



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JORGE LUIZ COELHO DOMINGOS

**AUTO-ORGANIZAÇÃO DE  
PARTÍCULAS COLOIDAIIS  
MAGNÉTICAS**

FORTALEZA – CE

AGOSTO 2013

**JORGE LUIZ COELHO DOMINGOS**

**AUTO-ORGANIZAÇÃO DE  
PARTÍCULAS COLOIDAIIS  
MAGNÉTICAS**

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

Orientador: Prof. Dr. Felipe de Freitas Munarin

Co-orientador: Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira

**FORTALEZA – CE**

**AGOSTO 2013**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca do Curso de Física

---

- D716a Domingos, Jorge Luiz Coelho.  
Auto-organização de partículas coloidais magnéticas / Jorge Luiz Coelho  
Domingos. – Fortaleza, 2013.  
76 f.: il. algumas color., enc.; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,  
Departamento de Física, Fortaleza, 2013.  
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.  
Orientador: Prof. Dr. Felipe de Freitas Munarin.
1. Física do Estado Sólido. 2. Matéria Condensada. 3. Partículas Magnéticas. I.  
Título.

CDD 530.41

---

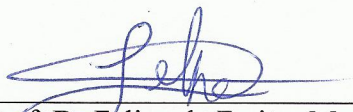
**JORGE LUIZ COELHO DOMINGOS**

**AUTO-ORGANIZAÇÃO DE PARTÍCULAS COLOIDAIS MAGNÉTICAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

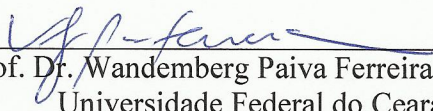
Aprovada em 14/08/2013 .

**BANCA EXAMINADORA**



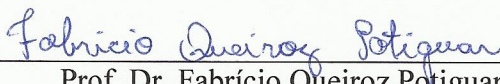
---

Prof. Dr. Felipe de Freitas Munarin (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)



---

Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira (Coorientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)



---

Prof. Dr. Fabrício Queiroz Potiguar  
Universidade Federal do Pará (UFPA)

*A Deus, meus pais, minha noiva e meus amigos.  
Por sempre contribuírem ao meu progresso como  
acadêmico e principalmente como ser humano.*

# Agradecimentos

- Inicialmente a Deus, fonte de inspiração à minha espiritualidade.
- Ao Professor Dr. Felipe de Freitas Munarin, por exercer um papel fundamental neste trabalho sem o qual impossibilitaria a realização do mesmo. Pela paciência, seriedade e acima de tudo pelo companheirismo demonstrado. No papel de orientador, suas discussões e ensinamentos foram indispensáveis para alicerçar grande parte do meu conhecimento adquirido nesses últimos anos.
- Ao Professor Dr. Wandemberg Paiva Ferreira, por ser responsável a minha inserção na área da pesquisa acadêmica e contribuir de forma fundamental à minha formação profissional por seus ensinamentos e discussões no papel de co-orientador, e de servir para mim como exemplo de seriedade e profissionalismo sem esquecer o companheirismo e amizade.
- Ao Professor Dr. Fabricio Potiguar pela participação na banca examinadora.
- Aos professores do departamento de Física da UFC, principalmente àqueles que contribuíram para minha formação acadêmica.
- Aos meus grandes amigos sem ordem de importância, Joel, José Gadelha, Aldilene, Dilton, José Bezerra (Rufino), Alan Elkinson, César (Cesinha), Thomaz Edison, Marcus Vinícius, Diego Rabelo, Thiago Santiago. Pela amizade inestimável e discussões calorosas. E alguns destes principalmente pelos conselhos e companheirismo demonstrados especialmente nos momentos mais difíceis. Mas todos muito importantes para minha formação acadêmica e humana em toda graduação e durante a realização desse trabalho. Muito obrigado.
- Aos colegas do GTMC - Grupo de Teoria da Matéria Condensada, em especial ao Levi, Diego Lucena, João Cláudio, Florêncio, Vagner, Leandro, Jorge Bezerra, David Figueiredo, Davi Dantas pelo companheirismo e trabalho em equipe.
- A todos meus irmãos da Comunidade Católica Totus Tuus, em especial ao Luís Renato, Alison, Anderson, Jéssica, pelo acolhimento, pelas partilhas e lições que me direcionam constantemente a ser uma pessoa melhor.

- Aos demais amigos do departamento de Física.
- Aos meus pais, por todo o apoio e compreensão empregados em toda a minha vida. Me ajudando a superar minhas dificuldades. Me apoiando nas minhas decisões. Se sou o que sou, é devido à educação e moral passados por eles. Obrigado por tudo.
- À minha irmã, Tatiane, pelas lições de vida e por servir de exemplo de superação.
- Ao meu primo Romero Moreira, por exercer um papel de irmão e companheiro.
- A minha Tia Terezinha por exercer papel de segunda mãe. Seu apoio foi e é fundamental pra minha vida.
- À minha noiva, Hiatanara (Hiá) por me apoiar e ter sido compreensiva nos momentos de ausência necessária. Por tornar minha vida mais prazerosa e adicionar mais um sentimento à ela. Eu sei que ser noiva de um estudante de Física não é fácil. Obrigado por existir.
- Aos funcionários do departamento de Física, em especial à Rejane, Jaílson, Paulo Anderson, pelas facilidades e apoio.
- Ao CNPQ - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro.

*“ Um pouco de ciência nos afasta de Deus. Muito, nos aproxima.”*

***Louis Pasteur***



# RESUMO

Sistemas coloidais, tipicamente consistindo de partículas mesoscópicas em um solvente microscópico, podem ser estabilizados de modo que os colóides se cristalizam em estruturas ordenadas. Predizer com exatidão tais fases ordenadas é um problema relevante com vistas à aplicação tecnológica, mas que oferece dificuldades que, no caso de estudos numéricos, estão usualmente associadas ao grande número de estados metaestáveis, que por sua vez é sensível ao modelo teórico considerado. Um outro aspecto determinante é a geometria dos colóides envolvidos. Nesta dissertação estudamos a influência de duas características muito importantes no processo de auto-organização em sistemas coloidais: i) o tipo de interação, que no presente trabalho consideramos ser do tipo dipolar magnética; ii) a forma dos colóides, que assumimos ser anisotrópica, ao contrário do que é usualmente considerado na literatura. Partículas magnéticas foram escolhidas por serem largamente utilizadas em diversas áreas, incluindo fluidos magnéticos e biomedicina. Neste trabalho utilizamos os métodos numéricos dinâmica molecular e Monte Carlo para obter as estruturas de mínima energia. Na primeira parte deste trabalho, estudamos as configurações de mínima energia de um sistema bidimensional binário de partículas magnéticas circulares confinadas em uma armadilha circular parabólica. Fixamos o valor do momento de dipolo magnético de um grupo de partículas, enquanto variamos esta grandeza no outro grupo. O sistema apresenta uma separação espacial entre os dois tipos de partículas, de modo que aquelas com maior momento de dipolo magnético localizam-se na parte mais externa do aglomerado, indicando que a parte repulsiva do potencial de interação se sobrepõe à parte atrativa. Aplicamos ainda um campo magnético uniforme paralelo ao plano de confinamento e estudamos as diversas estruturas em função da intensidade do campo magnético. Em alguns casos observamos um comportamento não-monotônico da magnetização (alinhamento) do sistema em função da intensidade do campo magnético. Na segunda parte deste trabalho, estudamos a auto-organização de um sistema bidimensional de partículas magnéticas com geometria anisotrópica na forma de hastes ou barras de variados tamanhos. Observamos que o aumento da fração de ocupação, em baixa temperatura, favorece o ordenamento do sistema. Em geral, observamos três fases, uma fase composta por aglomerados (clusters), uma fase desordenada e uma fase ordenada nemática. Por fim, estudamos a dependência das estruturas de equilíbrio em função da temperatura, através de uma função de correlação associada ao alinhamento global dos momentos magnéticos.

**Palavras-chave:** Auto-organização - Dinâmica Molecular - Coloides Magnéticos

# ABSTRACT

Colloidal systems, typically consisting of mesoscopic particles in a microscopic solvent, can be stabilized so that the colloids crystallize into ordered structures. The predictions of such phases is a relevant problem for technological applications, but it offers difficulties in the case of numerical studies, which are usually associated with the large number of metastable states, which in turn is sensible to the considered theoretical model. Another determining factor is the geometry of the colloid itself. In this dissertation we study the influence of two very important features of self-assembly in colloidal systems, namely: i ) the interparticle interaction, which in this work we consider to be of the magnetic dipolar type; ii) the shape of the colloids, which we assume to be anisotropic, unlike what is usually considered in the literature. Magnetic particles have been chosen because they are widely used in several applications such as magnetic fluids and biomedicine. We use molecular dynamics and Monte Carlo technique in this work in order to obtain the ground state configurations. On the first part of this work, we study the ground state configurations of a two-dimensional binary system of circular magnetic particles in a parabolic trap. We set the magnitude of the magnetic dipole moment of one group of particles, while the magnitude of the dipole moment of the other group is changed. The system presents a spatial separation between the two types of particles so that those ones with higher dipole moment stays on the outer part of the clusters, indicating that the repulsive part of the interaction overcomes the attractive one. We apply a uniform magnetic field parallel to the plane of confinement and we study the minimum energy configurations as a function of the strength of this field. In some cases, we find a non-monotonic behavior of the magnetization (alignment) of the system as a function of the magnetic field strength. On the second part of this work, we study the self-assembly of a two-dimensional system of magnetic particles with anisotropic shape (rod-like) as a function of the size of them. We notice that the increase of the packing fraction, at low temperature, favors the ordering (alignment) of the system. In general, we notice three phases, one phase composed of clusters, a disordered phase and a nematic ordered phase. Finally, we study dependence of the equilibrium structures on temperature, through a correlation function associated to the global alignment of magnetic moments.

**Keywords:** Self-assembly - Molecular Dynamics - Magnetic Colloids

# SUMÁRIO

## LISTA DE FIGURAS

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	p. 15
1.1	Visão geral . . . . .	p. 15
1.2	Coloides . . . . .	p. 16
1.3	Nanopartículas Magnéticas . . . . .	p. 17
1.3.1	Nanobastões Magnéticos . . . . .	p. 23
1.4	Estrutura da Dissertação . . . . .	p. 26
<b>2</b>	<b>MÉTODOS NUMÉRICOS</b>	p. 28
2.1	Amostragem estatística . . . . .	p. 28
2.2	Dinâmica Molecular . . . . .	p. 30
2.2.1	O Algoritmo de Verlet . . . . .	p. 32
2.2.2	Condições Periódicas de Contorno . . . . .	p. 34
2.2.3	Algoritmo de Dinâmica Molecular . . . . .	p. 36
2.3	Monte Carlo . . . . .	p. 37
2.3.1	Amostragem por importância . . . . .	p. 38
2.3.2	Processo de Markov . . . . .	p. 39
2.3.3	Algoritmo de Metrópolis . . . . .	p. 40
<b>3</b>	<b>SISTEMA FINITO BINÁRIO</b>	p. 42
3.1	Introdução . . . . .	p. 42
3.2	Modelo Teórico . . . . .	p. 42

3.3	Resultados . . . . .	p. 46
3.3.1	Caso $B = 0$ . . . . .	p. 46
3.3.1.1	Caso I: $N = 20$ partículas: $N_f = 10 + N_v = 10$ . . . . .	p. 46
3.3.1.2	Caso II: $N = 19$ partículas: $N_f = 10 + N_v = 9$ . . . . .	p. 48
3.3.1.3	Caso III: $N = 19$ partículas: $N_f = 6 + N_v = 13$ . . . . .	p. 50
3.3.2	Caso $B \neq 0$ . . . . .	p. 51
3.3.2.1	Caso I: $N = 20$ partículas: $N_f = 10 + N_v = 10$ . . . . .	p. 52
3.3.2.2	Caso II: $N = 19$ partículas . . . . .	p. 55
<b>4</b>	<b>NANOBARRAS MAGNÉTICAS</b>	p. 57
4.1	Introdução . . . . .	p. 57
4.2	Modelo Teórico . . . . .	p. 58
4.3	Resultados . . . . .	p. 61
4.3.1	Ordenamento Nemático e Formação de Aglomerados . . . . .	p. 61
4.3.2	Influência da Temperatura . . . . .	p. 65
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	p. 70
	<b>REFERÊNCIAS</b>	p. 72

# LISTA DE FIGURAS

- 1 Imagem típica *in situ* crio-MTE(Microscopia de Transmissão eletrônica) de dispersão de  $Fe_3O_4$  em  $C_{10}H_{18}$  (a) Sem campo magnético (b) Com a aplicação de um campo magnético homogêneo de  $(0.2T)$ , a transição ocorre para a coluna igualmente espaçadas que exhibe simetria hexagonal. Figura extraída de [25]. . . . . p. 18
- 2 Ilustração esquemática dos diferentes estágios durante o procedimento de síntese do nanocomposto (a) Lâmina de alumínio eletropolido de alta pureza. (b) Membrana de nanoporos de alumínio. (c) Nano de alumínio altamente ordenada. (d) Nanocomposto formado por nanopartículas individuais ou seus aglomerados auto-organizados nos nanoporos. Figura extraída de [9] . . . . . p. 19
- 3 Imagens obtidas por MEE das NF nos substratos de  $Al$  (a) Substrato de  $Si$  preparado para efeito de comparação. (b) Amostra com nanoporos de  $280\text{ nm}$  de diâmetro.(c) Idem para  $105\text{ nm}$  de diâmetro.(d) Idem para  $72\text{ nm}$  de diâmetro. Figura extraída de [9] . . . . . p. 20
- 4 Algumas configurações de equilíbrio (a) Variando o momento de dipolo magnético ( $\mu^*$ ) para 19 partículas. (b) Variando o número de partículas para  $\mu^* = 5.0$  Figura extraída de [34] . . . . . p. 21
- 5 Configurações de equilíbrio para alguns valores de  $\mu^*$  submetidos a um campo  $B = 5.0$ . Figura extraída de [34] . . . . . p. 21

