estequiometria.

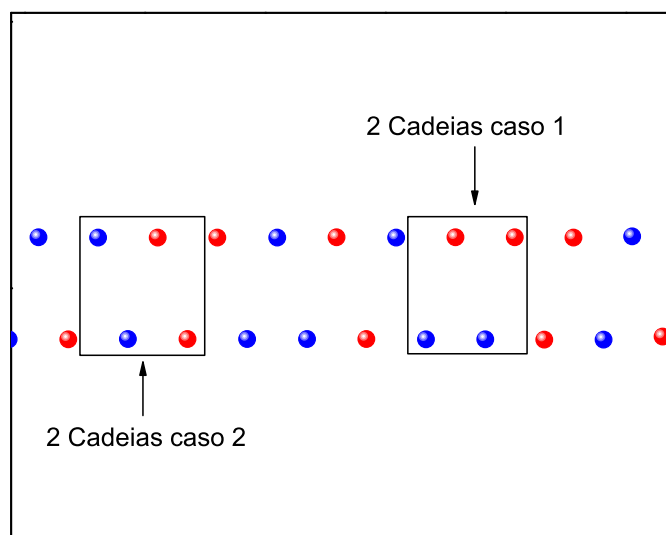


Figura 4.1: Exemplo de configuração com mistura de arranjos cristalinos. O resultado foi obtido via simulação computacional.

De maneira geral, a competição entre o potencial de interação entre partículas e o potencial de confinamento parabólico externo determina estruturas de mínima energia em forma de cadeias (ou linhas). O número de cadeias depende fortemente da densidade e da estequiometria do sistema. Observou-se que partículas que possuem maior carga (isso acontece para o caso onde $Z = 2$) tendem a ocupar as cadeias mais externas quando a densidade aumenta, graças à interação eletrostática entre estas cargas, que é mais forte que entre as demais.

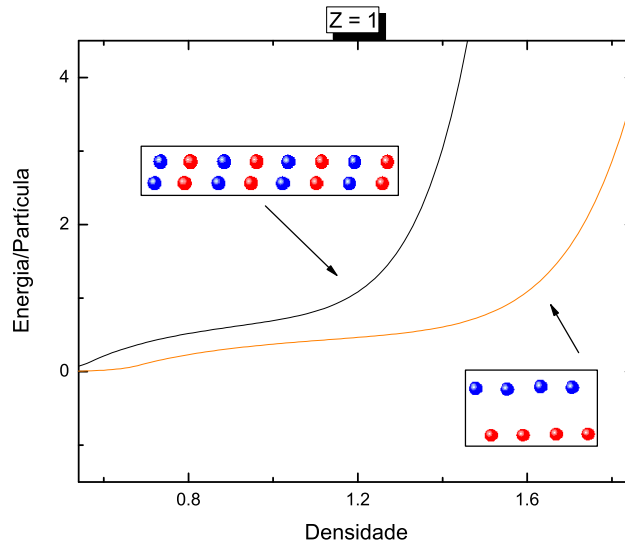


Figura 4.2: Curva analítica da energia/partícula por densidade para duas cadeias caso 1 e duas cadeias caso 2.

Por tratar-se de um sistema infinito, definimos a densidade linear do sistema como sendo a razão entre o número de partículas na célula unitária do cristal e o comprimento desta célula ao longo da direção periódica, ou seja, $d = \frac{N}{L}$.

No que se segue, serão apresentados mais detalhes das várias estruturas obtidas de mínima energia em função da densidade, para diferentes estequiometrias.

4.2.1 Estequiometria 1:1 ($Z = 1$)

Neste caso, o número de partículas com carga positiva é igual ao número de partículas com carga negativa. Além disso, o valor da carga positiva em cada partícula é igual (em módulo) ao valor da carga negativa em cada partícula com este tipo de carga. Para baixas densidades ($d \lesssim 0.7$) o sistema se cristaliza em 1 cadeia localizada no eixo central do canal parabólico, de modo a minimizar a energia total do sistema. Duas configurações fundamentais são observadas no regime de 1 cadeia. A primeira delas (1 cadeia - caso 1), obtida no intervalo de $d \lesssim 0.29$, consiste em partículas de cargas opostas dispostas de forma alternada, formando dipolos. Embora a distância entre as partículas de carga $+q$ e de carga $-q$ não sejam iguais, os dipolos são equidistantes entre si [ver Figs. 4.3(a), 4.3(c) e 4.4]. A segunda estrutura de 1 cadeia (caso 2) consiste em partículas de cargas opostas dispostas de maneira alternada e equidistantes entre si. Para a transição de 1 cadeia caso 1 para 1 cadeia caso 2, observamos que as distâncias entre partícula positiva-negativa e negativa-positiva se aproximam a medida que a densidade au-

menta (Fig. 4.4), até que a partir do valor $n = 0.30$ elas se igualam, sinalizando uma transição estrutural de segunda ordem.

Com o aumento da densidade, inevitavelmente a repulsão eletrostática e principalmente a repulsão do tipo *soft-core* impelem o sistema a abrir-se em duas cadeias. Para $d \gtrsim 0.7$ as partículas formam duas linhas paralelas separadas por uma distância h entre elas, continuando equidistantes ao longo do eixo x e em cada cadeia. Observa-se que nas três estruturas [1 cadeia - casos 1 e 2, e 2 cadeias] o número de partículas por célula unitária é o mesmo (duas partículas por célula unitária). A transição estrutural para duas cadeias é de segunda ordem (ou contínua) [ver figura 4.3(a) e 4.3(c)]. Note que o parâmetro h na Fig. 4.3(c)[veja também Fig. 4.4] deixa de ser nulo em $d \approx 0.7$, caracterizando a estrutura de duas cadeias. A transição estrutural para duas cadeias é caracterizada por uma quebra espontânea de simetria na distribuição espacial de cargas ao longo da direção de confinamento. Note que o sistema adquire uma polarização elétrica nesta direção.

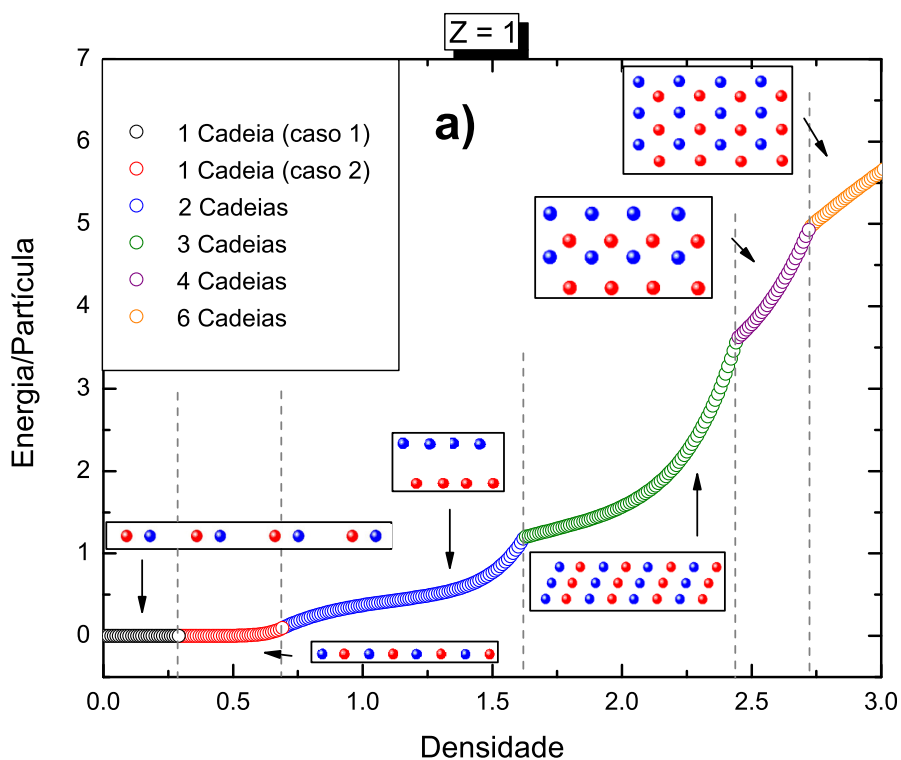
No intervalo de $1.6 \lesssim d \lesssim 2.4$ o sistema se auto-organiza em uma estrutura de 3 cadeias, com uma cadeia em $y = 0$ e outras duas afastadas igualmente do eixo x . As três cadeias possuem cargas positivas e negativas, distribuídas uniformemente ao longo do canal parabólico, e dispostas alternadamente (lembrando o segundo caso de 1 cadeia). Esta estrutura possui seis partículas por célula unitária. Note que a polarização elétrica do sistema ao longo da direção de confinamento é nula neste caso.

Para $2.4 \lesssim d \lesssim 2.74$ o sistema cristaliza-se em um arranjo de quatro cadeias[Fig. 4.3(a)], onde sua configuração varia de tal forma que as cadeias internas se mantêm ligeiramente mais próximas (aproximadamente 0.05) do que sua distância para as cadeias mais externas, formando uma cadeia de dipolos interna e duas cadeias externas, com cargas opostas. A carga das cadeias externas são opostas as cargas da cadeia interna mais próxima. Esta estrutura possui quatro partículas por célula unitária.

Por fim, para $2.74 \lesssim d \lesssim 3.00$ o sistema se auto-organiza numa estrutura de 6 cadeias, 3 de cargas positivas e 3 de cargas negativas, dispostas de forma alternada ao longo da direção de confinamento (eixo y). Ao longo de cada cadeia as partículas estão uniformemente distribuídas. A configuração de 6 cadeias de partículas pode ainda ser visualizada como 3 cadeias de dipolos, todos orientados em uma dada direção em relação ao eixo do canal. Esta estrutura possui 6 partículas por célula unitária.

Com excessão das transições estruturais 1 Cadeia (caso 1) \rightarrow 1 Cadeia (caso 2) e 1 Cadeia (caso 2) \rightarrow 2 Cadeias, todas as outras são transições estruturais de primeira ordem, caracterizada pela descontinuidade na derivada primeira da energia (por partícula) em relação à densidade

(Fig. 4.5). As duas transições estruturais inicialmente mencionadas são contínuas ou de segunda ordem, caracterizada pela continuidade nas curvas da energia e sua derivada em relação à densidade e descontinuidade na derivada segunda em relação à densidade. Nas transições estruturais de segunda ordem as posições das partículas variam suavemente em relação à densidade, enquanto que na transição de primeira ordem ocorre uma variação abrupta da posição das partículas em função da densidade. Este texto é mostrado na Fig. 4.6, onde a posição lateral das partículas em relação ao eixo x é apresentada em função da densidade.



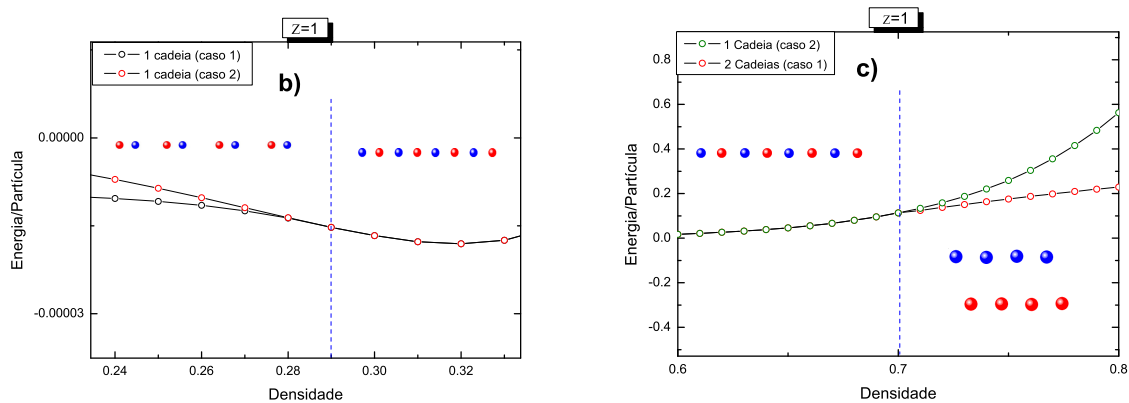


Figura 4.3: (a) Curva analítica da mínima energia/partícula em função da densidade para a estequiometria $Z = 1$. (b) Energia/partícula em função da densidade na região da transição estrutural 1 Cadeia (caso 2) \rightarrow 2 Cadeias. (c) Energia por partícula em função da densidade na região de transição estrutural 1 Cadeia (caso 1) \rightarrow 1 Cadeia (caso 2).