- 6 Diagrama esquemático do mecanismo magnético de entrega de medicação.(a) Estrutura típica de uma microcápsula, contendo seis “topos” magnéticos e “medicação”, com campo magnético nulo. A membrana envoltória, mostrada em branco, é representada por uma “malha” de 368 partículas. As 375 partículas de medicação são mostradas pelas partículas pequenas. Os topos magnéticos são representadas pelas esferas grandes, com o hemisfério mais escuro indica o pólo norte e o hemisfério mais claro indica o pólo sul destas. (b) Com campo magnético nulo, a estrutura de equilíbrio dos topos é um anel que fecha em uma membrana de raio  $R_0$ . (c) Quando submetido a um campo magnético forte, o anel se transforma numa cadeia, então deformando este num elipsóide com um eixo maior  $R_1$ . Para um invólucro de partículas com força de tensão finita, a cápsula se desfaz se  $R_1 \gg R_0$ . Figura extraída de [31] p. 22
- 7 Evolução temporal das microcápsulas, após sua configuração inicial a  $T = 300 K$  sem a aplicação do campo magnético. Um campo magnético de  $H = 1500 Oe$  é ligado em  $t = 0$ . As cinco estruturas posteriores a  $t = 10, 30, 50, 70$  e  $90 ns$  mostram a resposta do sistema à aplicação do campo externo. Como na Figura 6(a), as esferas grandes representam as partículas magnéticas. O rearranjo estrutural induzido pelo campo magnético dos topos magnéticos rompe a membrana envoltória, representada pela malha branca, portanto causando a liberação da medicação ativa, representada pelas pequenas esferas escuras. O sentido do campo magnético  $H$  é indicado pelas setas verticais. Figura extraída de [31] . . . . . p. 23
- 8 Micrografia de MTE de nanobastões (45 a 450 nm). Figura extraída de [8]. . . . . p. 24
- 9 Duas possíveis abordagens para simulações computacionais de nanobastões (a) Dois nanobastões seguindo a abordagem de MPM, cada partícula possui um diâmetro  $\sigma$  e momento de dipolo  $m$ , cada bastão possui um tamanho  $l$ , múltiplo de  $\sigma$  (b) Idem de (a) para a abordagem de esferóides de dipolo singular de momento de dipolo  $m_e$ , raio menor  $b$  e raio maior  $a$ . Figura extraída de [4]. . . . . p. 24

10	Representação esquemática da forma do modelo das amostras durante a deposição de nanopartículas de ferro na presença de campo magnético em um substrato não-magnético (a) Os momentos magnéticos das partículas (setas brancas) ficam alinhadas paralelamente ao campo magnético externo $H_0$ durante a deposição. (b) Auto-organização de barras dipolares individuais com a aplicação de um campo magnético. (c) Um maior crescimento das hastes individuais resulta na formação de pacotes de hastes. Cada pacote tem um diâmetro típico de $1 \mu\text{m}$ e constitui uma rede de algumas centenas de varas. A distancia entre os centros dos pacotes vizinhos mais próximos é de cerca de $5\mu\text{m}$ . Figura extraída de [7]. . . . .	p. 25
11	Exemplos de aglomerados não-percolante a uma fração volumétrica $\eta = 0.0524$ (a) $m = 1.5$ e $l = 4$ (b) $m = 1.5$ e $l = 10$ (c) $m = 2.4$ e $l = 4$ (d) $m = 2.4$ e $l = 10$ Figura extraída de [4]. . . . .	p. 25
12	(a) Ilustração esquemática de um procedimento típico para a síntese <i>in situ</i> de $\text{AgNPs}@Fe_3O_4 - SiO_2$ dos nanobastões <i>Janus</i> e seu processo de separação e esterilização. Imagens obtidas por MTE de nanobastões <i>Janus</i> $\text{AgNPs}@Fe_3O_4 - SiO_2$ com diferentes tamanhos (b) $200 \text{ nm}$ (c) $250 \text{ nm}$ . Figura extraída de [45] . . . . .	p. 26
13	Exemplos de espaço de fase clássicos - (a) Espaço de fase para partícula livre para $x$ de 0 a $L$ e momento entre $P$ e $P + \delta P$ - (b) Espaço de fase para oscilador harmônico simples com energia entre $E$ e $E + \delta E$ . . . . .	p. 29
14	Ilustração de um sistema bidimensional submetido às condições periódicas de contorno. Figura extraída de [37] . . . . .	p. 35
15	Diagrama esquemático do algoritmo de Dinâmica Molecular . . . . .	p. 36
16	Sistema $2D$ de partículas ferromagnéticas confinadas . . . . .	p. 43
17	Ilustração da interação entre partículas com dipolo magnético associado. . . . .	p. 44
18	Configurações de mínima energia para diferentes valores de $\alpha$ para o caso I: 20 partículas $10_f + 10_v$ . (a) Distância das partículas ao centro de confinamento. Os pontos pretos se referem à posição das partículas com $\mu^*_f = 1$ , já os pontos vermelhos se referem às partículas com $\mu$ variado. (b) $\alpha = 0,7$ (c) $\alpha = 1,7$ (d) $\alpha = 3,5$ (e) $\alpha = 8$ . . . . .	p. 46

19	Configurações de mínima energia para diferentes valores de $\alpha$ para o caso II : 19 partículas $10_f + 9_v$ . (a) Distância das partículas ao centro de confinamento. Os pontos pretos se referem à posição das partículas com $\mu^*_f = 1$ , já os pontos vermelhos se referem às partículas com $\mu$ variado. (b) $\alpha = 0,8$ (c) $\alpha = 1,5$ (d) $\alpha = 3$ (e) $\alpha = 4$ (f) $\alpha = 7$ (g) $\alpha = 7$ (h) $\alpha = 9$ . . . . .	p. 48
20	Configurações de mínima energia para diferentes valores de $\alpha$ para o caso III: 19 partículas $6_f + 10_v$ . (a) Distância das partículas ao centro de confinamento. Os pontos pretos se referem à posição das partículas com $\mu^*_f = 1$ , já os pontos vermelhos se referem às partículas com $\mu$ variado. (b) $\alpha = 0,7$ (c) $\alpha = 2,5$ (d) $\alpha = 5$ (e) $\alpha = 9$ . . . . .	p. 50
21	Magnetização do sistema para $N = 20$ partículas em função da intensidade do campo magnético para diferentes valores de $\alpha$ , os pontos pretos, se referem ao sistema das partículas pretas, os pontos vermelhos se referem às partículas vermelhas.(a) $\alpha = 2$ (b) $\alpha = 3$ (c) $\alpha = 4$ (d) $\alpha = 7$ . . . . .	p. 52
22	Configuração de equilíbrio para o sistema de 20 partículas e $\alpha = 4$ em função da intensidade do campo magnético. (a) $B = 0,4$ (b) $B = 0,6$ (c) $B = 1$ (d) $B = 1,4$ . . . . .	p. 53
23	Magnetização para valores baixos de $\alpha$ . (a) $\alpha = 0,1$ (b) $\alpha = 0,2$ (c) $\alpha = 0,3$ . . . . .	p. 54
24	Magnetização do sistema para $N = 19$ partículas em função da intensidade do campo magnético para diferentes valores de $\mu^*_v$ e diferentes quantidades de partículas pretas.(a) $\alpha = 1,5$ ; $N_f = 10$ partículas (b) $\alpha = 1,5$ ; $N_f = 6$ partículas (c) $\alpha = 3$ ; $N_f = 10$ partículas. (d) $\alpha = 3$ ; $N_f = 6$ partículas. (e) $\alpha = 4$ ; 10 partículas. (f) $\alpha = 4$ $N_f = 6$ partículas. . . . .	p. 55
25	Ilustração da interação entre nanobarras magnéticas . . . . .	p. 58
26	Sistema 2D de nanobarras magnéticas . . . . .	p. 59
27	Valor da polarização $G_1$ em função da fração de ocupação $\eta$ , para três quantidades de partículas por barra( $l$ ) para $T_0 = 10^{-5}$ . . . . .	p. 62
28	Configurações de equilíbrio para diferentes valores de tamanho das barras $l$ e fração de ocupação, para temperatura $T_0 = 1 \times 10^{-5}$ . . . . .	p. 63
29	Número médio de barras por aglomerado em função do tamanho das mesmas . . . . .	p. 65
30	Polimerização em função da temperatura para diversos casos de fração de ocupação $\eta$ . (a) Barras com número de partículas $l = 2$ (b) Barras com número de partículas $l = 3$ . . . . .	p. 66



31	Polarização em função da temperatura (a) $l = 2$ (b) $l = 3$ . . . . .	p. 67
32	Polarização em função da temperatura para casos em que a fração de ocupação $\eta$ foi suficiente para surgir uma orientação global para o caso em que $l = 5$ . . . . .	p. 68
33	(a) Energia total em função da temperatura para o caso $l = 2$ (b) Calor específico a volume constante para o caso $l = 2$ . . . . .	p. 69

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Visão geral

Auto-organização é um processo espontâneo em que algum tipo de ordem ou coordenação global surge das interações locais entre os componentes de um sistema inicialmente desordenado. Um exemplo é a cristalização. A auto-organização de partículas é importante tanto para pesquisas científicas como na fabricação de sistemas de partículas em nano escala. Através da manipulação correta de partículas, a interação entre as mesmas pode ser controlada quase ilimitadamente [33]. Nos últimos anos, observa-se um crescente interesse no estudo, tanto teórico como experimental, de sistemas com pequenas dimensões constituídos de partículas das mais variadas propriedades. Esses estudos analisam desde de sistemas quânticos, envolvendo elétrons, até sistemas coloidais, envolvendo partículas carregadas ou magnetizadas. Diversos fenômenos podem ser explorados nesses sistemas que até hoje rendem diversos trabalhos científicos e aplicações em diversas áreas como eletrônica, medicina, comunicações, aeroespacial entre outros. Tais aplicações resultam num estímulo na pesquisa em dispositivos de tamanho reduzido, impactando diretamente a sociedade no que tange, por exemplo, a mobilidade e velocidade dos processos executados por aparelhos eletrônicos das mais diversas funções.

A importância no estudo de sistemas de baixa dimensionalidade não reside somente no seu tamanho ou no seu uso individualmente, mas sim na capacidade de formar estruturas auto-organizadas. Sistemas organizados desempenham um papel importante como modelos para o estudo de diferentes fenômenos na física da matéria condensada porque podem ser observados, diretamente através de imagens e vídeos produzidos, em sistemas na escala  $\mu m$  ou maior, por exemplo, por uma camera acoplada a microscópio [33].

Um aglomerado de partículas pode apresentar uma fase cristalizada como um estado de equilíbrio. No regime clássico o estado de equilíbrio termodinâmico de um sistema de partículas é determinado analisando a importância da interação destas frente à energia

cinética. No caso da interação coulombiana, essa análise pode ser realizada verificando o parâmetro de acoplamento  $\Gamma$  definido por  $\Gamma = \frac{\langle V \rangle}{\langle K \rangle}$ , onde  $\langle V \rangle = e^2 \langle \frac{1}{r} \rangle$ , energia potencial de interação, e  $\langle K \rangle = k_B T$  a energia cinética. A importância deste parâmetro reside no fato de que diferentes estruturas são observadas para diferentes valores de  $\Gamma$ . Wigner em 1934 [44], através de um cálculo analítico, previu que em um sistema tridimensional de elétrons, podem se cristalizar em certas condições. Para  $\Gamma < 1$ , ou seja, regime de alta temperatura e baixa densidade, a interação coulombiana entre os elétrons tem pouca relevância no sistema e portanto o sistema se comporta como um gás de férmions. Quando  $1 < \Gamma < 100$ , os elétrons estão fracamente correlacionados e dessa forma o sistema se comporta como um líquido. Caso  $\Gamma > 100$ , o sistema é altamente correlacionado, ou seja, alta densidade e baixa temperatura pois a energia potencial domina em relação a energia cinética levando o sistema a se ordenar uma rede cristalina periódica [33].

Dentro do grupo dos sistemas discutidos até aqui, não podemos deixar de falar das propriedades destes quando apresentam um confinamento externo. Para o caso de sistemas bidimensionais, de um ponto de vista teórico, aglomerados de partículas confinadas exibem um leque de propriedades interessantes e não triviais que não apresentam quando o confinamento é ausente, por exemplo, transição de fase, cristalização de Wigner, sobrecarregamento, entre outros. Nos últimos anos, sistemas bi-dimensionais confinados foram temas de diversos trabalhos científicos [6, 11, 26, 34] devido à sua ampla aplicabilidade quanto à modelagem de sistemas reais. Por exemplo, pontos quânticos, no regime de baixa densidade e/ou alto campo magnético, são bem descritos por um modelo de sistema bidimensional de elétrons confinados [13], de modo que obtém-se cristais de Wigner bidimensionais para um aglomerado finito de elétrons nessas condições.

## 1.2 Coloides

Sistemas coloidais se referem a sistemas constituídos por pequenas partículas cujo tamanho típico está entre  $10\text{nm}$  e  $10\mu\text{m}$  e que estão dispersas em um fluido. As partículas dispersas são grande o bastante para descrever o solvente como um contínuo e homogêneo plano de fundo. No entanto elas são pequenas o bastante para apresentar movimento browniano. A definição de coloides não depende do estado de agregação quer das partículas dispersas, quer do solvente. As emulsões coloidais (gotas em um líquido) e suspensões (partículas sólidas em um líquido) ambas constituem um colóide. É típico, na física dos coloides, usar a terminologia imprecisa de referir às partículas dispersas por si só como coloides [5], onde, na verdade, colóide se refere ao sistema soluto + solvente. O movi-

mento browniano se origina das colisões das partículas e do solvente. Como consequência, a energia cinética  $K$  dos coloides é intimamente ligada à energia cinética das partículas do solvente, ou seja, a energia cinética dos coloides obedecem a distribuição de Boltzmann,

$$p(K) \propto \exp\left(-\frac{K}{k_B T}\right), \quad (1.1)$$

onde  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura em kelvin. Caso os coloides estejam sujeitos a um potencial externo  $V(r)$ , a distribuição deste potencial também obedece a distribuição de Boltzmann de acordo com o teorema do Virial,

$$p(V) \propto \exp\left(-\frac{V}{k_B T}\right) \quad \text{ou} \quad p(r) \propto \exp\left(-\frac{V(r)}{k_B T}\right). \quad (1.2)$$

Nota-se que a partir da Eq. (1.2), origina-se uma distribuição da posição dos coloides a partir da distribuição de energia. A energia cinética e potencial dos átomos são distribuídas de acordo com as Eq. (1.1) e (1.2), desde que as flutuações quânticas sejam desprezíveis, uma suposição válida para isso é que as flutuações térmicas superem as flutuações quânticas [5]. Graças a essa analogia termodinâmica, é possível realizar estudos relacionados com sistemas atômicos através do uso de sistemas coloidais. A principal vantagem disso é que, se valendo de sistemas coloidais, pode-se realizar um estudo através de métodos não invasivos, como microscopia.