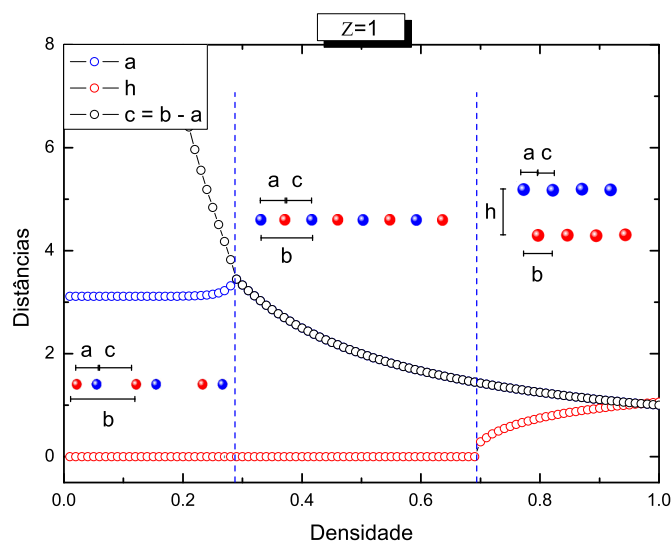


Figura 4.4: Parâmetros que caracterizam as estruturas de uma e duas cadeias. Ilustrações com os detalhes das configurações são também mostradas na figura. As linhas tracejadas indicam o valor de densidade para o qual ocorre uma transição estrutural.

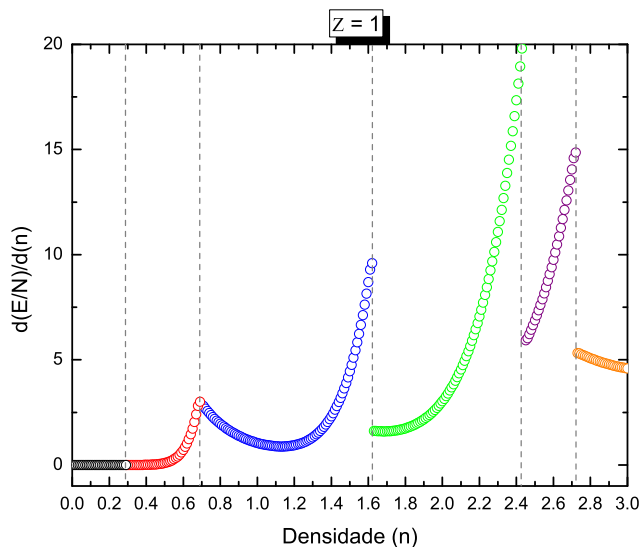


Figura 4.5: Derivada da energia/partícula com relação a densidade para a estequiometria $Z = 1$. As linhas tracejadas ilustram o valor de densidade para o qual ocorre uma transição estrutural. Descontinuidades indicam transições estruturais de primeira ordem.

Na estrutura de 4 cadeias, as cadeias internas estão ligeiramente mais próximas do que as cadeias externas estão das cadeias internas. No entanto, abaixo podemos observar que essa diferença é muito pequena (aproximadamente 0.05).

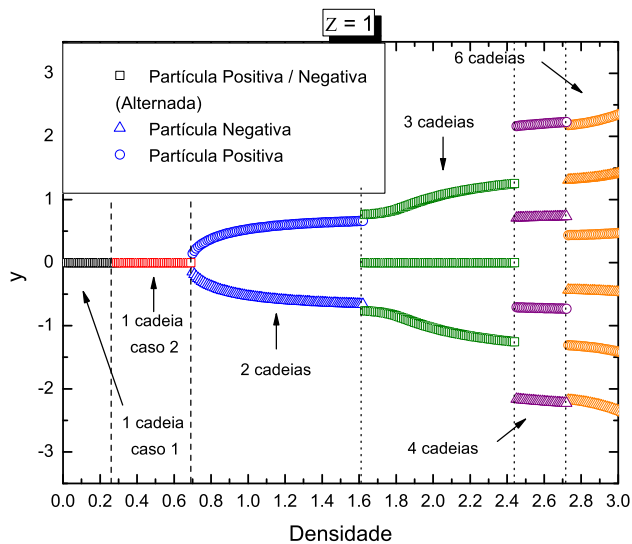


Figura 4.6: Posição lateral das partículas (em relação ao eixo x) em função da densidade para a estequiometria $Z = 1$. As linhas pontilhadas(tracejadas) ilustram o valor de densidade para o qual ocorre uma transição estrutural de primeira(segunda) ordem.

4.2.2 Estequiometria 2:1 ($Z = 2$)

O mesmo procedimento realizado para o caso com estequiometria $Z = 1$ foi também realizado para o caso com estequiometria $Z = 2$. Convencionamos que no caso $Z = 2$, temos uma partícula positiva com carga $+2q$ e duas partículas negativas com carga $-q$. Nota-se que segundo o modelo utilizado para abordar este sistema, o raio da partícula positiva será $\sqrt{2}$, em unidades do raio da partícula menor, que convencionamos ser a partícula de carga negativa. Vale lembrar que o sistema é eletricamente neutro. Assim, para cada partícula com carga positiva, existem duas com carga negativa. Neste caso, para baixas densidades obtemos uma estrutura com aglomerados de três partículas igualmente espaçados, sempre na ordem partícula negativa-positiva-negativa. Dessa forma, a polarização nesse caso é nula em cada aglomerado de três partículas. Com o aumento da densidade as partículas se rearranjam em três cadeias para $n \approx 0.60$, onde a distância ao longo do eixo- x das partículas negativas para as partículas positivas varia pouco na transição de 1 para 3 cadeias. A partícula positiva permanece no eixo x do canal, enquanto que as partículas negativas estão equidistantes do eixo x do canal formando uma estrutura de 3 cadeias. Ambas as estruturas possuem três partículas por célula unitária.

Um aumento suficiente da densidade leva o sistema abruptamente (transição estrutural de primeira ordem) para uma estrutura de seis cadeias [ver Fig. 4.7], duas cadeias centrais e duas cadeias internas. Devemos notar que a carga das partículas positivas é duas vezes maior que a das negativas. Conseqüentemente, a repulsão eletrostática entre elas é maior do que entre as partículas negativas. Por isso espera-se que elas formem as duas cadeias mais externas da configuração. As cadeias centrais são repelidas pelas cadeias internas e atraídas pelas cadeias externas. Isso explica a leve tendência das cadeias centrais de estarem mais próximas das cadeias externas do que das cadeias internas, por uma distância média de aproximadamente 0.20.

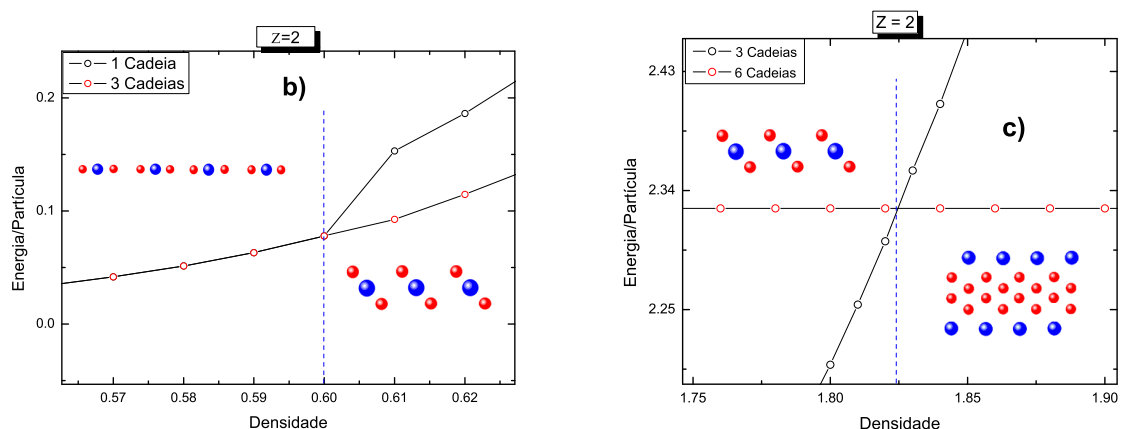
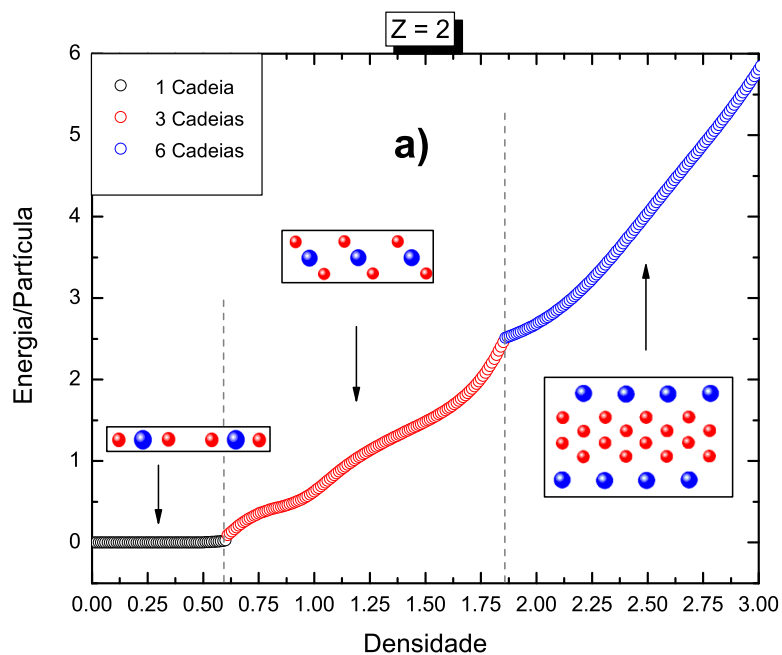


Figura 4.7: (a) Curva analítica da mínima energia/partícula em função da densidade para a estequiometria $Z = 2$. (b) Energia/partícula em função da densidade na região da transição estrutural 1 Cadeia \rightarrow 3 Cadeias. (c) Energia por partícula em função da densidade na região de transição estrutural 3 Cadeias (caso 1) \rightarrow 6 Cadeias.



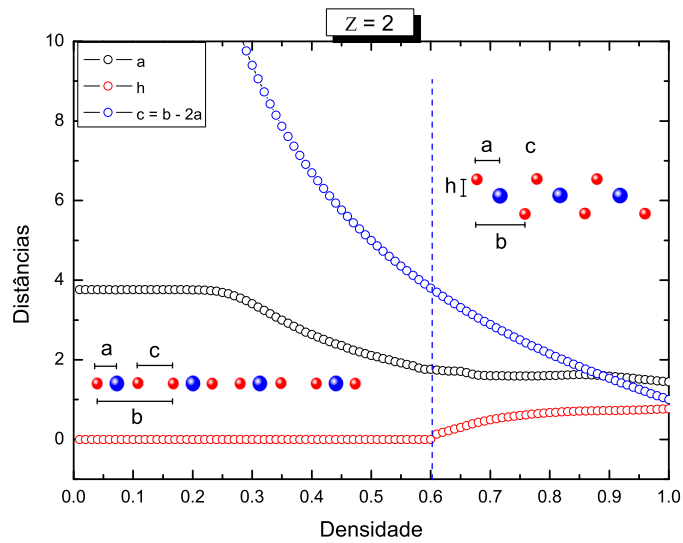


Figura 4.8: Parâmetros que caracterizam as estruturas de uma e três cadeias. Ilustrações com os detalhes das configurações são também mostradas na figura. As linhas tracejadas indicam o valor de densidade para o qual ocorre uma transição estrutural.

Podemos observar que a altura entre as partículas aumenta gradativamente, o que implica que temos uma transição de segunda ordem. Nesse sentido, é fácil imaginarmos que como a partícula positiva fica no eixo do canal, o aglomerado de três partículas apenas rotacionou em torno desta partícula, sinalizando uma transição de segunda ordem.

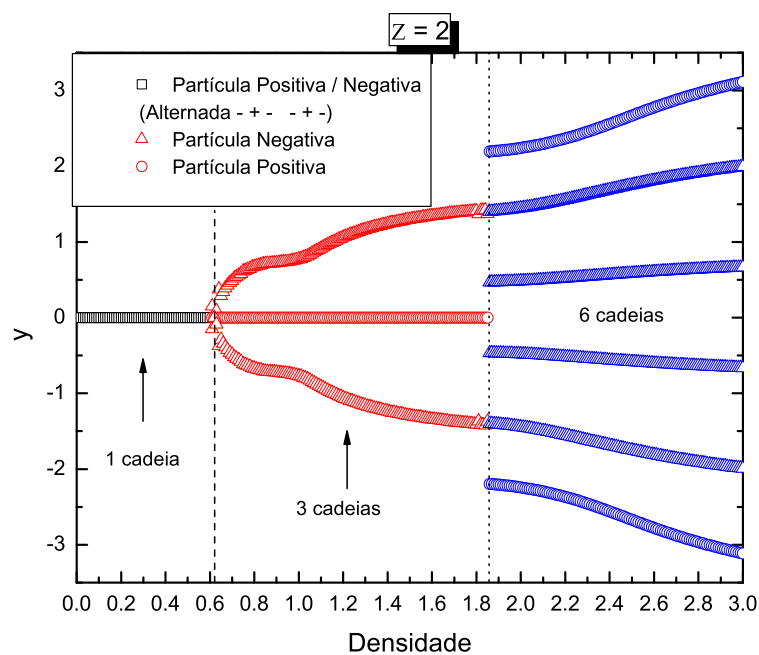


Figura 4.9: Posição lateral das partículas (em relação ao eixo x) em função da densidade para a estequiometria $Z = 2$. As linhas pontilhadas (tracejadas) ilustram o valor de densidade para o qual ocorre uma transição estrutural de primeira (segunda) ordem.

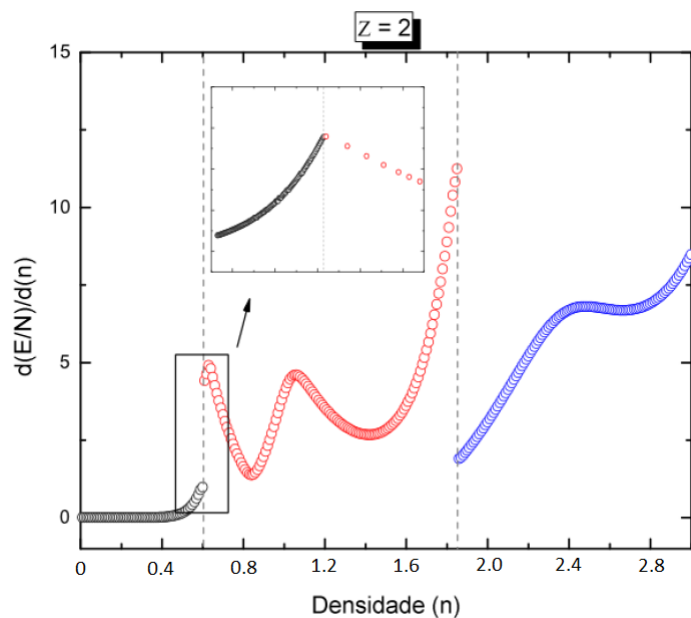


Figura 4.10: Derivada da energia/partícula com relação a densidade. Podemos observar que a primeira transição é de segunda ordem, enquanto que a segunda transição é de primeira ordem.

4.3 Modos Normais de Vibração

Conforme discutido na seção 2.2, o arranjo cristalino com duas partículas na célula unitária, no caso bidimensional, possui quatro ramos no espectro de fônons. Ou seja, dois modos longitudinais, (acústico e ótico) e dois modos transversais (acústico e ótico). Para obtermos os modos normais de vibração precisamos calcular os termos das equações (2.16 - 2.19). Ilustraremos aqui com a discussão dos modos normais das configurações de uma e duas cadeias (estequiometria $Z = 1$), que possuem duas partículas na célula unitária. As equações resultantes da matriz dinâmica são:

$$\omega_4 = \sqrt{(a_{11} + a_{33} - \sqrt{a_{11}^2 + 4a_{13}a_{31} - 2a_{11}a_{33} + a_{33}^2}/2)} \quad (4.13)$$

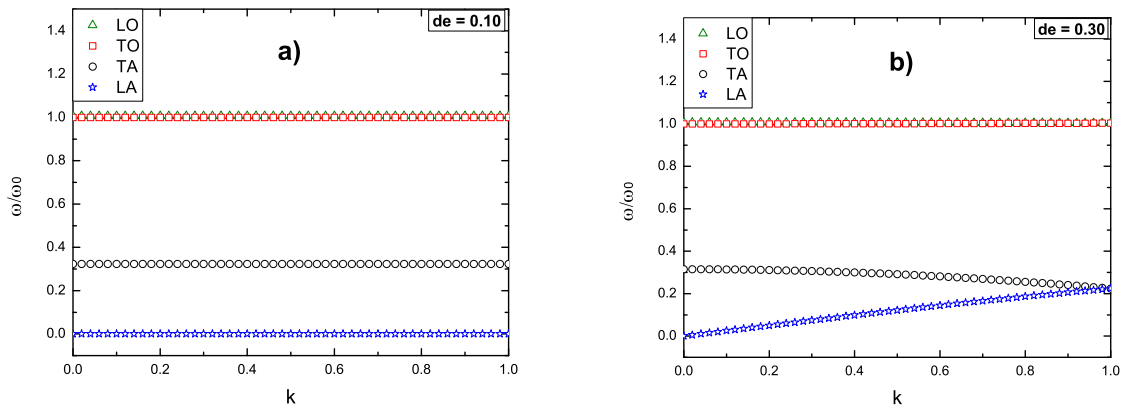
$$\omega_3 = \sqrt{(a_{11} + a_{33} + \sqrt{a_{11}^2 + 4a_{13}a_{31} - 2a_{11}a_{33} + a_{33}^2}/2)} \quad (4.14)$$

$$\omega_2 = \sqrt{(2 + a_{22} + a_{44} - \sqrt{a_{22}^2 + 4a_{24}a_{42} - 2a_{22}a_{44} + a_{44}^2}/2)} \quad (4.15)$$

$$\omega_1 = \sqrt{(2 + a_{22} + a_{44} + \sqrt{a_{22}^2 + 4a_{24}a_{42} - 2a_{22}a_{44} + a_{44}^2}/2)} \quad (4.16)$$

Os termos que aparecem nas equações (4.13 - 4.16) são mostrados explicitamente no Apêndice no final da dissertação.

Nas figuras 4.11 e 4.12 observamos o espectro de fônons para diferentes valores de densidade.



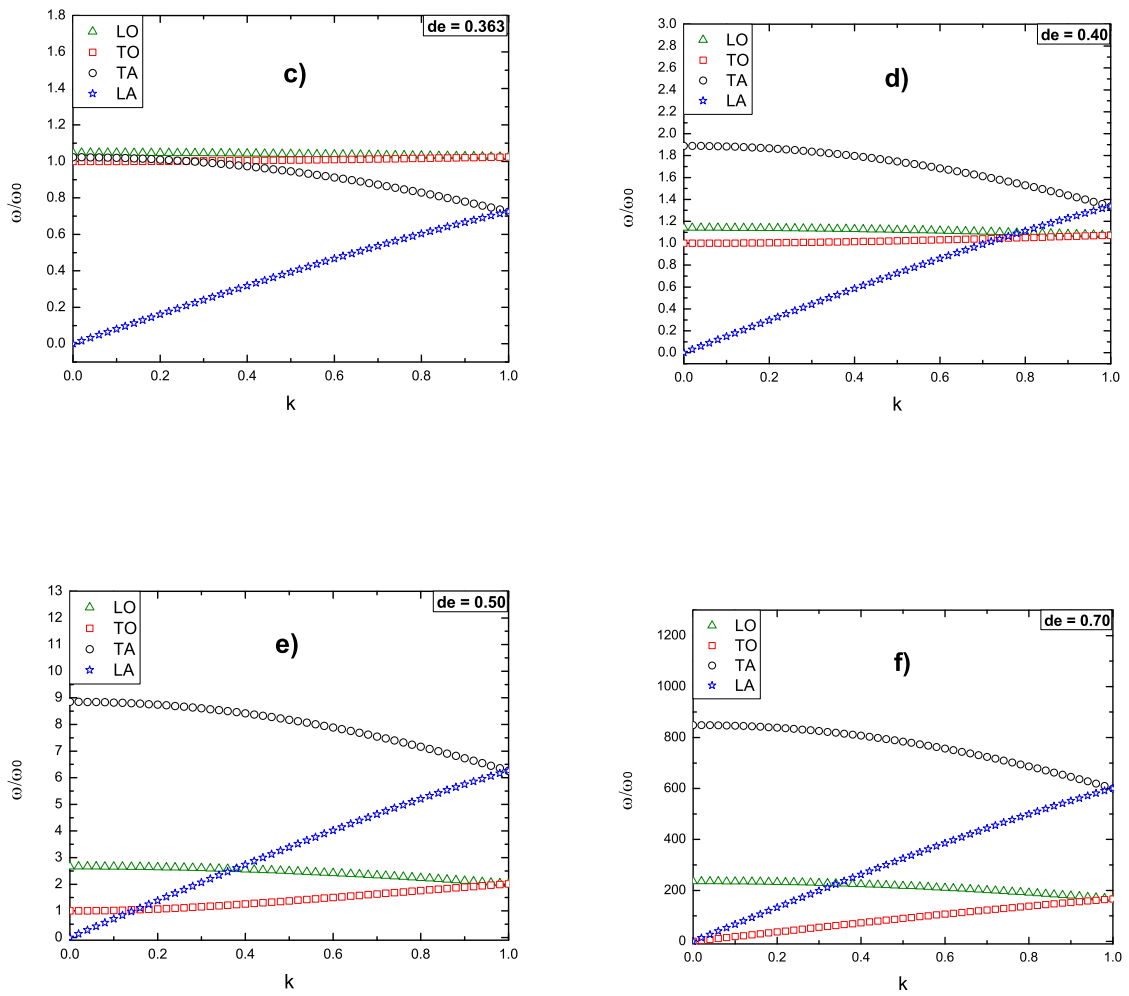
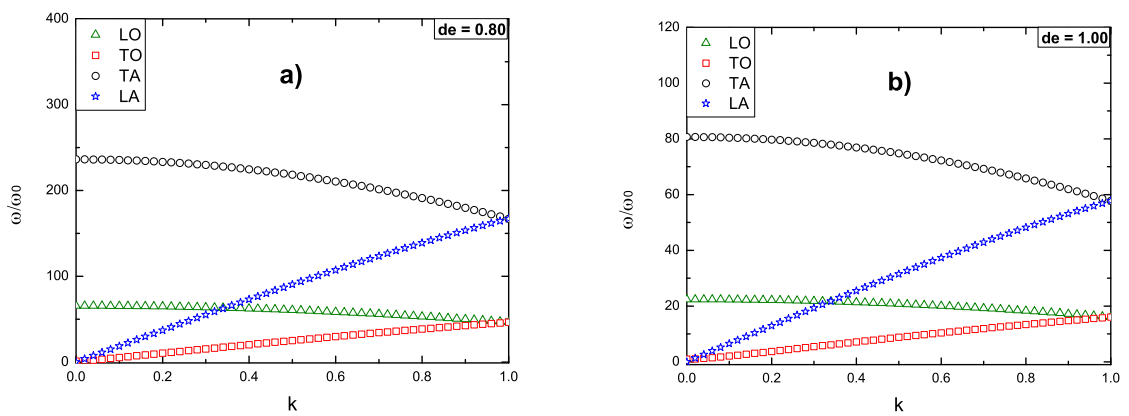


Figura 4.11: Espectro de fônons para valor de densidade a) 0.1 b) 0.3 c) 0.363 d) 0.4 e) 0.5 e f) 0.7.



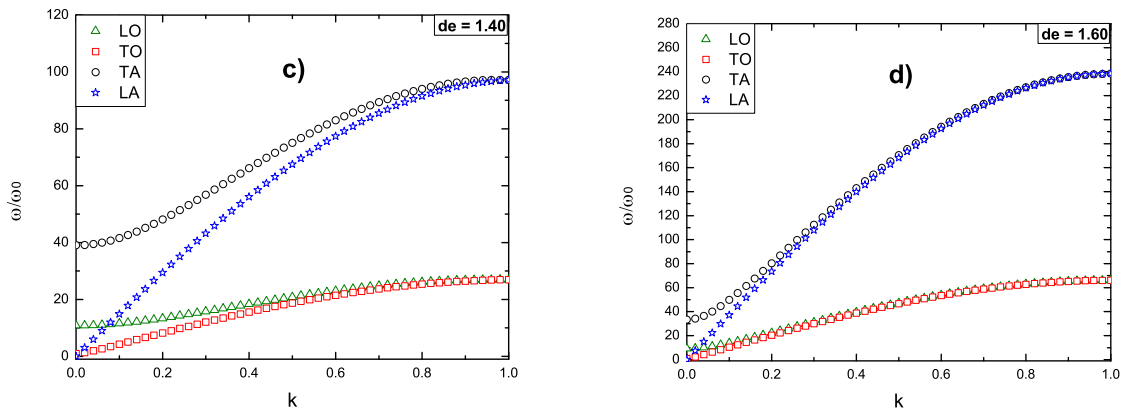


Figura 4.12: Espectro de fônons para valor de densidade a) 0.8 b) 1.0 c) 1.4 e d) 1.6.

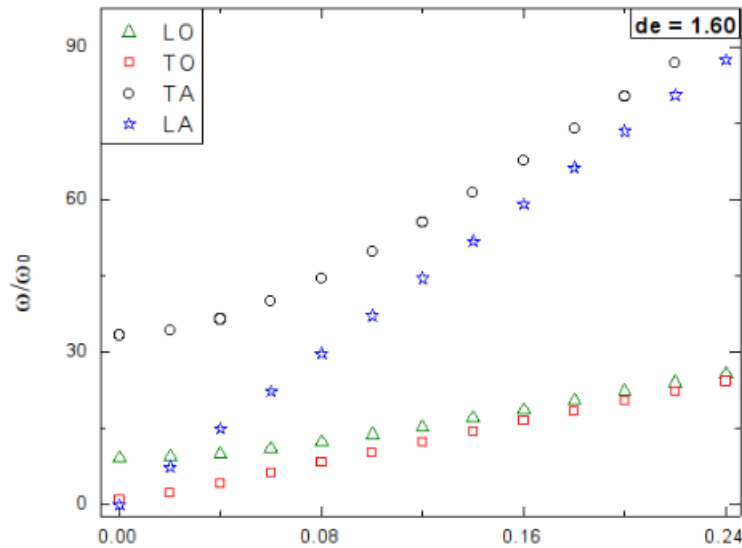


Figura 4.13: Zoom da região próxima a origem para valor de densidade 1.6. Podemos observar que somente o modo LA tende a zero quando k tende a zero.