### 1.3 Nanopartículas Magnéticas

Nanopartículas magnéticas (NM) são utilizadas em diferentes aplicações, incluindo fluidos magnéticos [2], biomedicina [20], ressonância magnética [1], armazenamento de dados [22], entre outras. Basicamente, NM são partículas com um momento de dipolo magnético associado, onde estas são classificadas como partículas compostas por um monodomínio magnético quando possuem um tamanho típico de 15 a 150  $nm$  [19]. Enquanto um número de processos adequados têm sido desenvolvidos para a síntese de nanopartículas magnéticas de diferentes composições, aplicações bem-sucedidas de tais partículas nas áreas supracitadas são altamente dependentes da estabilidade destas sob uma variedade de condições diferentes. As NM apresentam um melhor desempenho, no que diz respeito as aplicações previstas, quando o tamanho destas é abaixo de um valor crítico, que depende do material, mas tipicamente está em torno de 10 – 20  $nm$  [15]. Então cada partícula se torna um único domínio magnético e mostra um comportamento superparamagnético

quando a temperatura é acima da chamada temperatura de bloqueio <sup>1</sup>.

Um aplicação interessante das NM's ocorre no chamados ferrofluidos. Estes são sistemas coloidais nos quais o soluto é constituído de nanopartículas ferromagnéticas (NF), geralmente magnetita ( $Fe_3O_4$ ), dissolvidas em um fluido geralmente orgânico. As NF são partículas com momento de dipolo magnético permanente cujo o comportamento estrutural é principalmente governado pela interação dipolar, levando-as a se auto-organizarem em uma variedade de estruturas como anéis, cadeias, redes cristalinas, tipo-verme, entre outras. A Figura 1 mostra as configurações obtidas por Klokkenburg *et al.* [25], que demonstrou que NF com um momento de dipolo magnético grande formam colunas com simetria hexagonal na presença de um campo-magnético no plano, confirmando a existência de estruturas previstas por simulação computacional de um sistema bidimensional de partículas dipolares [25]. Este trabalho acrescenta também que o espaçamento regular entre as colunas mostra que sua centralização e crescimento é resultante da competição entre a interação de curto-alcance, entre as cadeias, e a repulsão de longo-alcance entre os pólos extremos das colunas.

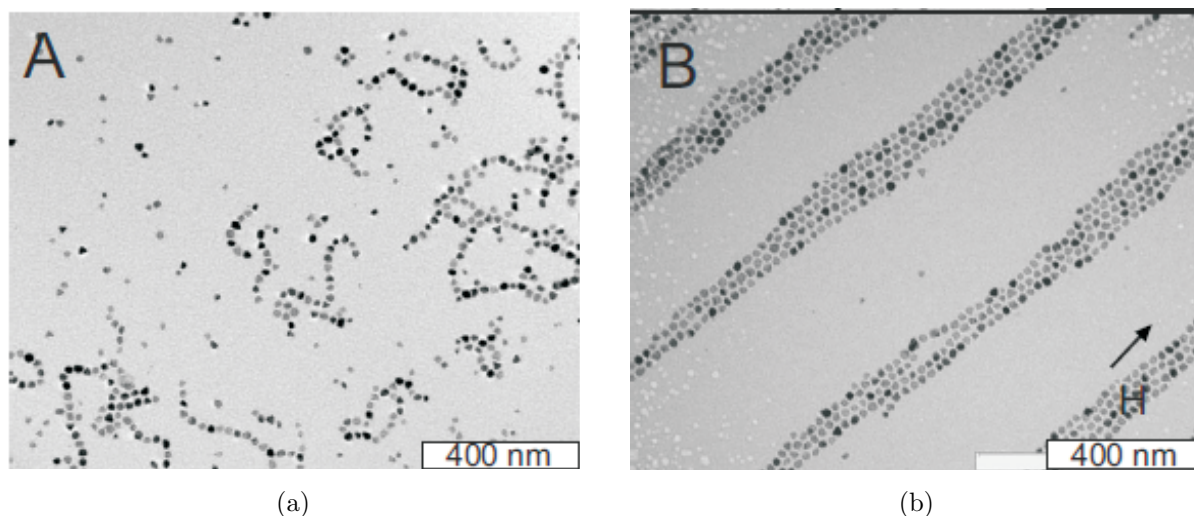


Figura 1: Imagem típica *in situ* crio-MTE (Microscopia de Transmissão eletrônica) de dispersão de  $Fe_3O_4$  em  $C_{10}H_{18}$  (a) Sem campo magnético (b) Com a aplicação de um campo magnético homogêneo de  $(0.2T)$ , a transição ocorre para a coluna igualmente espaçadas que exibe simetria hexagonal. Figura extraída de [25].

Confalonieri *et al.* [9] utilizaram nanoporos em uma lâmina de alumínio como um

---

<sup>1</sup>O aquecimento de um material ferromagnético o fará paramagnético em uma temperatura suficientemente alta. Esfriando-o e magnetizando-o, este pode se tornar ferromagnético novamente indicando o superparamagnetismo. A temperatura de transição para que isso aconteça é chamada de temperatura de bloqueio. Esta, por sua vez, depende da constante de anisotropia efetiva, do tamanho das partículas, do campo magnético aplicado e do tempo experimental de medida.

novo esquema de auto-organização de NF, que permite controlar a distância relativa entre aglomerados isolados, bem como a distância entre as nanopartículas individualmente. Na Figura 2 ilustra-se o processo eletroquímico de fabricação destes nanoporos.

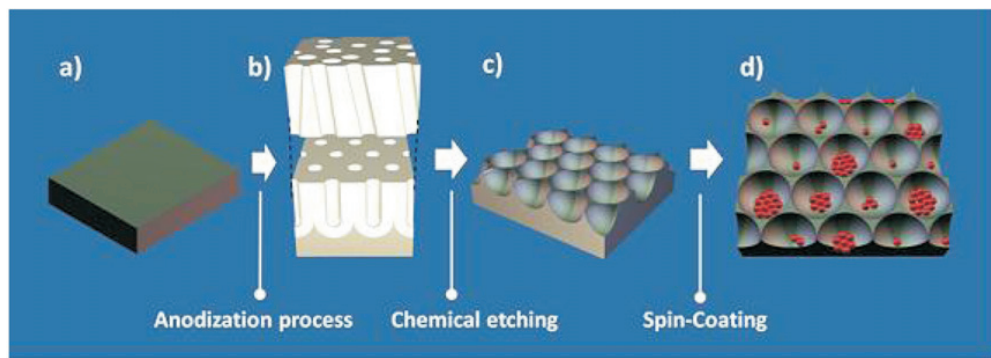


Figura 2: Ilustração esquemática dos diferentes estágios durante o procedimento de síntese do nanocomposto (a) Lâmina de alumínio eletropolido de alta pureza. (b) Membrana de nanoporos de alumínio. (c) Nano de alumínio altamente ordenada. (d) Nanocomposto formado por nanopartículas individuais ou seus aglomerados auto-organizados nos nanoporos. Figura extraída de [9]

Pode-se analisar no estudo de Confalonieri *et al.* que o procedimento anterior permitiu preparar vários nanoporos, obtendo, através da deposição de nanopartículas nestes, diversas padrões resultantes da auto-organização destas partículas. O processo de anodização permitiu variar o tamanho dos poros e a distância entre estes dessa estrutura, permitindo que aglomerados de partículas de diferentes tamanhos sejam formados. Na Figura 3 é ilustrado, através de Microscopia de Escaneamento Eletrônico (MEE), as configurações das NF dispostas nos poros.

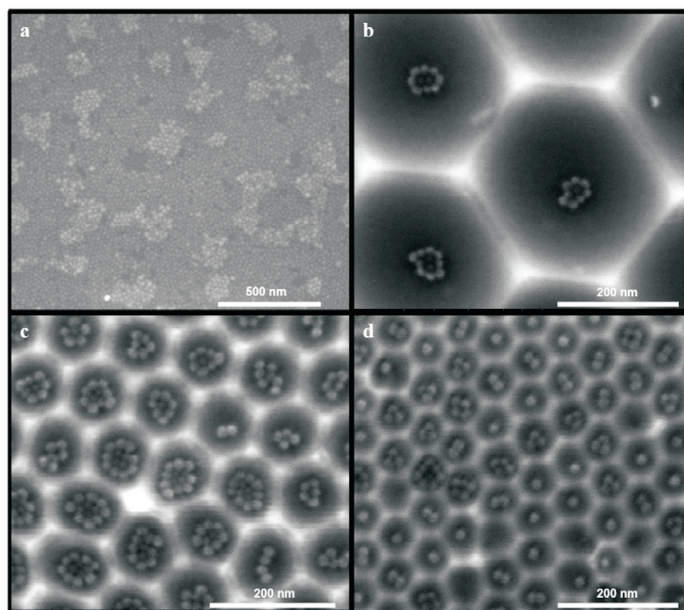


Figura 3: Imagens obtidas por MEE das NF nos substratos de Al (a) Substrato de Si preparado para efeito de comparação. (b) Amostra com nanoporos de  $280\text{ nm}$  de diâmetro.(c) Idem para  $105\text{ nm}$  de diâmetro.(d) Idem para  $72\text{ nm}$  de diâmetro. Figura extraída de [9]

Segundo Confalonieri *et al.*, se o número de partículas no interior dos nanoporos for menor do que 10, então as NF se arranjam em diferentes geometrias de empacotamento, algumas vezes em anéis fechados ou cadeias abertas. Para aglomerados compostos de mais de 10 NF, a configuração toma forma de um empacotamento hexagonalmente ordenado. Munarin *et al.* [34] analisaram a configuração de equilíbrio e outras propriedades como modos normais, de aglomerados finitos de NF, em um plano bidimensional com confinamento parabólico, através de simulação computacional utilizando do método de Monte Carlo tomando como parâmetros de dependência: o valor do momento de dipolo magnético e número de partículas. Algumas configurações são ilustradas na Figura 4.

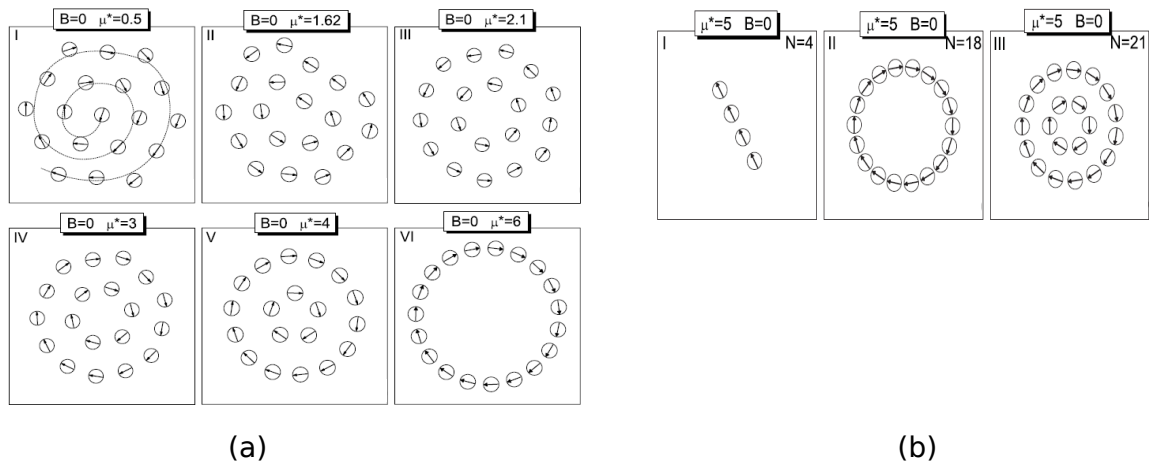


Figura 4: Algumas configurações de equilíbrio (a) Variando o momento de dipolo magnético ( $\mu^*$ ) para 19 partículas. (b) Variando o número de partículas para  $\mu^* = 5.0$  Figura extraída de [34]

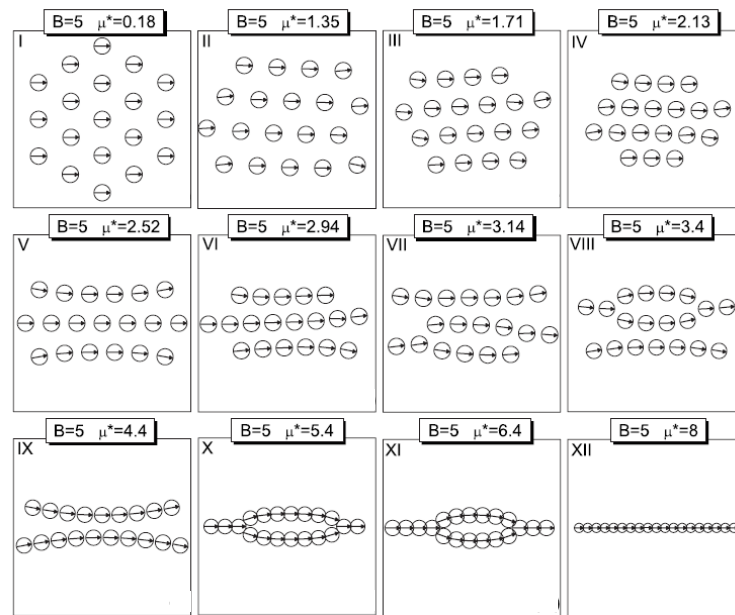


Figura 5: Configurações de equilíbrio para alguns valores de  $\mu^*$  submetidos a um campo  $B = 5.0$ . Figura extraída de [34]

Munarin *et al.*, [34] analisaram também a configuração das partículas sob a influência de um campo magnético externo ( $B$ ) paralelo ao plano de confinamento, Figura 5.

A interação dessas partículas magnéticas com um campo magnético externo permite seu uso em diversas aplicações. Uma perspectiva interessante seria a NM próximas de células cancerígenas. Através de campos magnéticos oscilantes seria possível mover as NM's aquecendo as células e danificando-as através do aumento de temperatura. O efeito da ablação térmica seria local, tornando mais eficiente o tratamento desta patologia, de



modo a diminuir os efeitos indesejáveis decorrente do tratamento usual [19]. Em uma outra aplicação, a manipulação de materiais controláveis no interior das células cancerígenas, conhecido como *Drug Delivery*, foi tema do trabalho de Yoon *et al.* [31]. Na Figura 6, podemos visualizar um diagrama esquemático do possível mecanismo de entrega do medicamento.