Na Figura 4.11, apresentamos os espectros dos modos normais de vibração de uma cadeia, para diferentes densidades. Destaca-se aqui o fato de que para $d \leq 0.363$ observa-se um "gap" entre os modos acústicos e óticos, sendo que estes últimos são excitados com maior frequência, como esperado. A presença do "gap" na frequência indica que o sistema não propaga ondas mecânicas com frequência naquele intervalo. Para densidades $d \geq 0.363$ (1 cadeia - caso 2), as partículas estão uniformemente distribuídas ao longo da cadeia e o "gap" no espectro de fônons não é mais observado. Para densidades maiores, a frequência do modo transversal acústico (TA) torna-se bastante elevada, desde que as partículas em células unitárias vizinhas estão mais próximas umas das outras, tornando este modo mais difícil de ser excitado. A

frequência do modo transversal ótico (TO) é alterada apenas para valores de densidade próximo daquele ($d \approx 0.7$) associado à transição 1 cadeia (caso 2) \rightarrow 2 cadeias [ver fig. 4.11 (e) e (f)].

Na configuração de duas cadeias, o modo TO diminui com o aumento da densidade. Para densidades próximas daquela na qual há transição para 3 cadeias. No limite da fase de duas cadeias os modos acústicos e óticos tornam-se degenerados, a menos da região próxima do limite de grandes comprimentos de onda [ver fig. 4.12 (d)]. Isso ocorre pelo fato das partículas em ambas as cadeias estarem grudadas umas às outras tornando indiferente a oscilação em fase ou fora de fase.

4.4 Difusão

Uma partícula que descreve um movimento Browniano (ver seção (3.2.3)) obedece uma equação da forma:

$$m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\gamma \frac{d\vec{r}_i}{dt} - \sum_{j>i} \nabla_i V_{int}(r_{ij}) - \nabla_i V_{conf}(\vec{r}_i) + \vec{F}_T^i(t) \quad (4.17)$$

onde m é a massa da partícula, \vec{r}_i é a posição da partícula, γ é a viscosidade do meio, t é o tempo e $\vec{F}_T^i(t)$ é uma força estocástica que obedece as condições das equações (3.21) e (3.22). O segundo termo do lado direito da equação (4.48) representa o potencial de interação entre as partículas, e o último termo da direita na equação (4.48) representa o potencial de confinamento. Em sistemas coloidais, podemos utilizar a aproximação para o limite de superamortecimento. Isso significa desprezar os efeitos inerciais de modo que a equação (4.48) pode ser reescrita na forma

$$\gamma \frac{d\vec{r}_i}{dt} = - \sum_{j>i} \nabla_i V_{int}(r_{ij}) - \nabla_i V_{conf}(\vec{r}_i) + \vec{F}_T^i(t) \quad (4.18)$$

Seguindo o mesmo procedimento de adimensionalização da seção (4.1), podemos reescrever a equação (4.49) na forma adimensional, ou seja

$$\frac{d\vec{r}'_i}{dt'} = -\Gamma \sum_{j>i} \nabla'_i \left(\frac{\exp -\kappa r'_{ij}}{r'_{ij}} + \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} \right) - \chi \nabla'_i (y_i'^2) + \vec{F}'_T{}^i(t) \quad (4.19)$$

onde t' é o tempo (em segundos), κ é o parâmetro de blindagem do potencial de interação entre as partículas e σ é a soma dos raios das partículas interagentes. Para a adimensionalização, definimos os parâmetros $\Gamma = q^2 / \epsilon k_B T$ e $\chi = m(\omega_0)^2 / 2k_B T$. Dizemos então que o parâmetro Γ regula a intensidade de interação entre as partículas e o parâmetro χ regula o potencial de confinamento.

Da equação (2.30), temos que o MSD ao longo da direção x é:

$$MSD_x(t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [x_i(t) - x_i(0)]^2 \right\rangle_{\Delta t} \quad (4.20)$$

onde N é o número total de partículas do sistema e $\langle \rangle_{\Delta t}$ representa a média após um intervalo de tempo Δt .

De um modo geral, observamos que a difusão das partículas é fortemente influenciada, não somente pela interação entre as mesmas, mas também pela temperatura do sistema. A influência da interação entre partículas no processo difusivo foi explorada em mais detalhes recentemente no trabalho de Nelissen *et al.* [67], no qual a difusão de partículas em um canal unidimensional foi estudada com base na hierarquia (intensidade) das interações e mecanismo de amortecimento (viscosidade) presentes no sistema. Os autores mostraram que, contrariamente a resultados da literatura [68, 69, 70], o processo difusivo depende da interação entre partículas podendo, inclusive, ser suprimido no caso em que a interação é suficientemente forte. Além disso, a difusão na qual a dependência do desvio médio quadrático no tempo é menor que $t^{\frac{1}{2}}$ foi observada, fato que está em acordo com resultados experimentais [69, 70].

No caso mais simples de um sistema 1D de partículas massivas no qual a distância média entre as mesmas é muito maior que o raio R de cada partícula, ou seja, $a \gg R$ (baixa densidade), e a interação entre partículas é do tipo esfera dura, observa-se que: 1) para baixas temperaturas ($T \ll 1$), as partículas se comportam como partículas livres e sofrem um processo de difusão balístico com o $MSD \propto t$; 2) para altas temperaturas, as partículas experimentam, além das colisões com o meio (força aleatória), colisões entre si, resultando em um processo estocástico no qual $MSD \propto t^{\frac{1}{2}}$. Um comportamento similar a este é encontrado no caso em que partículas não-interagentes se movem em um meio viscoso, com coeficiente de viscosidade $\gamma \gg m$ (regime superamortecido), onde m é a massa da partícula. As situações acima descrevem um caso ideal, onde somente um mecanismo é dominante na determinação do processo difusivo, a saber, a força estocástica sobre as partículas. Em sistemas reais, há a presença de outras forças, gerando uma hierarquia complexa de interações e mecanismos de amortecimento [67].

Neste trabalho, analisamos a difusão em função da interação entre partículas, que está relacionada à densidade. Note que com o aumento da densidade as partículas sofrem uma maior interação entre si. Além disso, consideramos também a variação na interação entre partículas através do parâmetro que regula o alcance do potencial Yukawa [ver equação (4.50)]. O sistema é considerado no regime superamortecido, no sentido que usamos sempre a equação de

Langevin em nossa aproximação numérica. No entanto, para densidades suficientemente altas a interação entre partículas torna-se bastante intensa, de modo que a viscosidade torna-se bem menos relevante para a difusão. Como consequência, podemos observar regimes de difusão no qual o $\text{MSD} \propto t^\alpha$, onde α possui valores diferentes daqueles observados na literatura, em casos padrões. Por exemplo, para a configuração de uma cadeia o caso padrão de partículas não-interagentes e regime superamortecido prevê que o expoente de difusão $\alpha = \frac{1}{2}$, determinando o regime de difusão chamado "single-file diffusion" (SFD) [68, 71, 72, 73]. Em nosso estudo, observa-se que o SFD não ocorre sempre, ainda que o sistema esteja com uma configuração de uma cadeia.

Estudamos também a difusão em função da temperatura, com o objetivo de ressaltar a importância da interação entre partículas frente à flutuação térmica. Os resultados para a difusão serão analisados para as seguintes estequiometrias: $Z = 1$ e $Z = 2$.

Por fim, antes de apresentar os resultados deste trabalho, vamos definir os diferentes regimes de difusão que, em geral, são usualmente observados em nossas simulações. Um gráfico típico da dependência temporal do MSD é mostrado na Fig.(4.14). A região inicial, caracterizada por $\text{MSD} \propto t^1$, descreve o processo de difusão normal em tempos curtos, na qual as partículas difundem "livremente", sem "sentir" a interação com as demais. No regime de tempo intermediário (RTI), o $\text{MSD} \propto t^\alpha$ ($\alpha \neq 1$). Esse regime caracteriza o processo de difusão anômala. Por fim, observa-se novamente que o $\text{MSD} \propto t^1$. Este ressurgimento da difusão normal foi discutido por Nelissen *et al.*[67], sendo atribuído ao fato do sistema em estudo ser finito (em simulações computacionais). Desta forma, ocorre um acoplamento entre todas as partículas do sistema, de modo que todas difundem como um único corpo. Este processo não é relacionado com o mecanismo que gera as características marcantes do sistema observadas em nosso estudo, e não será discutido neste trabalho.

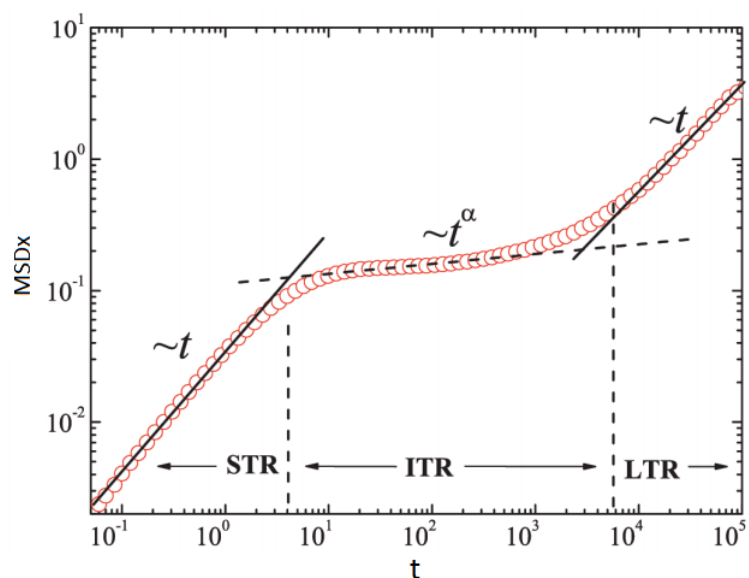


Figura 4.14: MSD (ao longo do eixo-x) em função do tempo para um sistema 1D de partículas que interagem através de um potencial de Yukawa. STR significa "short-time regime", ou seja, o regime de difusão para tempos curtos. ITR significa "intermediate-time regime", ou seja, o regime de difusão para tempos intermediários. LTR significa "long-time regime", ou seja, o regime de difusão para tempos longos.

Nas subseções que se seguem, apresentaremos os resultados obtidos através da dinâmica browniana para duas diferentes estequiometrias ($Z = 1$ e $Z = 2$) com relação a: (i) variação de α com a densidade e (ii) variação de α para diferentes temperaturas e κ 's.

4.4.1 Estequiometria 1:1 ($Z = 1$)

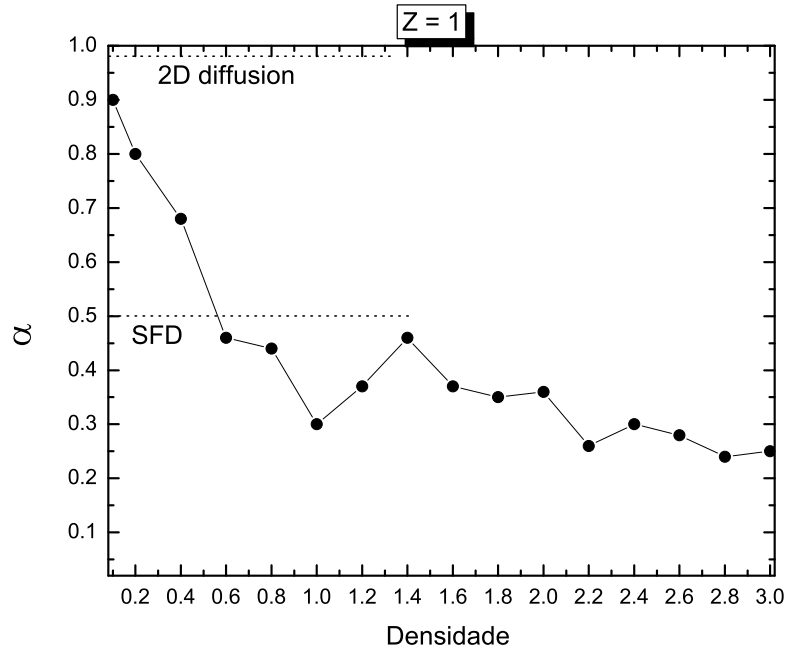


Figura 4.15: MSD (ao longo do eixo-x) em função da densidade.

Na figura 4.15, o expoente de difusão α é mostrado em função da densidade para o sistema com estequiometria $Z = 1$ e temperatura $T = 1$.

Em geral o expoente de difusão α decresce com o aumento da densidade. No entanto, podemos observar flutuações (Fig. 4.15) que estão associadas a alterações na organização das partículas, mais precisamente, no número de cadeias. A diminuição do expoente de difusão em função da densidade é conseqüência tanto da repulsão mais intensa entre as cargas, como também de efeitos estéreos associado ao tamanho finito das partículas que constituem o sistema.

De acordo com a literatura[65, 66, 68, 69], em baixa densidade ($d < 0.5$) o presente sistema, que se organiza em uma cadeia na qual as partículas mantêm-se ordenadas (sem troca de posições) deveria apresentar um expoente de difusão $\alpha = 0.5$, que caracteriza o SFD. No entanto, observa-se que $\alpha > 0.5$ para $d < 0.5$. Vale observar que previsões teóricas para o regime SFD levam em consideração que as partículas que constituem o sistema ou não interagem entre si (esferas duras) ou quando o fazem é através de um potencial repulsivo[65, 66, 68, 69, 67, 70]. No modelo estudado neste trabalho, partículas de cargas opostas possuem interação atrativa, fato que fundamentalmente diferencia o presente modelo dos demais estudados na literatura. Se considerarmos apenas um tipo de carga no sistema, ou seja, interações repulsivas apenas, o

regime SFD ($\alpha = 0.5$) é novamente observado (Fig. 4.16). Isso nos leva a concluir que não é somente o ordenamento $1D$ que gera o SFD, mas a interação repulsiva (que gera uma distribuição uniforme de partículas). No caso do sistema considerado neste trabalho, a repulsão/atração entre as partículas gera uma distribuição não-uniforme das mesmas ao longo do canal parabólico (Ver Fig. 4.3 - baixa densidade), fato que permite às partículas difundirem mais, ou mais rapidamente ao longo da direção não-confinada. A medida que a densidade aumenta, as partículas distribuem-se mais uniformemente ao longo do canal e o coeficiente de difusão se aproxima do valor esperado $\alpha = 0.5$. O maior valor da densidade do sistema ($d \rightarrow 0.5$) e o tamanho finito das partículas passam a ser determinantes para a distribuição mais uniforme das partículas. No entanto, quando $d \rightarrow 0.5$, o tamanho finito das partículas força o sistema a se organizar em duas cadeias, uma somente com cargas positivas e a outra com cargas negativas. Isto é similar ao que foi mostrado na figura 4.3, mas desta vez a temperatura é não-nula ($T = 1$), fato que gera a transição para duas cadeias em um valor de densidade menor que aquele observado no caso $T = 0$. Na figura 4.14 podemos observar que para a densidade $d = 0.6$ a distribuição de partículas na direção do confinamento parabólico claramente indica a estrutura de duas cadeias[fig 4.14(c)].

Para $d > 0.5$, o expoente de difusão é sempre $\alpha < 0.5$, fato também já observado experimentalmente no caso de interações repulsivas entre partículas[68, 69] e interpretado como sendo devido a importância da interação entre partículas em relação ao mecanismo de amortecimento (viscosidade) [65].

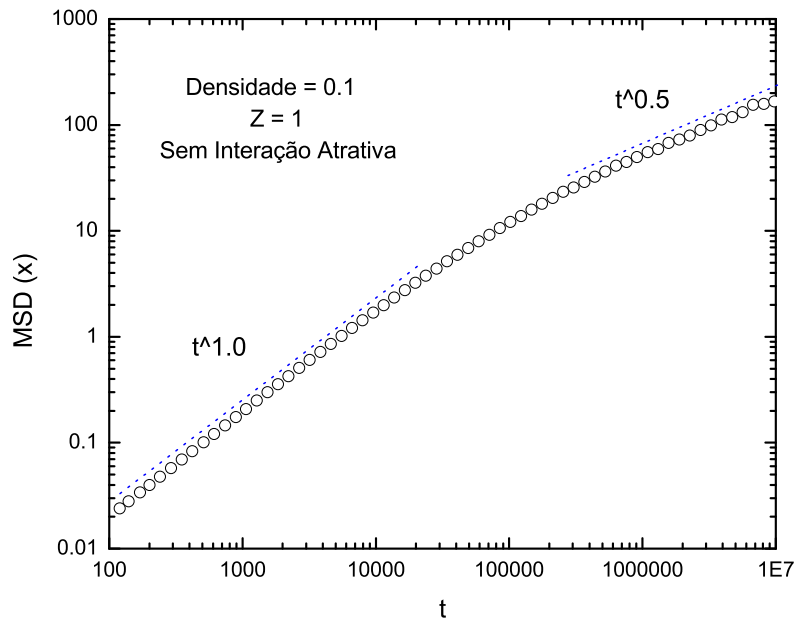


Figura 4.16: MSD (ao longo do eixo-x) para valor de densidade 0.1, onde foi desconsiderada a parte atrativa do potencial de interação. Podemos observar que $MSD \propto t^{\frac{1}{2}}$

Considerando $Z = 1$, observamos que o aumento da densidade provoca uma diminuição no expoente de difusão, podendo ficar abaixo do regime de SFD. Isso acontece porquê a interação entre partículas passa a exercer maior influência do que o confinamento. Observe que da definição de densidade $d = N/L$, o que significa que quando a densidade é 0.5, as partículas estão coladas umas as outras, explicando a razão pela qual já para valores de densidade próximos a 0.5 a interação entre as partículas exerce forte influência no regime difusivo e rapidamente o sistema atinge o valor de $\alpha < 0.5$.

Podemos observar que o valor do expoente de difusão oscila com frequência. No entanto existe uma tendência que o expoente de difusão tenda a diminuir. Mas em virtude da mudança constante na fase em que as partículas se rearranjam, aliado ao fato de possuírem cargas diferentes e uma interação competitiva nada trivial, o sistema tende a aumentar o expoente de difusão para algumas densidades. Quando aumenta o número de cadeias, consequentemente aumentando a distância média entre partículas e difundindo-se em maior intensidade no eixo y , ou quando a estrutura muda de configuração abruptamente, o que altera consideravelmente a maneira como estas partículas interagem.

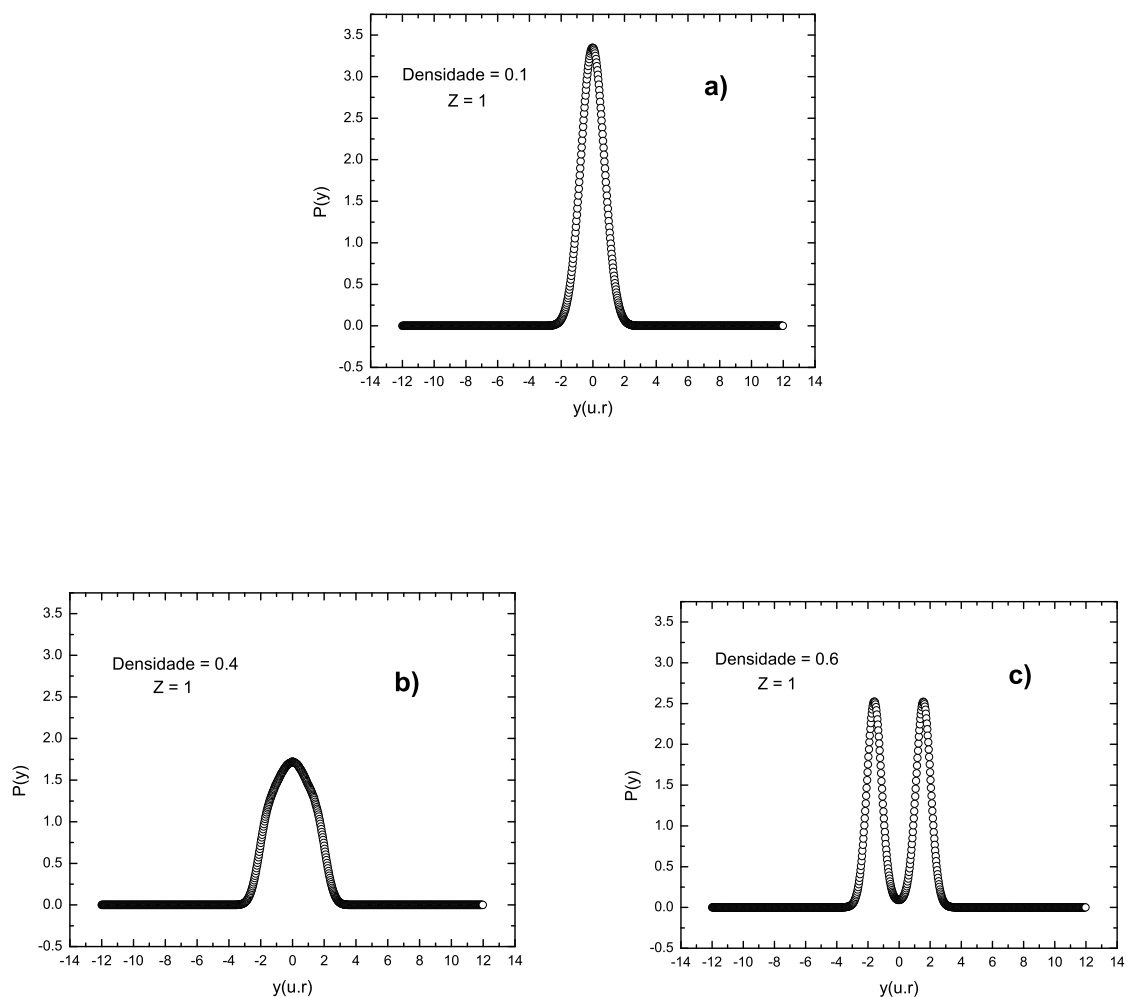


Figura 4.17: Distribuição das partículas ao longo do eixo y do canal parabólico para valor de densidade a) 0.1 b) 0.4 e c) 0.6. Observa-se a transição estrutural do sistema de 1 para 2 cadeias.

Na figura 4.17, vemos que entre densidade 0.1 – 0.6 o sistema começa a se aproximar do regime de SFD. Como a densidade é baixa, existe inicialmente uma fraca interação entre as partículas, e a medida que a densidade aumenta, a interação entre elas também aumenta, diminuindo o valor de α . Quando o sistema abre em duas cadeias, mesmo com o aumento da mobilidade das partículas em y , a distância média entre as partículas diminui, fazendo com que o expoente de difusão fique abaixo do SFD.

Ainda na figura 4.17, podemos observar que acontece uma queda considerável no expoente de difusão quando o sistema possui densidade ≈ 1.0 . Isto acontece porque a distância média na direção x diminui consideravelmente.

Podemos observar também um aumento considerável entre os valores de densidade 1.0 – 1.4. Neste caso as partículas abrem-se e consolidam-se em 4 cadeias, ganhando mobilidade em

y [ver Fig. 4.18].

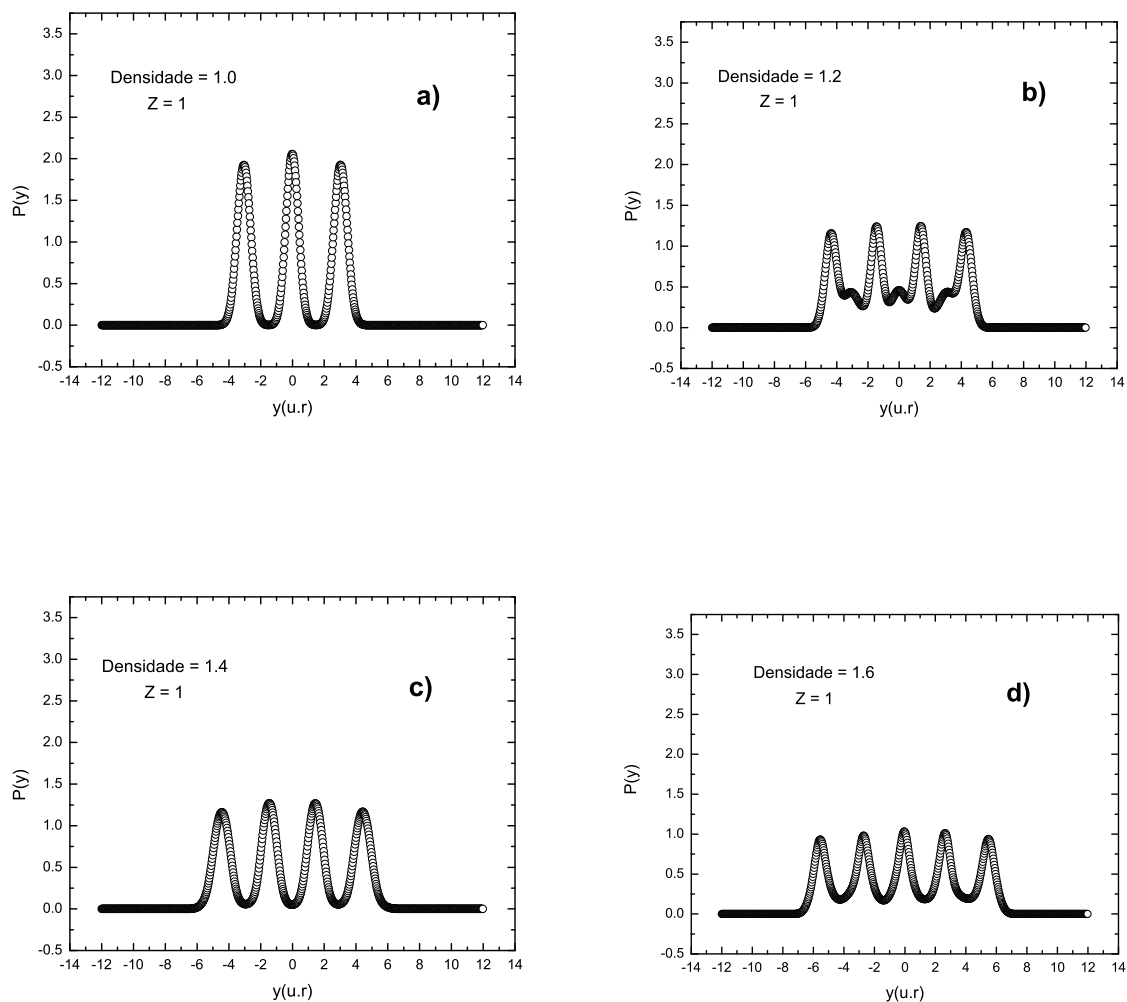


Figura 4.18: Distribuição das partículas ao longo do eixo y do canal parabólico para valor de densidade a) 1.0 b) 1.2 c) 1.4 e d) 1.6. Observa-se a transição estrutural do sistema de 3 para 4 cadeias e em seguida, de 4 para 5 cadeias.