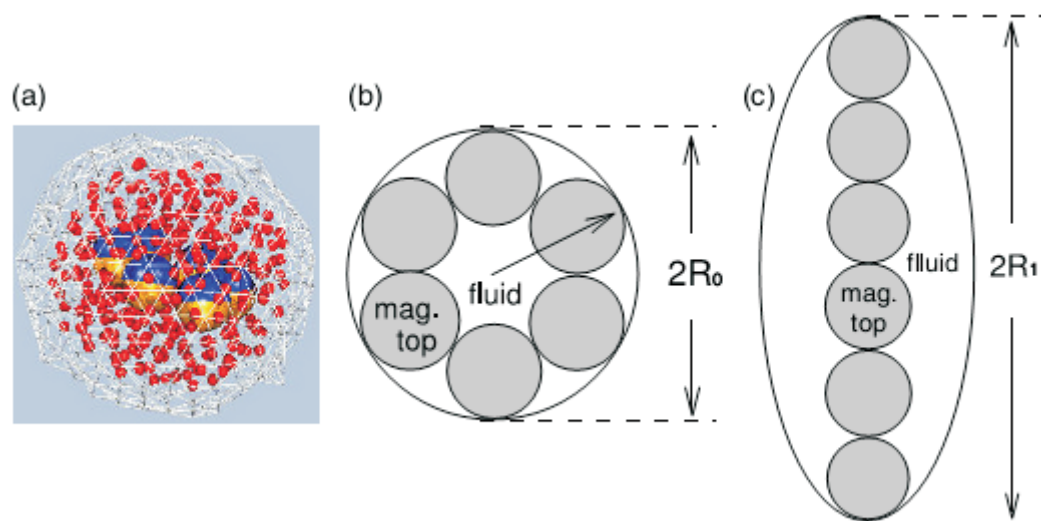


Figura 6: Diagrama esquemático do mecanismo magnético de entrega de medicação. (a) Estrutura típica de uma microcápsula, contendo seis “topos” magnéticos e “medicação”, com campo magnético nulo. A membrana envoltória, mostrada em branco, é representada por uma “malha” de 368 partículas. As 375 partículas de medicação são mostradas pelas partículas pequenas. Os topos magnéticos são representadas pelas esferas grandes, com o hemisfério mais escuro indica o pólo norte e o hemisfério mais claro indica o pólo sul destas. (b) Com campo magnético nulo, a estrutura de equilíbrio dos topos é um anel que fecha em uma membrana de raio  $R_0$ . (c) Quando submetido a um campo magnético forte, o anel se transforma numa cadeia, então deformando este num elipsóide com um eixo maior  $R_1$ . Para um invólucro de partículas com força de tensão finita, a cápsula se desfaz se  $R_1 \gg R_0$ . Figura extraída de [31]

As microcápsulas preenchidas com a droga podem ser controladas dentro do corpo a partir da aplicação de um campo magnético fraco e variável. Uma vez concentrada na área de interesse, uma transição estrutural de um anel, ilustrado na Figura 6(b), para uma cadeia, retratada na Figura 6(c), é desencadeada pela aplicação de um campo magnético externo. Na Figura 7 é ilustrado a evolução temporal da estrutura das microcápsulas quando submetidas a um campo magnético externo  $H$ .

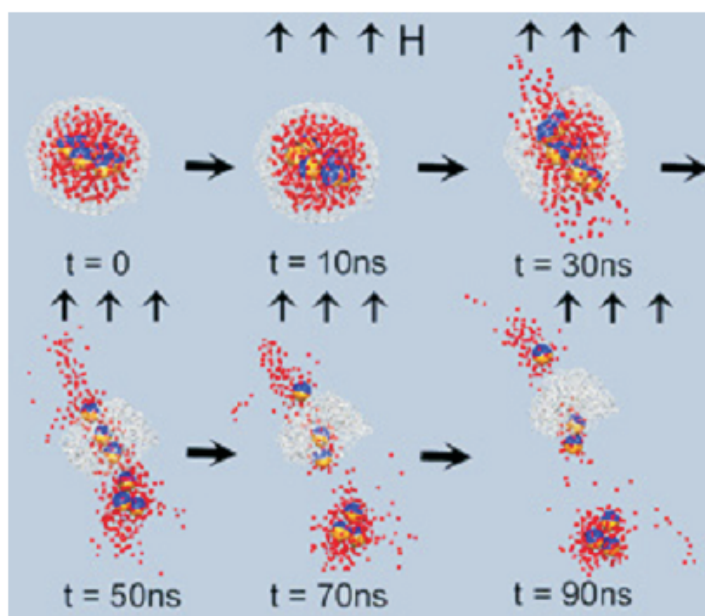


Figura 7: Evolução temporal das microcápsulas, após sua configuração inicial a  $T = 300 K$  sem a aplicação do campo magnético. Um campo magnético de  $H = 1500 Oe$  é ligado em  $t = 0$ . As cinco estruturas posteriores a  $t = 10, 30, 50, 70$  e  $90 ns$  mostram a resposta do sistema à aplicação do campo externo. Como na Figura 6(a), as esferas grandes representam as partículas magnéticas. O rearranjoamento estrutural induzido pelo campo magnético dos topos magnéticos rompe a membrana envoltória, representada pela malha branca, portanto causando a liberação da medicação ativa, representada pelas pequenas esferas escuras. O sentido do campo magnético  $H$  é indicado pelas setas verticais. Figura extraída de [31]

Yoon *et.al*[31], mostraram que até aproximadamente  $20 ns$  após a aplicação do campo magnético, a configuração se mantém como anel. Para minimizar sua energia, o aglomerado rotaciona sob seu eixo e se alinha com o campo magnético mantendo a membrana envoltória intacta. Após  $20 ns$  as partículas magnéticas passa a se auto-organizar como cadeia, desfazendo a membrana envoltória e liberando algumas das partículas de medicamento. A medicação é completamente liberada após  $90 ns$  após a aplicação do campo magnético, como consequência do completo colapso da membrana envoltória.

### 1.3.1 Nanobastões Magnéticos

Até o presente momento foi apresentado a importância, de maneira geral, das nanopartículas magnéticas destacando alguns trabalhos relacionados. Muitos esforços estão, atualmente, sendo devotados para síntese e caracterização de partículas magnéticas com forma anisotrópica como, por exemplo, nanobastões. Uma questão importante, neste tipo de sistema, é estabilizar as cadeias contra cisalhamento e, portanto, melhorar o efeito da viscosidade magnética observado em ferrofluidos simples (fluido constituído com nano-

partículas ferromagnéticas individuais).

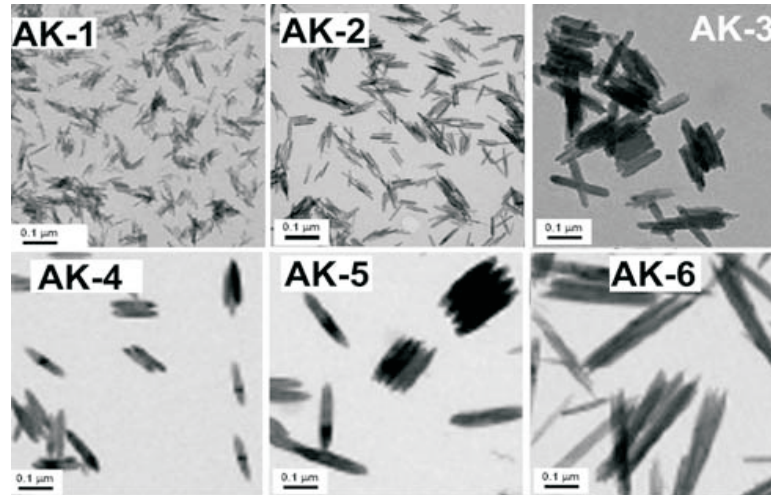


Figura 8: Micrografia de MTE de nanobastões (45 a 450 nm). Figura extraída de [8].

A forma anisotrópica permite, por definição, uma vasta variedade de estruturas e padrões de auto-organização. Comparado com as partículas magnéticas individuais, o comportamento coletivo dos nanobastões é muito menos compreendido [4]. Alvarez e Klapp [4], em um trabalho recente, analisaram o fenômeno de formação de estruturas de uma classe especial de nanobastões através de simulações computacionais, utilizando o método de Monte Carlo. O trabalho cita a possibilidade de simular tais tipo de sistemas através de duas abordagens, o de múltiplas partículas magnéticas (MPM) ou pelo modelo de dipolo singular, como ilustrado na Figura 9.

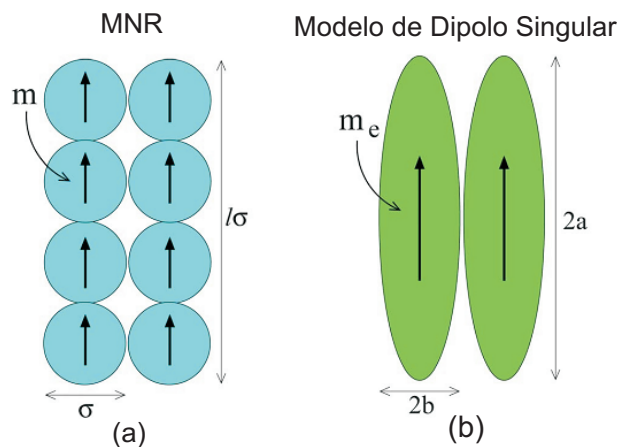


Figura 9: Duas possíveis abordagens para simulações computacionais de nanobastões (a) Dois nanobastões seguindo a abordagem de MPM, cada partícula possui um diâmetro  $\sigma$  e momento de dipolo  $m$ , cada bastão possui um tamanho  $l$ , múltiplo de  $\sigma$  (b) Idem de (a) para a abordagem de esferóides de dipolo singular de momento de dipolo  $m_e$ , raio menor  $b$  e raio maior  $a$ . Figura extraída de [4].

Segundo autores, a primeira abordagem ilustrada na Figura 9 (a), foi baseada em recentes experimentos de Birringer *et al.* [7], que usaram um processo de auto-organização para produzir bastões magnéticos compostos de esferas de óxido de ferro alinhadas como ilustrado na Figura 10.

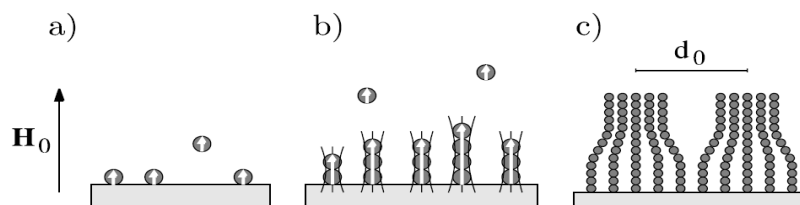


Figura 10: Representação esquemática da forma do modelo das amostras durante a deposição de nanopartículas de ferro na presença de campo magnético em um substrato não-magnético (a) Os momentos magnéticos das partículas (setas brancas) ficam alinhadas paralelamente ao campo magnético externo  $H_0$  durante a deposição. (b) Auto-organização de barras dipolares individuais com a aplicação de um campo magnético. (c) Um maior crescimento das hastes individuais resulta na formação de pacotes de hastes. Cada pacote tem um diâmetro típico de  $1 \mu\text{m}$  e constitui uma rede de algumas centenas de varas. A distância entre os centros dos pacotes vizinhos mais próximos é de cerca de  $5 \mu\text{m}$ . Figura extraída de [7].

A Figura 11 ilustra as configurações dos aglomerados de nanobastões magnéticos para alguns valores de momento de dipolo ( $m$ ) e comprimento ( $l$ ) obtidas por Alvarez e Klapp [4].

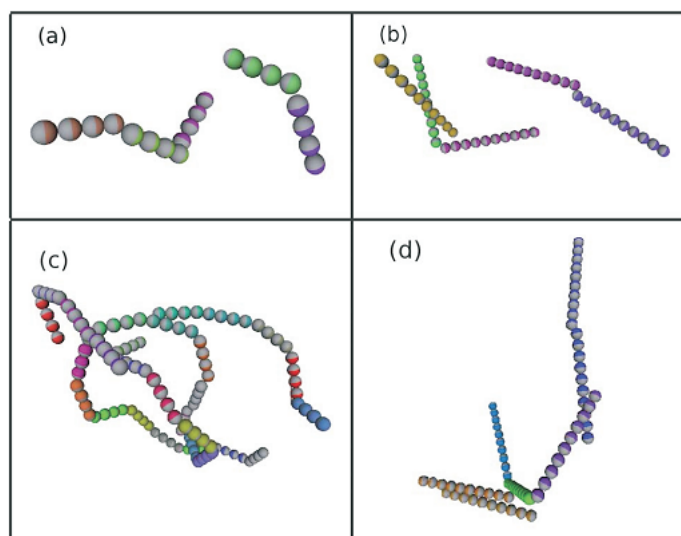


Figura 11: Exemplos de aglomerados não-percolante a uma fração volumétrica  $\eta = 0.0524$  (a)  $m = 1.5$  e  $l = 4$  (b)  $m = 1.5$  e  $l = 10$  (c)  $m = 2.4$  e  $l = 4$  (d)  $m = 2.4$  e  $l = 10$  Figura extraída de [4].

Nanopartículas de prata já são conhecidas por serem efetivos agentes antimicrobiais com baixa toxicidade [30]. Contudo as aplicações práticas das nanopartículas de prata são

dificultadas pela forte tendência de agregação e oxidação das mesmas devido às forças de van der Waals [45]. Diante dessa problemática, os nanobastões magnéticos podem ser utilizados para auxiliar esse processo antimicrobial, impedindo a agregação e oxidação dessas partículas. Zhang *et al.* [45] utilizaram nanobastões do tipo *Janus*<sup>2</sup> para aprimorar esse processo. Nesse trabalho, os nanobastões são compostos por uma “cabeça” ferromagnética ( $Fe_3O_4$ ) e uma “cauda” não-magnética, cujo tamanho é controlado, de sílica, ( $SiO_2$ ), como ilustrado na Figura 12. A vantagem das NM do tipo *Janus* é que cada partícula pode se combinar com componentes individuais sem comprometer suas propriedades magnéticas. Portanto, estas possuem um alto grau de interação com o campo magnético e uma facilidade de modificação de superfície [45].