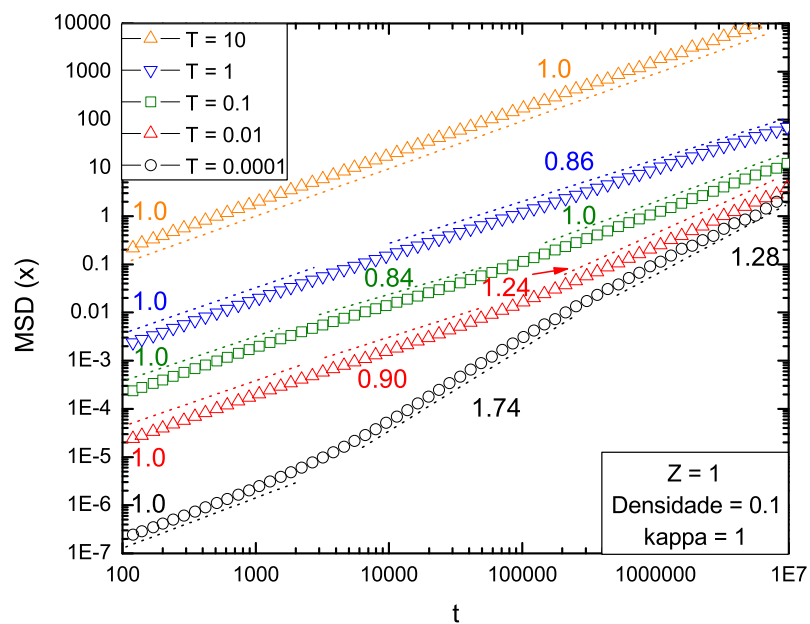
Do MSD para diferentes temperaturas e κ 's

Figura 4.19: MSD (eixo x) para 5 diferentes temperaturas. Observa-se que a temperatura exerce importante influência no regime difusivo observado.

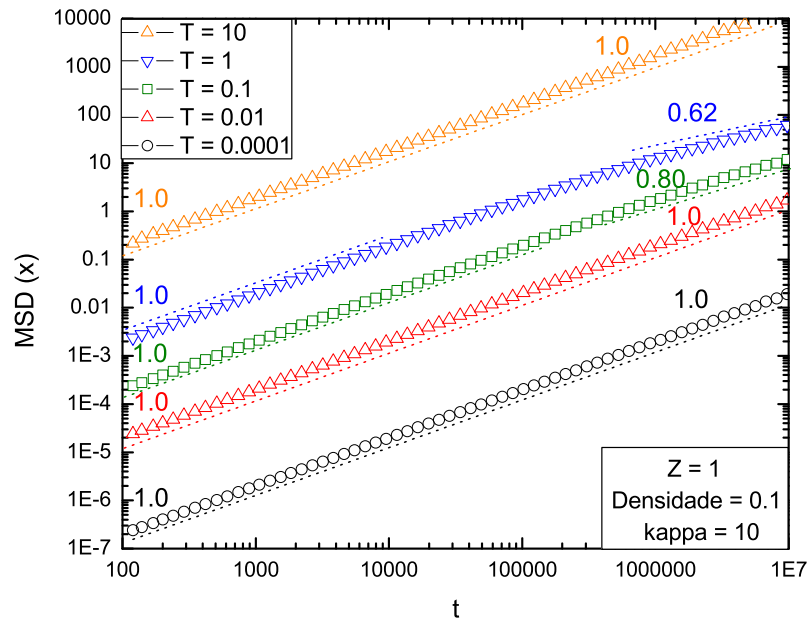


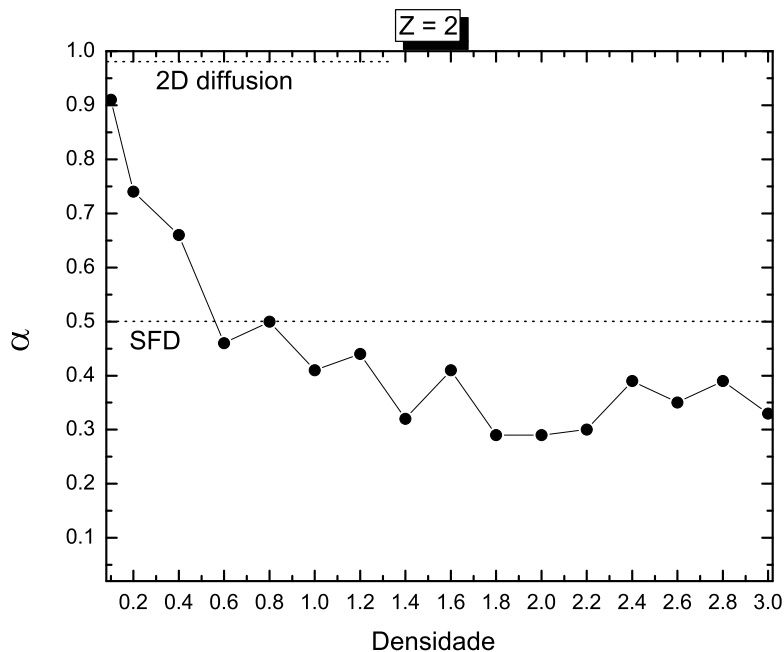
Figura 4.20: MSD (eixo x) para 5 diferentes temperaturas e $\kappa = 10$. Observa-se que com o aumento do κ , as partículas tendem a se comportar como bolas rígidas.

Observamos a influência da temperatura no sistema para densidade 0.1, densidade na qual o sistema tende a permanecer em uma cadeia. Para temperaturas muito baixas ($T \approx 0.0001$) o sistema apresenta regime superdifusivo. Este tipo de regime ainda não tinha sido observado em canais unidimensionais. Este resultado reforça ainda mais o resultado obtido por Nelissen *et al.* quando afirma que o valor de α depende da interação entre partículas. Neste caso, a força térmica é baixa o suficiente para permitir que a força atrativa entre partículas exerça influência na difusão do sistema. Por isso, quanto mais as partículas se atraem, maior atração entre si elas exercem umas sobre as outras no intervalo de tempo seguinte, induzindo a uma difusão cada vez mais acelerada e portanto $\alpha > 1.0$ durante o RTI. Em seguida o sistema retorna a $\alpha = 1.0$ conforme já discutido anteriormente. Observe que para o caso onde a temperatura é alta ($T \gtrsim 10$), a força térmica passa a exercer forte influência entre as partículas e o movimento apresenta-se como praticamente aleatório. Nessa situação, temos que o sistema comporta-se como um gás, permanecendo com $\alpha = 1.0$ indefinidamente [ver fig. 4.19].

Com o aumento do valor de κ para 10, as partículas possuem alcance de interação drasticamente reduzido, comportando-se praticamente como esferas duras. Consequentemente o valor do expoente de difusão tende a retornar para $\alpha = 1.0$. Quando a temperatura aumenta, o choque entre as partículas aumenta sua frequência, e portanto a interação entre as partículas ocorrem em

maior frequência. Isso faz com que, mesmo para valor de κ igual a 10, as partículas interajam mais intensamente entre si e o MSD entra em regime subdifusivo [ver fig. 4.20].

4.4.2 Estequiometria 2:1 ($Z = 2$)



O aumento da densidade provoca uma diminuição no expoente de difusão, com comportamento similar ao caso onde a estequiometria era 1 : 1, podendo ficar abaixo do regime de SFD. Isso acontece porque a interação entre partículas passa a exercer maior influência do que o confinamento. Observa-se ainda que, após um determinado valor de densidade ($d \approx 1.4$) o expoente de difusão α aparenta apenas oscilar em torno de um valor médio aproximado de 0.35.

Para a estequiometria 2 : 1, observamos que o sistema também sofre transições estruturais frequentes, mesmo para pequenas mudanças no valor da densidade (mudança de valor 0.2). Conseqüentemente, o valor do expoente de difusão α oscila com frequência, mas mantém sua tendência de diminuir com o aumento da densidade.

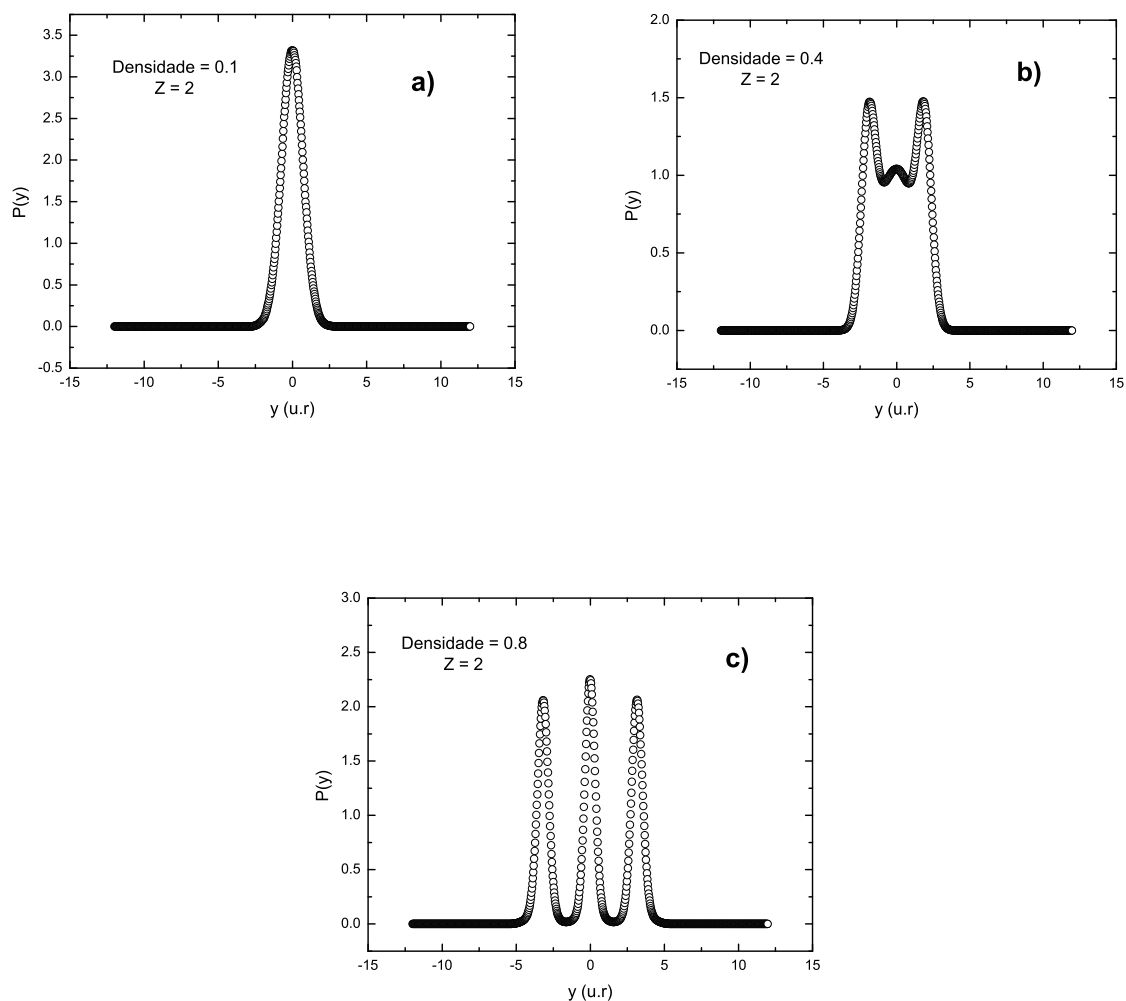


Figura 4.21: Distribuição das partículas ao longo do eixo y do canal parabólico para valor de densidade a) 0.1 b) 0.4 e c) 0.8. Observa-se a transição estrutural do sistema de 1 para 3 cadeias.