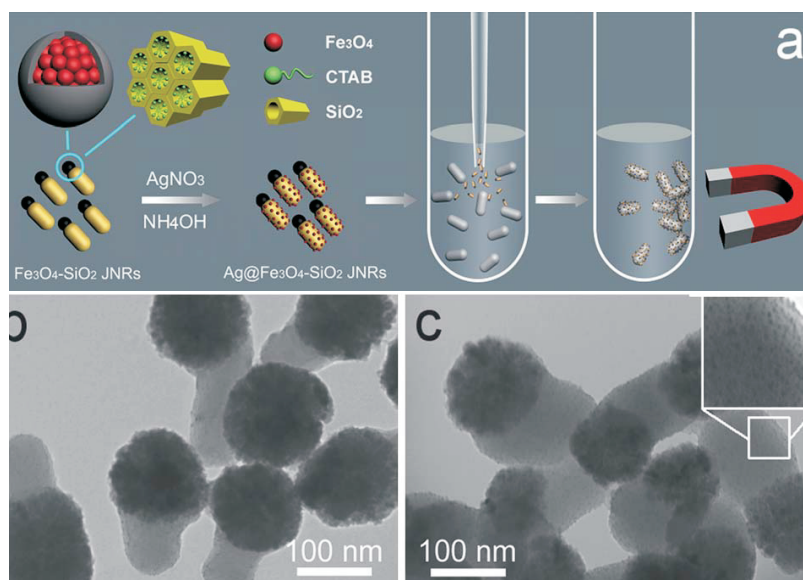


Figura 12: (a) Ilustração esquemática de um procedimento típico para a síntese *in situ* de  $AgNPs@Fe_3O_4 - SiO_2$  dos nanobastões *Janus* e seu processo de separação e esterilização. Imagens obtidas por MTE de nanobastões *Janus*  $AgNPs@Fe_3O_4 - SiO_2$  com diferentes tamanhos (b) 200 nm (c) 250 nm. Figura extraída de [45]

## 1.4 Estrutura da Dissertação

No capítulo 2 apresentaremos as metodologias numéricas nas quais esse trabalho foi baseado. Serão descritos de forma qualitativa algumas técnicas amplamente usadas em simulações computacionais para descrever teoricamente sistemas mesoscópicos. No capítulo 3 será abordado o primeiro sistema estudado nessa dissertação, que consiste de um sistema

<sup>2</sup>É comum na literatura científica denominar por *Janus* sistemas cujos componentes possuem propriedades de caráter ambíguo, por exemplo, as moléculas que formam as camadas lipídicas que possuem o caráter hidrofílico e hidrofóbico ao mesmo tempo. No caso em questão o caráter ambíguo está no fato de que os componentes possui uma “cabeça” magnética e uma “cauda” não-magnética.

---

binário de partículas magnéticas circulares confinadas, descrevendo o modelo teórico, metodologias usadas e resultados obtidos. No capítulo 4 será abordado o segundo sistema estudado, que consiste em um sistema infinito de hastes magnéticas. O capítulo 5 é reservado para as conclusões finais e perspectivas.

## 2 MÉTODOS NUMÉRICOS

A maioria das leis da natureza possui a indesejável característica de serem expressas por equações que dificilmente podemos resolver exatamente, exceto em condições bastante especiais. Contudo, valendo-se do uso de computadores, podemos resolver tais equações para qualquer precisão desejada, através do uso de métodos numéricos que vêm, ao longo dos anos, se aperfeiçoando e tornando mais eficientes. Grande parte da física da matéria condensada teórica, por exemplo, lida com propriedades de sistemas constituídos de muitos átomos e moléculas. Tais propriedades são inviáveis de serem estudadas analiticamente. Portanto, o uso de métodos numéricos aplicados em sistemas físicos nos possibilita prever o comportamento de um sistema antes do mesmo ser estudado experimentalmente. No presente capítulo será discutido os métodos computacionais que permitiram a realização deste trabalho. Apresentaremos uma breve, mas não vaga, descrição sobre dois métodos numéricos utilizados nessa dissertação: Método de Monte Carlo e Dinâmica Molecular.

### 2.1 Amostragem estatística

Muitas vezes ao realizarmos uma simulação computacional, desejamos informações do sistema a um nível macroscópico tais como: pressão, energia interna, calor específico, entre outros. Para isso, precisamos nos valer da *Física Estatística* para converter as informações de nível microscópico obtidas pela simulação, tais como posições e velocidades moleculares ou atômicas. Dependendo do sistema essas variáveis microscópicas são bastante numerosas e elas definem o *estado mecânico ou dinâmico* do sistema. Portanto tratar o sistema com um número reduzido de variáveis é, muitas vezes, bastante viável. Nesta premissa, podemos trabalhar diretamente com o *estado termodinâmico* do sistema, definido com um pequeno número de variáveis tais como número de partículas -  $N$ , temperatura -  $T$ , e pressão -  $P$ . Outras propriedades termodinâmicas (calor específico  $C_v$ , potencial químico  $\mu$ , densidade  $\rho$ ) podem também ser obtidas através do conhecimento das *equações de*

*estado*<sup>1</sup> e das equações fundamentais da termodinâmica.

As possíveis posições e os momentos de um sistema podem ser representados por um sistema de coordenadas em um espaço multidimensional, o espaço de fase [38, 36, 39]. Cada ponto neste espaço de fase representa um estado do sistema em um determinado instante de tempo representado pela valor de posição e momento.

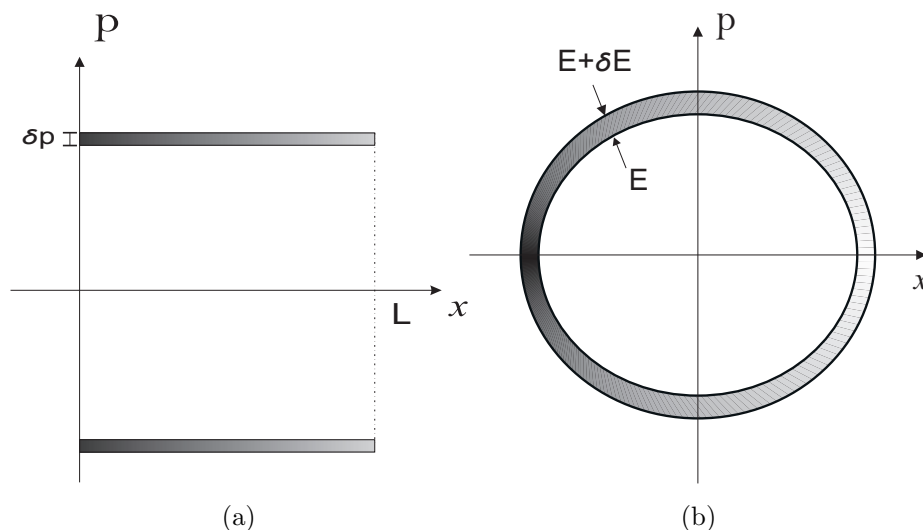


Figura 13: Exemplos de espaço de fase clássicos - (a) Espaço de fase para partícula livre para  $x$  de 0 a  $L$  e momento entre  $P$  e  $P + \delta P$  - (b) Espaço de fase para oscilador harmônico simples com energia entre  $E$  e  $E + \delta E$

Sendo  $\Gamma$  um ponto particular nesse espaço e  $\mathfrak{R}(\Gamma)$  uma determinada propriedade, é de se esperar que  $\mathfrak{R}(\Gamma)$  mude com a evolução do sistema [3]. É razoável assumir que uma propriedade macroscopicamente observável é dada por uma média temporal tomada sobre um longo intervalo tempo, de modo

$$\mathfrak{R}_{obs} = \langle \mathfrak{R}(\Gamma(t)) \rangle_{tempo} = \lim_{t_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} \mathfrak{R}(\Gamma(t)) dt \quad (2.1)$$

Nas simulações de Dinâmica Molecular (DM), as equações de movimento são resolvidas em um grande número finito de passos no tempo  $\tau_{obs}$ , de modo que o comprimento de cada passo é  $\delta t = t_{obs}/\tau_{obs}$ . O parâmetro  $\tau$  não tem nenhuma relação com a escala real de tempo, na verdade é simplesmente um índice do somatório sobre os passos de tempo. Portanto a equação 2.1 fica discretizada da forma

<sup>1</sup>Dá-se o nome de estado termodinâmico a situação física de um sistema descrita pelas variáveis de estado (pressão, número de partículas, temperatura, etc.) em um determinado instante de tempo e as equações de estado são as equações que governam os estados termodinâmicos possíveis



$$\mathfrak{R}_{obs} = \langle \mathfrak{R} \rangle_{tempo} = \frac{1}{\tau_{obs}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{obs}} \mathfrak{R}(\Gamma(\tau)) \quad (2.2)$$

O cálculo das médias temporais utilizando MD não é a abordagem para as propriedades termodinâmicas implícitas na Mecânica Estatística [3]. Devido a complexidade da evolução temporal de  $\mathfrak{R}(\Gamma(t))$ , Gibbs sugeriu trocar a média temporal pela média no *ensemble*<sup>2</sup>. Podemos considerar o *ensemble* como uma coleção de pontos  $\Gamma$  no espaço de fase. A média no *ensemble* consiste em analisar os estados de todos os microsistemas constituintes (todos os pontos  $\Gamma$ ), em um mesmo instante de tempo, e fazer uma média sobre todos esse estados. Tomando isso, é fundamental o conhecimento da distribuição dos pontos  $\Gamma$  no espaço de fase. Acerca da sua evolução temporal, o *Teorema de Liouville* [3] assegura que a função distribuição do espaço de fase é constante no tempo. Como consequência, se houver uma trajetória no espaço de fase que passa por todos os pontos deste, de modo que  $\rho_{ens} \neq 0$ , então cada sistema irá eventualmente visitar todos os estados. Tal sistema é dito *ergódico*. Isso garante a possibilidade de substituir a média temporal pela média nos ensembles

$$\mathfrak{R}_{obs} = \langle \mathfrak{R} \rangle_{ensemble} = \sum_{\Gamma} \mathfrak{R}(\Gamma) \rho_{ens}(\Gamma) \quad (2.3)$$

À luz dessa hipótese, chamada de hipótese ergódica, as médias das propriedades realizadas por uma simulação de dinâmica molecular se baseia nas médias no *ensemble*, para isso se torna necessário o conhecimento da natureza do *ensemble*. Neste trabalho o sistema mantém a densidade constante (número de partículas e volume constantes). Graças ao contato com um reservatório térmico, a temperatura também é mantida constante, caracterizando o *ensemble* canônico.

## 2.2 Dinâmica Molecular

A simulação de Dinâmica Molecular (DM) é uma técnica para calcular propriedades estáticas e dinâmicas de um sistema clássico de muitas partículas. Portanto, é um método determinístico de simular o sistema físico. Tal resolução se baseia em resolver as equações de movimento de todas as partículas, tendo como consequência a necessidade do conhecimento das posições e velocidades de todas as partículas ao longo de todos os

---

<sup>2</sup>*ensemble* consiste em um conjunto composto por um grande número de microsistemas similarmente preparados[38, 36, 39]

passos de simulação. A abordagem de medida em DM é muito semelhante ao experimento real. Primeiramente prepara-se a amostra contendo um certo número  $N$  de partículas, então resolvemos as equações de Newton para o movimento, a resolução destas equações informará como o sistema evolui no tempo, quando o sistema se encontra em equilíbrio é realizado as medidas de interesse. É possível medir diversas propriedades macroscópicas como pressão, temperatura, energia total, coeficiente de expansão térmica, calores específicos à volume constante e à pressão constante, entre outras. Como mencionado na seção anterior, os cálculos referentes as medidas em dinâmica molecular são realizadas baseando-se na hipótese ergódica, para tanto, é necessário caracterizar o *ensemble* estatístico do qual o sistema se insere, uma vez que tais cálculos dependem da natureza do *ensemble*. As equações de movimento podem ser escritas de diversas maneiras, talvez uma das formas mais fundamentais seja a formulação Lagrangeana [16, 28]:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0 \quad (2.4)$$

Sendo  $q$  e  $\dot{q}$  as coordenadas e velocidades generalizadas das partículas respectivamente, a função Lagrangeana  $L(q, \dot{q})$ , é definida como

$$L = K - V \quad (2.5)$$

onde  $K$  e  $V$  são as energias cinética e potencial respectivamente. A Hamiltoniana é definida através da transformação de Legendre:

$$H(p, q) = \sum_k \dot{q}_k p_k - L(q, \dot{q}) \quad (2.6)$$

onde  $p_k$  é o momento generalizado definido como:

$$p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \quad (2.7)$$

Uma condição suficiente para que a hamiltoniana represente a energia total do sistema é que  $T$  seja uma função puramente quadrática das velocidades e  $V$  independa das velocidades. Para sistemas de partículas que sejam descritos através do Hamiltoniano do sistema e que este seja a energia total deste, podemos escrever:

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \frac{p_i^2}{m_i} + \sum_{i < j} V(r_{ij}) \quad (2.8)$$

onde  $r_{ij}$  é a distância entre as partículas  $i$  e  $j$ ,  $p_i$  e  $m_i$  são os momento linear e a massa. Em uma simulação de dinâmica molecular precisamos contabilizar as forças em que são submetidas cada partícula, para isso, levando em conta o segundo termo da Hamiltoniana, sabemos que a força resultante é dada por

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}V \quad (2.9)$$

Em termos de simulação, a força resultante na partícula  $i$  é calculada em termos de suas componentes,

$$F_{x_i} = -\frac{x}{r_{ij}} \left( \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r} \right) \quad F_{y_i} = -\frac{y}{r_{ij}} \left( \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r} \right) \quad F_{z_i} = -\frac{z}{r_{ij}} \left( \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r} \right) \quad (2.10)$$

Então a equação de movimento de cada partícula  $i$  é dada pela 2º lei de Newton:

$$m_i \left( \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \right) = \vec{F}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \vec{f}_{ij} \quad (2.11)$$

onde  $f_{ij}$  é a força que a partícula  $j$  exerce  $i$ , de modo que o somatório é dado sobre as  $N$  partículas excluindo a própria partícula  $i$  cuja aceleração é dado por  $(f(t)/m)$ . Computado as forças de todas as partículas, pode-se integrar as equações de movimento através da 2º lei de Newton. Para isso, precisamos utilizar métodos numéricos de integrações para obter as posições das partículas.

### 2.2.1 O Algoritmo de Verlet

Provavelmente o método de integração mais utilizado para integrar as equações de movimento é chamado de algoritmo de Verlet [14]. Este método apresenta uma solução direta da Eq. (2.11), o método é baseado nas posições  $\vec{r}(t)$ , acelerações  $\vec{a}(t)$  e as posições de um passo anterior  $\vec{r}(t - \delta t)$ . Para derivá-la, começamos com a expansão de *Taylor* das coordenadas das partículas em relação ao tempo

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{r} + O(\Delta t^4) \quad (2.12)$$

Similarmente,

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{r} + O(\Delta t^4) \quad (2.13)$$

Somando as Eq.(2.12) e Eq.(2.13), temos:

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (2.14)$$

ou, finalmente

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 - r(t - \Delta t) \quad (2.15)$$

Comparando as Eq. (2.14) e Eq.(2.15), pode-se ver que as posições estimadas contém um erro de ordem de  $\Delta t^4$ , onde o  $\Delta t$  é o passo de tempo de simulação do método de Dinâmica Molecular. Observa-se que a velocidade não é utilizada para atualizar as posições. Contudo é possível obter a expressão da velocidade através da expressão da trajetória:

$$r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t) = 2v(t)\Delta t + O(\Delta t^3) \quad (2.16)$$

ou

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

Portanto o erro das velocidades estimadas baseadas na Eq. (2.17) é da ordem de  $\Delta t^2$ .

Existem diversos outros métodos de integração como por exemplo: *Algoritmo de Euler* [14], *Velocity Verlet* [3, 14], *LeapFrog* e *Algoritmo de Beeman* [14], *Predictor Corrector* [37, 3]. Cada um, apresentam suas características peculiares referentes à precisão, tempo de simulação, e adequação ao problema. O algoritmo de *Velocity Verlet*, por exemplo, possui a mesma precisão do *Algoritmo de Verlet*, as posições são calculadas em função das velocidades, assemelhando-se muito a expansão de *Taylor*, ou seja,

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 \quad (2.18)$$

e as velocidades são computadas como

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{f(t + \Delta t) + f(t)}{2m}\Delta t \quad (2.19)$$

A vantagem deste algoritmo é a possibilidade de ajustar as velocidades das partículas de acordo com a temperatura nominal  $T_0$  do reservatório térmico, caso o sistema se ca-

racterize como *ensemble* canônico. As velocidades ajustadas ficam:

$$v(t + \Delta t) = v(t) \sqrt{\frac{T_0}{T(t)}} + \frac{f(t + \Delta t) + f(t)}{2m} \Delta t \quad (2.20)$$

Onde  $T(t)$  é a temperatura no instante (ou passo)  $t$ , esta propriedade é calculada com base no teorema da equipartição da energia, onde cada grau de liberdade do sistema contribui com  $k_B T/2$  para a energia total, onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann  $k_B = 1,3806503 \times 10^{-23}$  J/K. De modo que a temperatura instantânea é dado por

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_{\alpha,i}^2(t)}{N k_B} \quad (2.21)$$

onde  $v_{\alpha,i}$  é a componente  $\alpha$  da velocidade da  $i$ -ésima partícula de um sistema com  $N$  partículas.

### 2.2.2 Condições Periódicas de Contorno

Para realizar a simulação de DM, é necessário definir o tamanho da caixa de simulação<sup>3</sup>, de modo que o número de partículas seja determinado através da densidade do sistema. Todavia, um programa de DM trata de sistemas cujo número de partículas é muito menor do que as partículas que compõem uma amostra real macroscópica, por mais moderno que o computador seja, impondo assim, um limite quanto ao tamanho do sistema. A maneira como se aborda os limites da caixa de simulação, que limitam o sistema, influenciam diretamente nos resultados obtidos na simulação, para simular um sistema de modo a se aproximar o máximo o possível de um sistema real macroscópico, é necessário utilizar técnicas numéricas para diminuir os efeitos do tratamento de utilizar uma amostra com poucas partículas. Uma técnica muito utilizada é o uso das *condições periódicas de contorno*, onde a amostra tratada simula um pequeno pedaço no interior de uma porção maior do mesmo material. O procedimento consiste em considerar como continuação cada extremidade da amostra a extremidade oposta. Ou seja, se uma partícula, em um passo de integração, sai a uma distância  $\Delta x$  da extremidade direita da caixa de simulação, por exemplo, esta é recolocada a uma distância  $\Delta x$  à direita da extremidade esquerda da mesma, mantendo as posições das demais partículas. O mesmo vale para as interações. Logo as partículas que se encontram na caixa de células mais à direita interagem com aquelas encontram na caixa da extrema esquerda como se a última caixa estivesse imediatamente à esquerda daquela ou, equivalentemente, como se a última caixa,

<sup>3</sup>Termo referente à região de onde todas as partículas do sistema se encontram.

à direita estivesse imediatamente à esquerda da primeira [40]. Essa idéia é estendida para as outras dimensões.

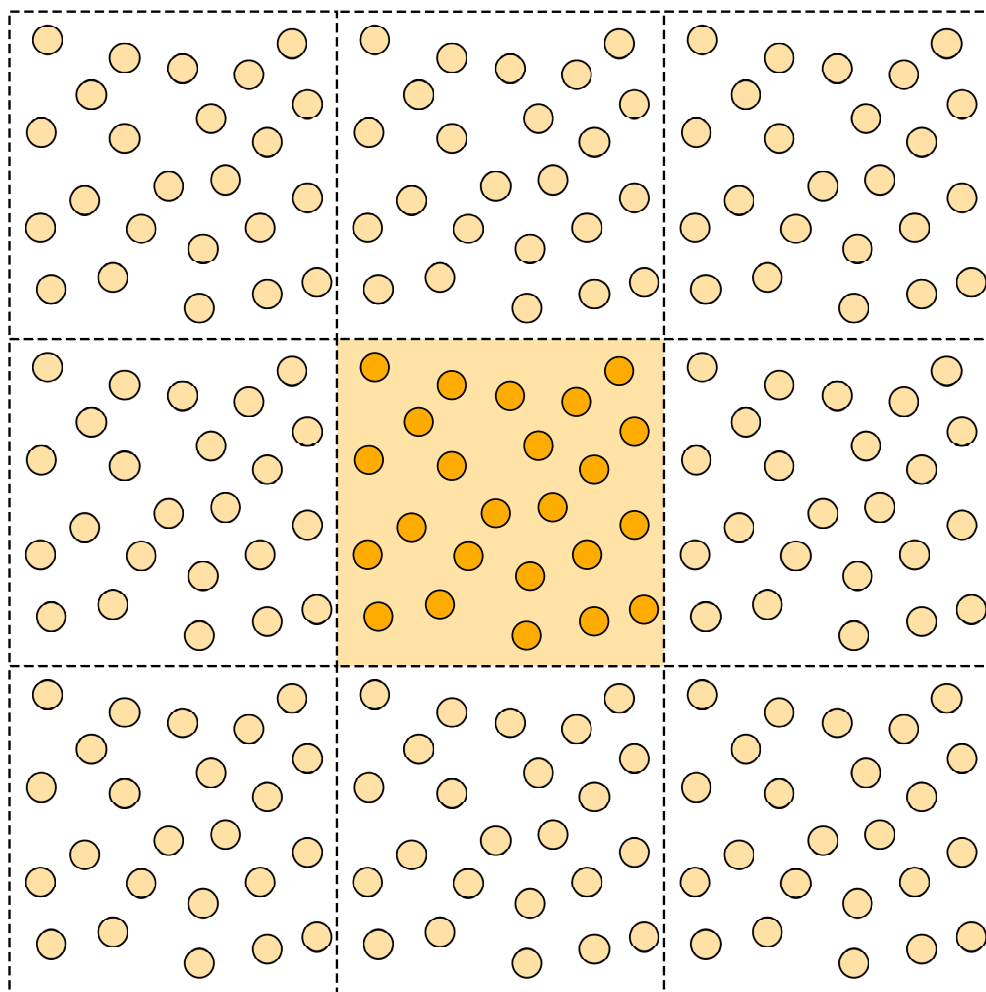


Figura 14: Ilustração de um sistema bidimensional submetido às condições periódicas de contorno. Figura extraída de [37]

A Figura 14 ilustra o esquema de um sistema bidimensional submetido às condições periódicas de contorno. Consideram-se várias caixas de comprimento  $L$ , idênticas à principal, periodicamente distribuídas ao redor desta. Se uma partícula está localizada em  $r_i$  em relação ao centro da caixa principal, então o sistema também reconhecerá um conjunto de *partículas imagens* com posições dadas por  $r_i + nL$ , onde  $n \in \mathbb{Z}$ , assim a energia potencial será dada por

$$U(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i < j} u(r_{ij}) + \sum_n \sum_{i < j} u(|r_{ij} + nL|) \quad (2.22)$$

A expressão acima apresenta um problema quando o sistema apresenta interação de longo

alcance<sup>4</sup>, como interação coulombiana por exemplo, pois a Eq. (2.22) diverge. Em termos de simulação, para esse tipo de sistema, é necessário o uso de uma técnica para truncar a energia do sistema. Dentre diversos métodos a *Soma de Ewald* [10, 23] é o mais utilizado. Para sistemas com interação de curto alcance, só precisamos nos preocupar em limitar as interações das partículas que estejam dentro de uma região cujo raio é chamado de *raio de corte*. De um modo geral, o raio de corte seria a distância a qual a energia de interação é muito pequena, de modo que podemos desprezar as interações de partículas cuja distância seja maior que esse raio de corte. Para que o conceito de raio de corte funcione adequadamente, define-se o tamanho da caixa como sendo o dobro do raio de corte. Assim, a distância entre uma partícula e sua imagem não será menor que a metade do tamanho da caixa.

### 2.2.3 Algoritmo de Dinâmica Molecular

O programa de dinâmica molecular segue uma idéia bastante simples. Conforme podemos verificar no diagrama da Figura 15

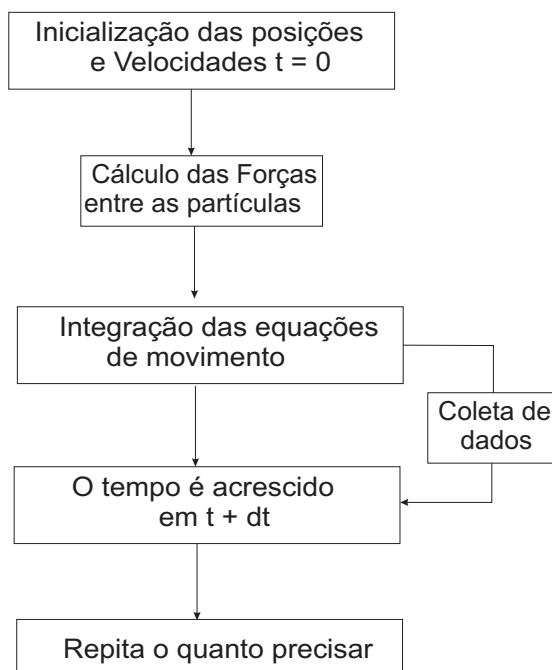


Figura 15: Diagrama esquemático do algoritmo de Dinâmica Molecular

Caso a coleta de dados seja feita de modo a calcular propriedades relevantes, essa fase

<sup>4</sup>Diz-se interação de longo alcance quando o potencial de interação possui o comportamento assintótico do tipo  $r^{-\nu}$ , onde  $\nu$  é maior que a dimensão do sistema.[3]

deve ser realizada após a energia total estiver constante, o que acontece desde o início do programa, porém ao ajustarmos a temperatura de acordo com a desejada, estamos acrescentando energia ao sistema, de modo que precisamos deixar o sistema evoluir até que haja o equilíbrio térmico do sistema. A coleta de dados deve acontecer para diversos passos de  $t$ , de modo que as médias realizadas destas propriedades possuam uma boa estatística de acordo com a hipótese ergódica 2.3.

## 2.3 Monte Carlo

O método de Monte Carlo (MC) foi desenvolvido por von Neumann, Ulam e Metropolis no final da Segunda Guerra Mundial, para estudar a difusão de nêutrons em materiais físséis [35]. O nome “Monte Carlo” foi escolhido por ser um método probabilístico (estocástico), fazendo uma analogia ao mundialmente famoso Cassino de Monte Carlo em Mônaco. Em uma simulação de MC a evolução temporal de um modelo não segue necessariamente a uma forma determinista (por exemplo baseado nas equações de movimento) mas sim de uma forma estocástica, de modo a depender de um conjunto de números aleatórios que são gerados ao longo da simulação. Por causa disso, para diferentes números aleatórios, a simulação trará resultados distintos, mas dentro de um erro estatístico, se comparado com os resultados dos números aleatórios anteriores. Sendo  $Q$  um observável que é função das coordenadas e dos momentos das partículas de um dado sistema físico, a média deste observável em um dado *ensemble*, cujo volume do espaço de fase é  $\Omega$  será,

$$\langle Q \rangle = \frac{\int_{\Omega} P(p_n, q_n) Q(p_n, q_n) dp_n dq_n}{\int_{\Omega} P(p_n, q_n) dp_n dq_n} \quad (2.23)$$

onde  $q_n$  são as coordenadas de posição  $p_n$  as de momento das  $n$  partículas e  $P(p_n, q_n)$  é a densidade de probabilidade do *ensemble* considerado.

A Eq.(2.23) possui integrais de múltiplas dimensões, cujo processo de resolução pode ser demasiadamente laboriosa. Para isso, existem métodos aproximativos, como o *steepest-descent* [43]. Utilizando a hipótese ergódica, o método de MC calcula a média do observável através de somatórios de todos os estados do espaço de fase, sem qualquer aproximação exceto a de considerar o espaço de fase discreto [33, 12]. A integração sobre os momentos pode ser resolvida analiticamente através da energia cinética, que é uma função quadrática dos momentos, de modo que as médias de funções que dependem somente dos momentos podem ser obtidas mais facilmente. A única dificuldade portanto, é realizar a integração sobre as coordenadas de posições. Para o espaço de fase discreto a Eq. (2.23)



fica:

$$\langle Q \rangle = \frac{\sum_{\mu} P_{\mu} Q_{\mu}}{\sum_{\mu} P_{\mu}} \quad (2.24)$$

onde  $P_{\mu}$  é a probabilidade do sistema se encontrar no estado  $Q_{\mu}$ .

Em 1902 Gibbs mostrou que para um sistema em equilíbrio térmico com um reservatório à temperatura  $T$ , a probabilidade de ocupação de equilíbrio é:

$$P_{\mu} = \frac{1}{Z} e^{-E_{\mu}/k_B T} \quad (2.25)$$

onde  $Z$  é conhecida como função de partição e  $E_{\mu}$  é a energia total do estado  $\mu$ . Para o espaço de fase discreto é dada por:

$$Z = \sum_{\mu} e^{-E_{\mu}/k_B T} \quad (2.26)$$

ou simplesmente

$$Z = \sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}} \quad \text{para} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.27)$$

De modo que para esse sistema a Eq. (2.24) fica:

$$\langle Q \rangle = \frac{\sum_{\mu} Q_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}}{\sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}} \quad (2.28)$$

### 2.3.1 Amostragem por importância

A maioria dos sistemas possuem um grande número de estados  $\mu$ , de modo que a expressão (2.28) é tratável somente em sistemas extremamente pequenos. O melhor que se pode fazer é realizar uma média sobre alguns subconjuntos de estados do sistema, sacrificando muito a precisão da medida. A simulação de MC funciona escolhendo um conjunto de estados aleatoriamente através de uma distribuição de probabilidade  $p_{\mu}$ . Portanto a estimativa do valor de  $Q$  é dado

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{\mu_i} p_{\mu_i}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_i}}}{\sum_{j=1}^M p_{\mu_j}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_j}}} \quad (2.29)$$

Quanto maior o valor de  $M$  mais precisa é a medida, de modo que se  $M \rightarrow \infty$  então  $Q_M = \langle Q \rangle$ . O problema é escolher uma distribuição de probabilidade  $p_{\mu_i}$  ideal para cada sistema. Uma escolha simples é adotar como todos estados equi-prováveis, ou seja

$p_{\mu_i} = 1$  de modo que a Eq. (2.29):

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{\mu_i} e^{-\beta E_{\mu_i}}}{\sum_{j=1}^M e^{-\beta E_{\mu_j}}} \quad (2.30)$$

A amostragem por importância consiste em tomar um pequeno, porém representativo, subconjunto de estados do sistema e tomar a média sobre esse subconjunto [35]. Como mencionado anteriormente, a distribuição de ocupação de um sistema em equilíbrio térmico obedece à distribuição de Boltzmann. Por esta razão, normalmente se toma subconjuntos de estados do sistema que sejam proporcionais a essa distribuição. Ou seja, ao invés de tomar todos os estados como equiprováveis, tomamos um estado  $\mu$  com probabilidade de  $p_\mu = Z^{-1} e^{-\beta E_\mu}$ . Portanto a Eq. (2.29) fica:

$$Q_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M Q_{\mu_i} \quad (2.31)$$

A definição da Eq. (2.31) funciona muito melhor do que a Eq. (2.30), principalmente se o sistema gasta a maioria do tempo nestes pequenos número de estados [35]. Resta saber como, exatamente, tomamos esse pequeno número de estados.