Observamos que entre densidade 0.1 – 0.8 as partículas estão distribuídas inicialmente em apenas uma cadeia. Com o aumento da densidade e consequentemente da intensidade das forças repulsivas, o sistema abre-se em 3 cadeias. Observe que o valor do MSD para a coordenada y diminui com o tempo, mostrando que o sistema está se acomodando na fase para $d \approx 0.8$. Em seguida, observamos que o sistema sofre uma transição abrupta para uma estrutura de 6 cadeias. Observe que a curva de MSD para a coordenada y aumentou de densidade $d = 0.8 \rightarrow d = 1.0$, reforçando a idéia de que quando o sistema sofre uma transição estrutural, ganha mobilidade no eixo perpendicular ao eixo de propagação do canal, aumentando (ou diminuindo muito suavemente), para aquele valor de densidade, o valor do expoente α .

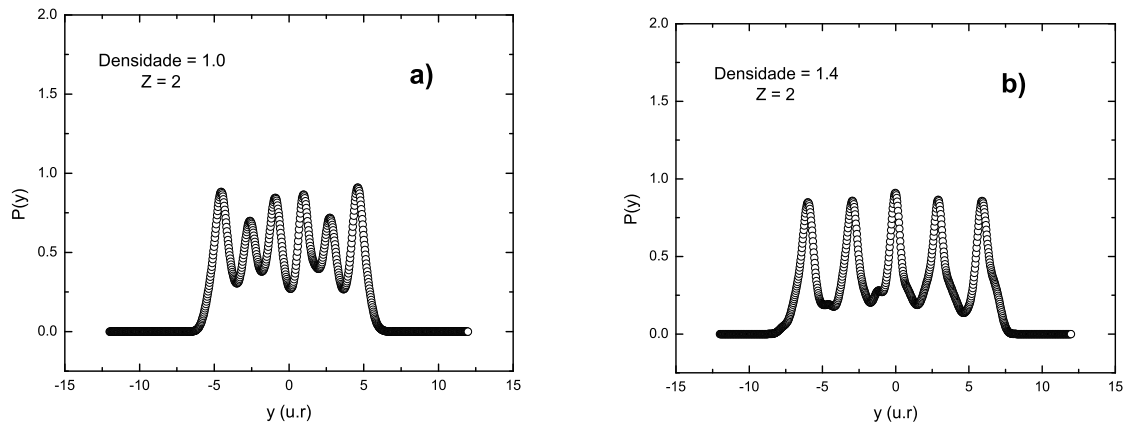


Figura 4.22: Distribuição das partículas ao longo do eixo y do canal parabólico para valor de densidade a) 1.0 e b) 1.4. Observa-se a transição estrutural do sistema de 6 para 5 cadeias.

Podemos observar também um leve aumento no expoente de difusão para valores de densidade entre $1.0 \lesssim d \lesssim 1.2$, seguindo de uma queda para valores de densidade entre $1.2 \lesssim d \lesssim 1.4$. Isso acontece porque neste intervalo de valor de densidade 1.0 – 1.4 o sistema está abrindo-se em 5 cadeias bem distintas. Consequentemente a estrutura ganha mais espaço para difundir-se no eixo x , induzindo o expoente de difusão a diminuir.

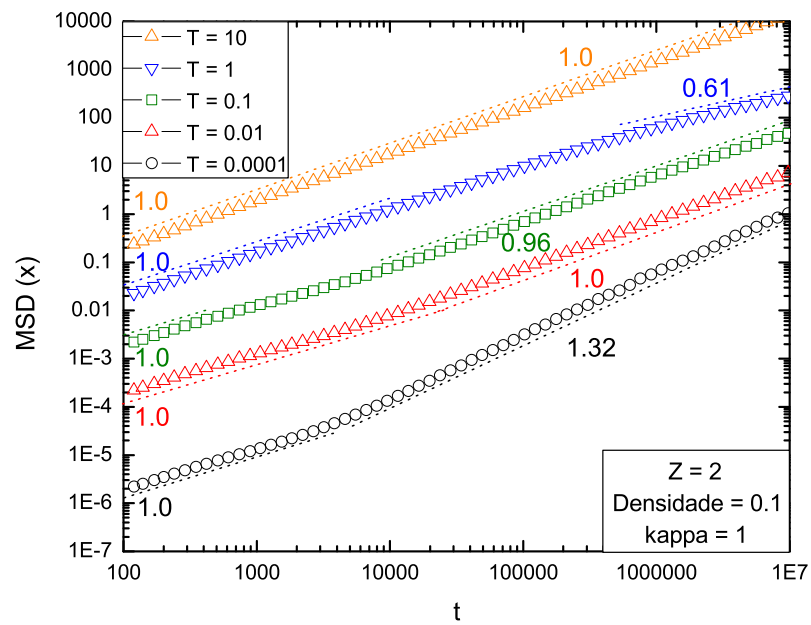
Do MSD para diferentes temperaturas e κ 's

Figura 4.23: MSD (eixo x) para 5 diferentes temperaturas. Observa-se que a temperatura exerce importante influência no regime difusivo observado.

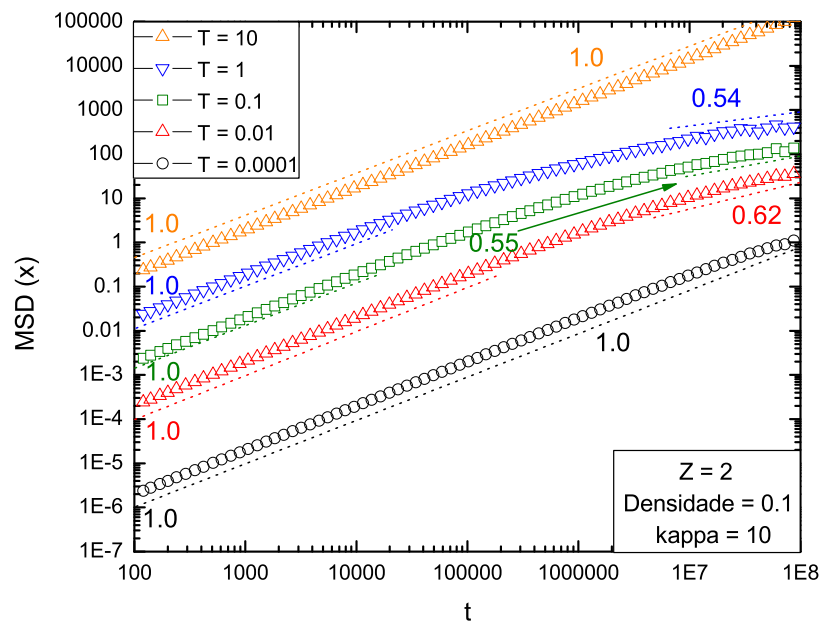


Figura 4.24: MSD (eixo x) para 5 diferentes temperaturas e $\kappa = 10$. Observa-se que com o aumento do κ , as partículas tendem a se comportar como bolas rígidas.

Assim como para estequiometria $Z = 1$, para densidade 0.1, para temperaturas muito baixas ($T \approx 0.0001$) o sistema apresenta regime superdifusivo. Em seguida o sistema retorna a $\alpha = 1.0$ conforme já discutido anteriormente. Para o caso onde a temperatura é alta ($T \gtrsim 10$), a força térmica passa a exercer forte influência entre as partículas e o movimento apresenta-se como praticamente aleatório, permanecendo com $\alpha = 1.0$ indefinidamente.

Com o aumento do valor de κ para 10, as partículas possuem alcance de interação drasticamente reduzido, comportando-se praticamente como esferas duras. Consequentemente o valor do expoente de difusão tende a retornar para $\alpha = 1.0$, para baixas temperaturas. Quando a temperatura aumenta, as partículas interagem entre si e o MSD entra em regime subdifusivo, assim como para $Z = 1$.

Capítulo 5

Conclusão

Nesta dissertação estudou-se as propriedades estruturais e dinâmicas de um sistema de partículas clássicas, com cargas opostas, sob ação de um confinamento parabólico (confinamento *quasi-unidimensional*), que interagem através do potencial de *Yukawa* e um potencial repulsivo do tipo *soft-core*, em função da densidade e da estequiometria do sistema. Primeiramente, observou-se que o potencial competitivo gerado pela interação entre as cargas positivas e negativas gerou configurações de equilíbrio com uma periodicidade bem definida, assim como já havia sido observado em redes binárias de colóides bidimensionais. Para baixas densidades, as partículas estruturas cristalizam-se de modo. O aumento da densidade provoca modificações estruturais que resultam em configurações de equilíbrio com maior número de cadeias ao longo da direção não-confinada. Tais modificações correspondem a transições de primeira e segunda ordem. Estes fatos são observados para diferentes estequiometrias. De forma geral notamos que para estequiometria 1 : 1 as partículas se arranjam sempre em forma de dipolos, onde existe apenas uma variação no ângulo do momento de dipolo criado. No caso de estequiometria 2 : 1, observou-se o agrupamento de 3 partículas (sendo duas partículas carregadas negativamente nas extremidades e a partícula carregada positivamente no centro deste aglomerado de 3 partículas), que mesmo com o aumento da densidade permanecem juntas, como uma molécula. Quando o sistema atinge valor de densidade próximo a 1.82, uma transição estrutural de primeira ordem induz a formação de uma estrutura de 6 cadeias.

Considerou-se em seguida para o caso onde a estequiometria é 1 : 1 que as partículas dos arranjos cristalinos obtidos podiam oscilar em torno de seu ponto de equilíbrio. Desta forma, através da aproximação harmônica, calculou-se os modos normais de vibração destas estruturas. Foi possível confirmar a estabilidade dos arranjos cristalinos e estudar os *gaps* de propagação de uma onda mecânica através desta rede unidimensional. Notamos que para o caso onde a den-

sidade é menor do que o valor de 0.36 aproximadamente, o sistema possui um *gap* considerável entre seus modos normais, onde o aumento da densidade diminui o valor deste *gap*. Quando as partículas do sistema permanecem equidistantes (fase de 1 cadeia - caso 2) o *gap* entre os modos normais de vibração desaparece.

Através da dinâmica Browniana, foi possível estudar o desvio quadrático médio (*mean square displacement* - MSD, em inglês) em função da densidade, e da estequiometria. Para $T = 1$, observou-se três regimes bem definidos, onde as partículas difundiam-se com expoente de difusão $\propto 1$, em seguida, após um considerável intervalo de tempo, as partículas difundiam-se com expoente de difusão $\propto < 1$, e finalmente, devido a efeitos numéricos, o expoente de difusão retorna ao valor $\propto 1$. Com o aumento do valor da densidade, o regime subdifusivo apresentava expoentes de difusão cada vez menores, por conta da interação entre as partículas dentro do canal. Observamos este comportamento para estequiometria 1 : 1 e 2 : 1. Estudou-se ainda o MSD para diferentes temperaturas (0.0001, 0.01, 0.1 e 10). Observamos que para temperaturas muito baixas ($T \approx 0.0001$) o sistema apresenta regime superdifusivo. Este tipo de regime ainda não tinha sido observado em canais unidimensionais. Neste caso, a força térmica é baixa o suficiente para permitir que a força atrativa entre partículas exerça influência na difusão do sistema.