### 2.3.2 Processo de Markov

Gerar um conjunto aleatório de estados apropriados de acordo com a distribuição de Boltzmann não é um processo trivial. De início, não se pode simplesmente escolher estados aleatórios de acordo com essa distribuição, pois isso não seria mais eficiente do que realizar a amostragem aleatória original, porque acabaria rejeitando todos os estados, já que a probabilidade de escolha desses estados seria exponencialmente pequena. Para isso o método de MC obedece ao processo de *Markov* para gerar um conjunto de estados adequados de acordo com a distribuição de Boltzmann. Basicamente o processo de Markov é um mecanismo que, dado um sistema em um estado  $\mu$ , é gerado um novo estado  $\varrho$  deste sistema obedecendo a uma probabilidade de transição  $P(\mu \rightarrow \varrho)$ . Essa probabilidade de transição deve obedecer três condições: (1) não pode depender do tempo, (2) deve depender apenas das propriedades dos estados  $\mu$  e  $\varrho$  e (3) todas as probabilidades de transição devem obedecer a relação

$$\sum_{\varrho} P(\mu \rightarrow \varrho) = 1 \quad (2.32)$$

já que o processo de Markov deve gerar algum estado  $\varrho$  de um estado  $\mu$ . Em MC usamos o processo de Markov repetidas vezes para gerar uma *Cadeia de Markov* de estados  $\mu \rightarrow \varrho$ ,  $\varrho \rightarrow \nu$  e assim por diante. O processo de Markov gerado por um tempo suficientemente grande começando de qualquer estado de sistema irá eventualmente produzir uma sucessão de estados cujas probabilidades de escolhas obedeçam a distribuição de Boltzmann, esse procedimento é assegurado pela hipótese ergódica, ou seja, existirá pelo menos um “caminho” de probabilidade de transição não-nula entre dois quaisquer estados, pois pela distribuição de Boltzmann qualquer estado  $\varrho$  possui probabilidade  $p_\varrho$  não nula.

### 2.3.3 Algoritmo de Metrópolis

O algoritmo mais utilizado em simulações de MC foi primeiramente introduzido por Nicholas Metropolis e seus colaboradores [32]. Esse método é essencialmente baseado nas propriedades da distribuição estacionária das cadeias de Markov mencionadas na seção anterior. A condição que assegura que a distribuição de Boltzmann é a distribuição correspondente do sistema após ter alcançado o equilíbrio térmico, é chamado de *Condição do balanço detalhado* [35, 27] dado por

$$p_\mu P(\mu \rightarrow \nu) = p_\nu P(\nu \rightarrow \mu) \quad (2.33)$$

para  $p_\mu$  sendo a distribuição de Boltzmann temos

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p_\nu}{p_\mu} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} \quad (2.34)$$

Logo, pela Eq. (2.34), pode-se ver que a probabilidade de transição depende apenas da diferença de energia  $\Delta E$  entre os estados  $\nu$  e  $\mu$ .

Portanto a probabilidade de escolha de um determinado estado  $\nu$  Metrópolis é dada por:

$$P(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta \Delta E_{\nu,\mu}} & \text{se } \Delta E_{\nu,\mu} > 0 \\ 1 & \text{se } \Delta E_{\nu,\mu} \leq 0 \end{cases} \quad (2.35)$$

Apesar da dinâmica discutida anteriormente conduzir o sistema para um estado de equilíbrio, a velocidade de convergência para o equilíbrio depende da escolha da probabilidade de transição  $P$ . Na prática, usa-se o método da “tentativa e erro” para identificar o tempo de simulação de Monte-Carlo necessário para o sistema encontrar o estado de equilíbrio[12].

De maneira geral, o algoritmo de Metrópolis pode ser esquematizado da forma a seguir

1. Seleciona-se uma configuração inicial  $x_0$
2. Calcula-se a energia  $E_0$  da configuração  $x_0$
3. Varia-se a configuração em  $x = x + \Delta x$  aleatoriamente
4. Calcula-se a energia  $E$  da nova configuração
  - (a) Se  $\Delta E = E - E_0 \leq 0$  aceita o estado  $x$
  - (b) Se  $\Delta E = E - E_0 > 0$  :
    - i. Gera-se um número aleatório  $u$  entre 0 e 1
    - ii. Aceita-se se  $u \leq e^{-\Delta E/T^*}$
5. Se o estado  $x$  for rejeitado, retorna-se ao estado  $x_0 = x - \Delta x$
6. Retorna-se ao passo 3

Onde  $T^* = k_B T$ .

No próximo capítulo será introduzido os modelos teóricos e os resultados obtidos dos sistemas estudados neste trabalho. O primeiro é caracterizado por um sistema finito de partículas magnéticas cuja simulação foi direcionada pelo método de Monte Carlo. O segundo consiste de um sistema infinito de barras magnéticas cuja simulação foi realizada através de Dinâmica Molecular.

## 3 SISTEMA FINITO BINÁRIO

### 3.1 Introdução

Sistemas de partículas magnéticas são compostos por várias partículas de características diferentes, como por exemplo o valor do momento de dipolo magnético líquido de cada uma delas. Portanto estudar um sistema que consiste de dois tipos de partículas diferentes é um importante passo para estudar esses sistemas. Esse tipo de estudo é mais realístico visto que a diferença entre os momentos magnéticos é uma consequência dos diferentes tamanhos de partículas que compõem um sistema experimental [21]. Podemos estender essa análise para o caso de um sistema de partículas magnéticas com a presença de impurezas. Um sistema bidimensional binário de partículas magnéticas confinadas será estudado em função da razão entre seus momentos magnéticos e da influência do campo magnético no comportamento de cada tipo de partícula. Esse sistema consiste de dois grupos finitos de partículas magnéticas cujos momentos de dipolo magnético são distintos entre si. Utilizando o método de simulação Monte Carlo foram obtidas as configurações de mínima energia para baixa temperatura ( $T = 0$ ). Basicamente variamos o valor do momento de dipolo magnético de um dos grupos  $\mu^*_v$ , representado por partículas de cor vermelho, enquanto o valor do momento de dipolo magnético do outro grupo (partículas representados pela cor preta) é fixado em  $|\vec{\mu}_f| = 1$ . Como já mencionado, definiremos o parâmetro  $\alpha = \frac{\mu^*_v}{\mu^*_f}$  a fim de facilitar nossa análise. O sistema é vinculado ao plano que possui um potencial externo de confinamento circular.

### 3.2 Modelo Teórico

Composto por  $N$  partículas ferromagnéticas interagindo entre si através de um potencial dipolar e submetidas a um potencial de confinamento circular, o sistema contém  $N = N_f + N_v$  partículas, onde  $N_f$  é o número de de partículas com momento  $\vec{\mu}_f$ , que denominaremos de fixas, e  $N_v$  é o número de partículas com momento  $\vec{\mu}_v$ , que denomina-

remos de variáveis. A configuração de equilíbrio das partículas também é analisada sob efeito de um campo magnético uniforme aplicado na direção  $\vec{B} = (B, 0, 0)$ . O sistema é ilustrado na Figura 16, onde o vetor  $\vec{r}_i$  indica a posição do dipolo da partícula  $i$  em relação ao centro de confinamento circular.

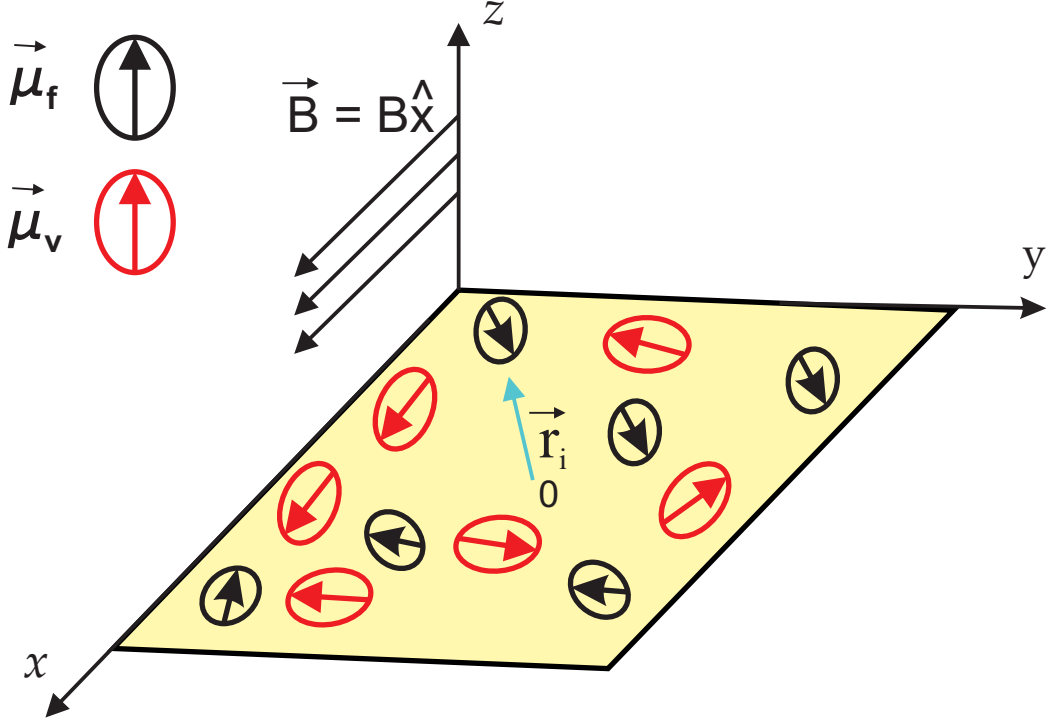


Figura 16: Sistema 2D de partículas ferromagnéticas confinadas

A energia de interação desse sistema é dado pela relação a seguir:

$$H_b = \sum_i^N \left( \frac{m_i \omega_0^2 r_i^2}{2} - \vec{\mu}_i \cdot \vec{B} \right) + \sum_{i \neq j}^N \left[ 4\epsilon \left( \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^{12} + \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] \quad (3.1)$$

onde  $r_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$ . O primeiro termo do primeiro somatório,  $m_i \omega_0^2 r_i^2 / 2$ , é o termo devido ao confinamento circular e o termo  $4\epsilon \left( (\sigma_i + \sigma_j) / 2r_{ij} \right)^{12}$  é o termo repulsivo da equação de Lennard-Jones para partículas de diferentes tamanhos [17, 24, 29].

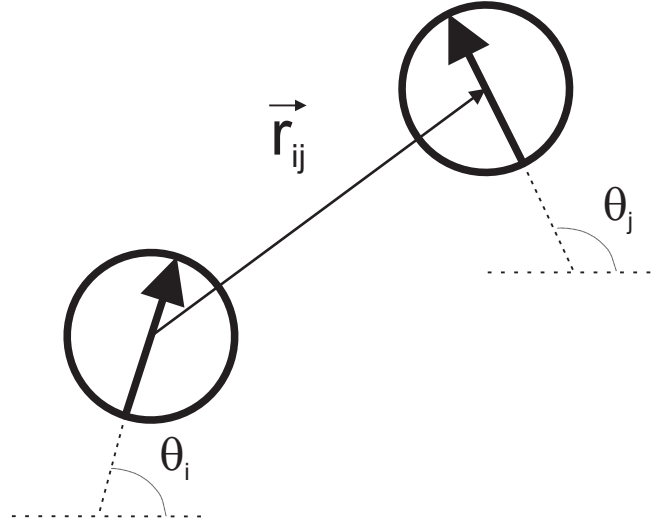


Figura 17: Ilustração da interação entre partículas com dipolo magnético associado.