Capítulo 6

Apêndice

Cálculo dos fônons para 1 e 2 cadeias (estequiometria 1:1).

$$r_{ij} = i \left(\frac{2}{n} \right) \quad (6.1)$$

$$aa_{xx1} = \frac{\exp(-\kappa r_{ij})}{r_{ij}^3} (2 + 2\kappa r_{ij} + (\kappa r_{ij})^2) + \frac{156\sigma^{12}}{r_{ij}^{14}} \quad (6.2)$$

$$r_{ij} = (i-1) \left(\frac{2}{n} \right) + a^* \quad (6.3)$$

$$aa_{xx2} = \frac{\exp(-\kappa r_{ij})}{r_{ij}^3} (2 + 2\kappa r_{ij} + (\kappa r_{ij})^2) + \frac{156\sigma^{12}}{r_{ij}^{14}} \quad (6.4)$$

$$r_{ij} = (i-1) \left(\frac{2}{n} \right) + a^* \quad (6.5)$$

$$ab_{xx} = Z \frac{\exp(-\kappa r_{ij})}{r_{ij}^3} (2 + 2\kappa r_{ij} + (\kappa r_{ij})^2) + \frac{156\sigma^{12}}{r_{ij}^{14}} \quad (6.6)$$

$$r_{ij} = i \left(\frac{2}{n} \right) \quad (6.7)$$

$$aa_{yy1} = \frac{\exp(-\kappa r_{ij})(1 + \kappa r_{ij})}{r_{ij}^3} + \frac{12\sigma^{12}}{r_{ij}^{14}} \quad (6.8)$$

$$r_{ij} = (i-1) \left(\frac{2}{n} \right) + a^* \quad (6.9)$$

$$aa_{yy2} = \frac{\exp(-\kappa r_{ij})(1 + \kappa r_{ij})}{r_{ij}^3} + \frac{12\sigma^{12}}{r_{ij}^{14}} \quad (6.10)$$

$$r_{ij} = (i-1) \left(\frac{2}{n} \right) + a^* \quad (6.11)$$

$$ab_{yy} = Z \frac{\exp(-\kappa r_{ij})(1 + \kappa r_{ij})}{r_{ij}^3} + \frac{12\sigma^{12}}{r_{ij}^{14}} \quad (6.12)$$

$$r_{ij} = i \left(\frac{2}{n} \right) - a^* \quad (6.13)$$

$$aa_{xx3} = \frac{\exp(-\kappa r_{ij})}{r_{ij}^3} (2 + 2\kappa r_{ij} + (\kappa r_{ij})^2) + \frac{156\sigma^{12}}{r_{ij}^{14}} \quad (6.14)$$

$$r_{ij} = i \left(\frac{2}{n} \right) - a^* \quad (6.15)$$

$$aa_{yy3} = \frac{\exp(-\kappa r_{ij})(1 + \kappa r_{ij})}{r_{ij}^3} + \frac{12\sigma^{12}}{r_{ij}^{14}} \quad (6.16)$$

$$r_{ij} = i \left(\frac{2}{n} \right) - a^* \quad (6.17)$$

$$ab_{xx2} = \frac{\exp(-\kappa r_{ij})}{r_{ij}^3} (2 + 2\kappa r_{ij} + (\kappa r_{ij})^2) + \frac{156\sigma^{12}}{r_{ij}^{14}} \quad (6.18)$$

$$r_{ij} = i \left(\frac{2}{n} \right) - a^* \quad (6.19)$$

$$ab_{yy2} = Z \frac{\exp(-\kappa r_{ij})(1 + \kappa r_{ij})}{r_{ij}^3} + \frac{12\sigma^{12}}{r_{ij}^{14}} \quad (6.20)$$

Agora que temos as derivadas acima, calculamos os termos das equações (4.13 - 4.16)

$$r_{ij} = i \left(\frac{2}{n} \right) \quad (6.21)$$

$$a_{11} = aa_{xx1} (1 - 1 \cos(k\pi(r_{ij}n))) + aa_{xx2} * Z \quad (6.22)$$

$$a_{22} = aa_{yy1} (1 - 1 \cos(k\pi(r_{ij}n))) + aa_{yy2} * Z \quad (6.23)$$

$$aa_{33} = Z^2 aa_{xx1} (1 - 1 \cos(k\pi(r_{ij}n))) + Zaa_{xx3} \quad (6.24)$$

$$aa_{44} = Z^2 aa_{yy1} (1 - 1 \cos(k\pi(r_{ij}n))) + Zaa_{yy3} \quad (6.25)$$

$$r_{ij} = (i - 1) \left(\frac{2}{n} \right) + a^* \quad (6.26)$$

$$aa_{13} = ab_{xx}(\cos(k\pi(r_{ij}n))) \quad (6.27)$$

$$aa_{24} = ab_{yy}(\cos(k\pi(r_{ij}n))) \quad (6.28)$$

$$r_{ij} = i * \left(\frac{2}{n} \right) - a^* \quad (6.29)$$

$$aa_{31} = ab_{xx2}(\cos(k\pi(r_{ij}n))) \quad (6.30)$$

$$aa_{42} = ab_{yy2}(\cos(k\pi(r_{ij}n))) \quad (6.31)$$

Substituindo em (4.13 - 4.16), obtemos os gráficos de ω por k , que é o vetor de onda adimensionalizado, onde k de 0 – 1 representa a primeira zona de Brillouin.

Referências Bibliográficas

- [1] E.S.HEDGES. *Colloids*. [S.l.: s.n.], 2007.
- [2] DERJAGUIN, B. V. et al. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. [S.l.]: Dover, Amsterdam, 1997.
- [3] PILENI, M. P. *J. Phys. Chem. B*, v. 105, p. 3358, 2001.
- [4] PILENI, M. P. *Adv. Func. Mater*, v. 11, p. 323, 2001.
- [5] PILENI, M. P. *J. Phys. Chem. B*, v. 97, p. 6961, 1993.
- [6] PILENI, M. P. *Langmuir*, v. 13, p. 3266, 1997.
- [7] PILENI, M. P. *Langmuir*, v. 17, p. 7476, 2001.
- [8] ALIVISATOS, A. P. *Science*, v. 271, p. 933, 1996.
- [9] GIDER, S.; BABCOCK, D.; AWSCHALOM, D. D. *Science*, v. 271, p. 93, 1996.
- [10] MOTTE, L.; BILLOUDET, F.; PILENI, M. P. *J. Phys. Chem.*, v. 99, p. 16425, 1995.
- [11] MAILLARD, M. et al. *J. Phys. Chem. B*, v. 104, p. 11871, 2000.
- [12] MAILLARD, M. et al. *Adv. Mater*, v. 13, p. 200, 2001.
- [13] LEGRANDE, J.; PETIT, C.; PILENI, M. P. *J. Phys. Chem. B*, v. 105, p. 5653, 2001.
- [14] LALATONNE, Y.; RICHARDI, J.; PILENI, M. P. *nat. Materials*, v. 3, p. 121, 2004.
- [15] PETIT, C. et al. *J. Appl. Phys.*, v. 91, p. 1502, 2002.
- [16] NGO, A. T.; PILENI, M. P. *Adv. Mater*, v. 12, p. 276, 2000.
- [17] LALATONNE, Y. et al. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 1848, 2004.
- [18] MOTTE, L. et al. *Adv. Mater*, v. 8, p. 1018, 1996.
- [19] COURTY, A.; FERMON, C.; PILENI, M. P. *Adv. Mater*, v. 13, p. 254, 2001.
- [20] COURTY, A. et al. *Langmuir*, v. 17, p. 1372, 2001.

- [21] LISIECKI, I.; ALBOUY, P. A.; PILENI, M. P. *Adv. Mater.*, v. 15, p. 712, 2003.
- [22] NGO, A. T.; PILENI, M. P. *J. Phys. Chem. B*, v. 105, p. 53, 2001.
- [23] RUSSIER, V.; PETIT, C.; PILENI, M. P. *J. Appl. Phys.*, v. 93, p. 100001, 2003.
- [24] INGERT, D.; PILENI, M. P. *J. Phys. Chem. B*, v. 107, p. 9617, 2003.
- [25] OHARA, P. C.; HEATH, J. R.; GELBART, W. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 36, p. 1078, 1997.
- [26] FRENKEL, D. *Introduction to Colloidal Systems*. [S.l.]: Soft Condensed Matter Physics in Molecular and Cell Biology, 2006.
- [27] POON, W. C. K. *Science*, v. 304, p. 830, 2004.
- [28] LEUNISSEN, M. E. et al. *Nature(London)*, v. 437, p. 235, 2005.
- [29] BRUNNER, M.; BECHINGER, C. *Phys. Rev. Lett.*, v. 88, p. 248302, 2002.
- [30] RYETHIRA, A.; BLAADEREN, A. van. A colloidal model system with an interaction tunable from hard-sphere to soft and dipolar. *Nature*, v. 421, p. 513 – 517, 2003.
- [31] PUSEY, P. N.; MEGEN, W. van. Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres. *Nature*, v. 320, p. 340 – 342, 1986.
- [32] KEGEL, W. K.; BLAADEREN, A. van. Direct observation of dynamical heterogeneities in colloidal hard-sphere suspensions. *Science*, v. 287, p. 290 – 293, 2000.
- [33] AGRA, R.; WIJLAND, F. van; TRIZAC., E. *Phys. Rev. Lett.*, v. 93, p. 018304, 2004.
- [34] SARLAH, A.; FRANOSCH, T.; FREY, E. *Phys. Rev. Lett.*, v. 75, p. 021402, 2007.
- [35] GLASSON, P. et al. *Phys. Rev. Lett.*, v. 87, p. 176802, 2001.
- [36] KOVDRYA, Y. Z. *Low Temp. Phys.*, v. 29, p. 77, 2003.
- [37] WITHE SIDES, G. M.; STROOCK, A. D. *Phys. Today*, v. 54, n. 6, p. 42, 2001.
- [38] ZAHN, K.; LENKE, R.; MARET, G. *Phys. Rev. Lett.*, v. 82, p. 2721, 1999.
- [39] LIU, B.; AVINASH, K.; GOREE, J. *Phys. Rev. Lett.*, v. 91, p. 255003, 2003.
- [40] LIU, B.; GOREE, J. *Phys. Rev. E*, v. 91, p. 046410, 2005.
- [41] HAGHGOOIE, R.; LI, C.; DOYLE, P. S. *Langmuir*, v. 22, p. 3601, 2006.
- [42] KOPPL, M. et al. *Phys. Rev. Lett.*, v. 91, p. 208302, 2006.
- [43] DOYLE, P. S. et al. *Science*, v. 295, p. 2237, 2002.
- [44] WIGNER, E. *Phys. Rev.*, v. 1002, 1934.
- [45] PIACENTE, G. Static and dynamical properties of classical two-dimensional clusters. *PhD Thesis, Universitait of Antwerpen*, 2005.

- [46] LIU, J. et al. *Phys. Rev. Lett.*, v. 74, p. 2828, 1995.
- [47] ZAHN, K.; LENKE, R.; MARET, G. *Phys. Rev. Lett.*, v. 82, p. 2721, 1999.
- [48] GOLOSOVSKY, M.; SAADO, Y.; DAVIDOV, D. *Phys. Rev. E.*, v. 65, p. 061405, 2002.
- [49] CHU, J. H.; I., L. *Phys. Rev. E.*, v. 72, p. 4009, 2003.
- [50] LIU, B.; AVINASH, K.; GOREE, J. *Phys. Rev. Lett.*, v. 91, p. 255003, 2003.
- [51] LIU, B.; GOREE, J. *Phys. Rev. E*, v. 71, p. 046410, 2005.
- [52] LEVI, B. G. *Phys. Today*, v. 41, n. 12, p. 17, 1988.
- [53] DREWSEN, M. et al. *Phys. Rev. Lett.*, v. 81, p. 2878, 1998.
- [54] ASSOUD, L.; MESSINA, R.; LOWEN, H. *Europhys. Lett.*, v. 80, p. 48001, 2007.
- [55] SHAWISH, S. E.; DOBNIKAR, J.; TRIZAC, E. *Soft Matter*, v. 4, p. 1491, 2008.
- [56] MANGOLD, K.; LEIDERER, P.; BECHINGER, C. *Phys. Rev. Lett.*, v. 90, p. 158302, 2003.
- [57] SHEVCHENKO, E. V. et al. *Nature*, v. 439, p. 04414, 2006.
- [58] LEUNISSEN, M. E. et al. *Nature*, v. 437, p. 03946, 2005.
- [59] FERREIRA, W. P. et al. *Phys. Rev. B*, v. 77, p. 014112, 2008.
- [60] PIACENTE, G. et al. *Phys. Rev. B*, v. 69, p. 045324, 2004.
- [61] BORN, M.; HUANG, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. [S.l.: s.n.], 1956.
- [62] IBACH, H.; LTH, H. *Festkörperphysik*. [S.l.: s.n.], 1999.
- [63] ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. *J. Phys. Chem.*, v. 27, p. 1208, 1957.
- [64] RAHMAN, A. *Phys. Rev. A*, v. 136, p. 405, 1964.
- [65] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. [S.l.: s.n.], 1987.
- [66] VERLET, L. Computer experiments on classical fluids. *Phys. Rev.*, v. 159, p. 98 – 103, 1967.
- [67] NELISSEN, K.; MISKO, V. R.; PEETERS, F. M. *Europhys. Lett.*, v. 80, p. 56004, December 2007.
- [68] KOLLMANN, M. *Phys. Rev. Lett.*, v. 18, p. 90, 2003.
- [69] WEI, Q.-H.; BECHINGER, C.; LEIDERER, P. *Science*, v. 287, 2000.
- [70] COUPIER, G.; JEAN, M. S.; GUTHMANN, C. *Phys. Rev. E*, v. 73, p. 031112, 2006.
- [71] HARRIS, T. E. *Journal of Appl. Prob.*, v. 2, p. 323, 1965.
- [72] LIZANA, L.; AMBJORNSSON, T. *Phys. Rev. E*, v. 80, p. 051103, 2009.
- [73] KARGER, J. *Phys. Rev. A*, v. 45, p. 4173, 1992.