A Figura 17 ilustra os ângulos utilizados nos produtos escalares da Eq. (3.1). Para deixar os termos referentes aos dois tipos de partículas mais explícitos, podemos reescrever a última equação como:

$$\begin{aligned}
H_b = & \sum_i^{N_f} \left( \frac{m_f \omega_0^2 r_i^2}{2} - \vec{\mu}_{fi} \cdot \vec{B} \right) + \sum_i^{N_v} \left( \frac{m_v \omega_0^2 r_i^2}{2} - \vec{\mu}_{vi} \cdot \vec{B} \right) \\
& + \sum_{i \neq j}^{N_f} \left[ 4\epsilon \left( \frac{\sigma_f}{r_{ij}} \right)^{12} + \frac{\vec{\mu}_{fi} \cdot \vec{\mu}_{fj}}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_{fi} \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_{fj} \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] \\
& + \sum_{i \neq j}^{N_v} \left[ 4\epsilon \left( \frac{\sigma_v}{r_{ij}} \right)^{12} + \frac{\vec{\mu}_{vi} \cdot \vec{\mu}_{vj}}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_{vi} \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_{vj} \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] \\
& + \sum_i^{N_f} \sum_j^{N_v} \left[ 4\epsilon \left( \frac{\sigma_{fv}}{r_{ij}} \right)^{12} + \frac{\vec{\mu}_{fi} \cdot \vec{\mu}_{vj}}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_{fi} \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_{vj} \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right],
\end{aligned} \tag{3.2}$$

onde  $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$ ,  $\sigma_{fv} = (\sigma_f + \sigma_v)/2$ . As grandezas físicas das partículas com  $\mu$  fixo (pretas) são indexadas por  $f$  ( $\sigma_f, m_f, \mu_f$ ) e aquelas com  $\mu$  variável são indexadas por  $v$  ( $\sigma_v, m_v, \mu_v$ ), onde  $m_k, \sigma_k$  é o valor da massa e do diâmetro, respectivamente, das partículas de tipo  $k$ . A fim de analisar os parâmetros relevantes, a expressão (3.2) poderá ser adimensionalizada da forma:

$$H_b \rightarrow \epsilon H_b^*, \quad r \rightarrow \sigma_f r^*, \quad \mu \rightarrow \mu_0 \mu^*, \quad B \rightarrow B_0 B^* \tag{3.3}$$

onde:

$$\mu_0 = \sqrt{\epsilon\sigma_f^3}, \quad B_0 = \sqrt{\frac{\epsilon}{\sigma_f^3}}, \quad \epsilon = \mu_0 B_0. \quad (3.4)$$

Finalmente temos a forma adimensionalizada dada por

$$\begin{aligned} H_b^* &= \sum_i^{N_f} \left( r_i^{*2} - \vec{\mu}_{fi}^* \cdot \vec{B}^* \right) + \sum_i^{N_v} \left( \gamma r_i^{*2} - \vec{\mu}_{vi}^* \cdot \vec{B}^* \right) + \\ &+ \sum_{i \neq j}^{N_f} \left[ 4 \left( \frac{1}{r_{ij}^*} \right)^{12} + \frac{\vec{\mu}_{fi}^* \cdot \vec{\mu}_{fj}^*}{r_{ij}^{*3}} - \frac{3(\vec{\mu}_{fi}^* \cdot \vec{r}_{ij}^*)(\vec{\mu}_{fj}^* \cdot \vec{r}_{ij}^*)}{r_{ij}^{*5}} \right] \\ &+ \sum_{i \neq j}^{N_v} \left[ 4 \left( \frac{\beta}{r_{ij}^*} \right)^{12} + \frac{\vec{\mu}_{vi}^* \cdot \vec{\mu}_{vj}^*}{r_{ij}^{*3}} - \frac{3(\vec{\mu}_{vi}^* \cdot \vec{r}_{ij}^*)(\vec{\mu}_{vj}^* \cdot \vec{r}_{ij}^*)}{r_{ij}^{*5}} \right] \\ &+ \sum_i^{N_f} \sum_j^{N_v} \left[ 4 \left( \frac{1}{r_{ij}^*} \frac{1+\beta}{2} \right)^{12} + \frac{\vec{\mu}_{fi}^* \cdot \vec{\mu}_{vj}^*}{r_{ij}^{*3}} - \frac{3(\vec{\mu}_{fi}^* \cdot \vec{r}_{ij}^*)(\vec{\mu}_{vj}^* \cdot \vec{r}_{ij}^*)}{r_{ij}^{*5}} \right], \end{aligned} \quad (3.5)$$

onde  $\gamma = m_v/m_f$ ,  $\beta = \sigma_v/\sigma_f$ . Em todos os casos estudados iremos considerar  $\gamma = 1$  Para esse sistema só nos interessa a energia do sistema, pois a simulação do mesmo foi realizada através do Método de Monte Carlo. Hoffmann *et al* [21] evidenciaram experimentalmente que os valores distintos dos momentos de dipolos magnéticos de um sistema binário de partículas coloidais magnéticas confinadas se dá como consequência dos diferentes tamanhos destas. De modo que é fundamental relacionar essa grandeza com o diâmetro  $\sigma$  que aparece na expressão (3.5). Portanto relacionaremos o valor do momento de dipolo magnético como sendo um valor proporcional ao volume das partículas, ou seja,

$$\mu^* \propto \sigma^3. \quad (3.6)$$

A fim de facilitar a análise do comportamento do sistema de acordo com a mudança do parâmetro  $\mu_v^*$ , definiremos a razão entre os módulos dos momentos magnéticos dos dois grupos de partículas do sistema por:

$$\alpha = \frac{\mu_v^*}{\mu_f^*}. \quad (3.7)$$

Importante salientar que as figuras que serão apresentadas não estarão necessariamente em escala, ou seja, para os casos em que  $\alpha = 9$  o volume ilustrado nas figuras não obedecerá necessariamente à essa proporção, pois isso inviabilizaria a construção das figuras. Todavia isso não comprometerá a fidelidade à relação 3.7.



### 3.3 Resultados

Inicialmente foram analisadas as configurações de equilíbrio para a ausência de campo magnéticos para um sistema com o número de partículas, de ambos os grupos, iguais e dois casos onde o número de partículas de cada grupo é diferente, ou seja, para  $N_f = N_v$ ,  $N_f < N_v$  e  $N_f > N_v$ .

#### 3.3.1 Caso $B = 0$

##### 3.3.1.1 Caso I: $N = 20$ partículas: $N_f = 10 + N_v = 10$

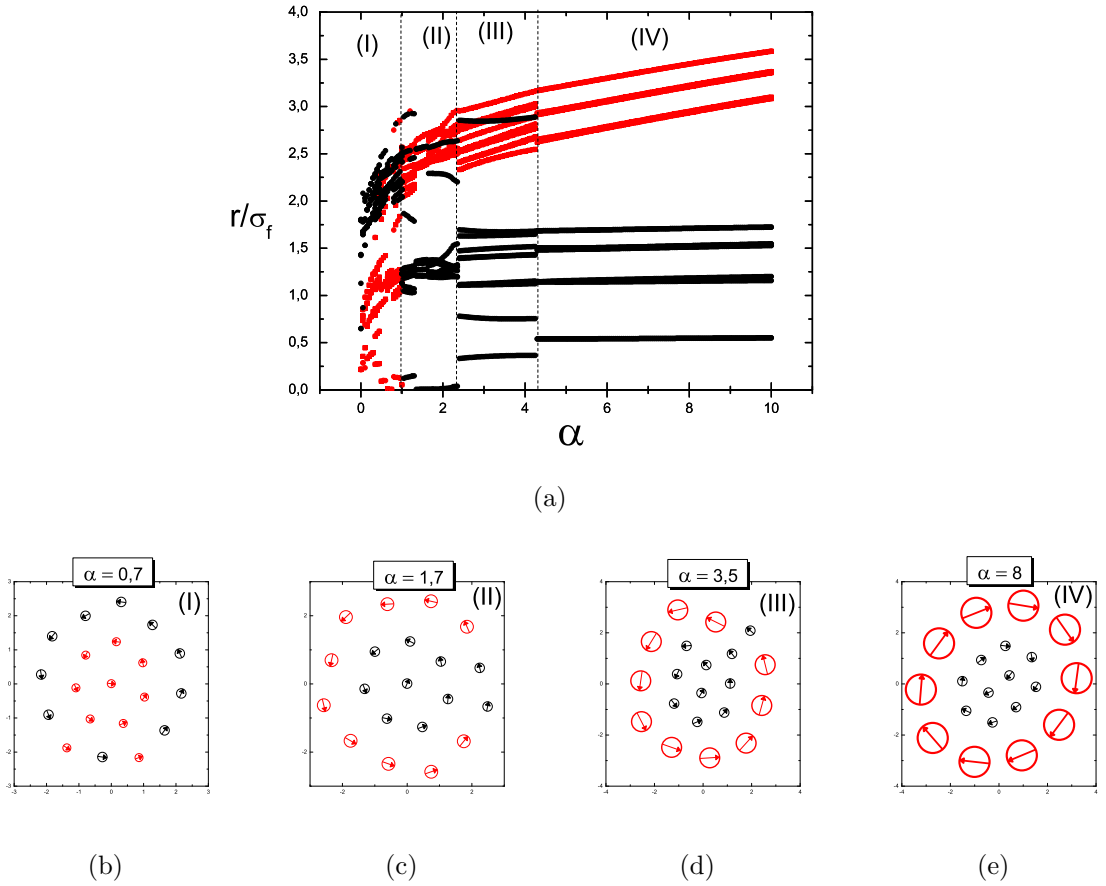


Figura 18: Configurações de mínima energia para diferentes valores de  $\alpha$  para o caso I: 20 partículas  $10_f + 10_v$ . (a) Distância das partículas ao centro de confinamento. Os pontos pretos se referem à posição das partículas com  $\mu_f^* = 1$ , já os pontos vermelhos se referem às partículas com  $\mu$  variado. (b)  $\alpha = 0,7$  (c)  $\alpha = 1,7$  (d)  $\alpha = 3,5$  (e)  $\alpha = 8$ .

A Figura 18(a) apresenta a distancia de cada partícula com respeito ao centro de confinamento em função do parâmetro  $\alpha$  para um sistema onde o número de partículas de

ambos os grupos, com diferentes momentos magnéticos, são iguais. Observa-se que devido o aumento do momento magnético de um grupo de partículas, o sistema sofreu quatro transições estruturais. A primeira região, referente ao intervalo entre  $\alpha = 0$  e  $\alpha = 1$ , observa-se que algumas partículas de ambos os tipos compartilham a mesma distância radial de modo que é possível observar partículas de diferentes momentos no anel mais externo do aglomerado. Contudo, é possível observar que as partículas com o maior momento magnético estão localizados na parte externa do sistema. Esse comportamento é devido a relação do valor do momento de dipolo magnético com o tamanho da partícula [Eq. (3.6)] e com isso partículas com menores momentos magnéticos são menores em tamanho e assim possuem uma repulsão menor. Para valores de  $\alpha$  compreendidos na região (II), é possível observar outra estrutura de equilíbrio. Comparando as configurações da Figura 18(b) e da Figura 18(c), observa-se uma inversão da posição das partículas de diferentes momentos magnéticos. Isso deve-se ao fato que nessa região  $\alpha$  é maior que 1, ou seja, as partículas do grupo onde os momentos magnéticos são fixos possuem um valor menor do que as partículas variáveis. Dessa forma o sistema continua se comportando de tal forma que as partículas com maior momento magnético se localize na área mais externa do sistema. Esse comportamento fica cada vez mais evidente com o aumento do valor de  $\alpha$ , de tal forma que os dois tipos de partículas se separam completamente quando  $\alpha = 8$ , conforme a Figura 18(e), indicando que o termo repulsivo do potencial está se sobrepondo ao termo atrativo.

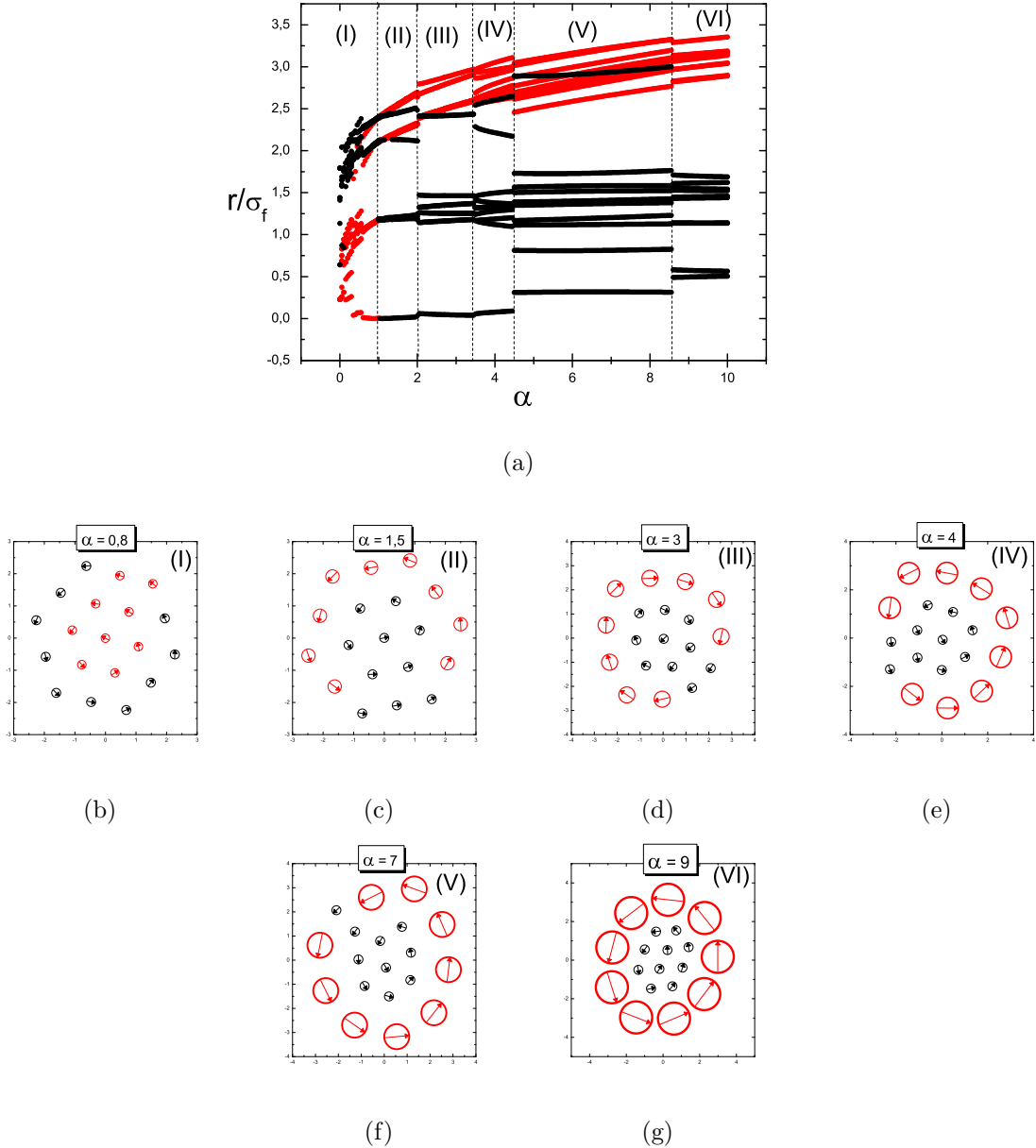
3.3.1.2 Caso II:  $N = 19$  partículas:  $N_f = 10 + N_v = 9$ 

Figura 19: Configurações de mínima energia para diferentes valores de  $\alpha$  para o caso II : 19 partículas  $10_f + 9_v$  (a) Distância das partículas ao centro de confinamento. Os pontos pretos se referem à posição das partículas com  $\mu_f^* = 1$ , já os pontos vermelhos se referem às partículas com  $\mu$  variado. (b)  $\alpha = 0,8$  (c)  $\alpha = 1,5$  (d)  $\alpha = 3$  (e)  $\alpha = 4$  (f)  $\alpha = 7$  (g)  $\alpha = 7$  (h)  $\alpha = 9$ .

Klokkenburg *et al.* obtiveram, experimentalmente, configurações com arranjo hexagonal de um sistema infinito de partículas dipolares. Existem outros trabalhos, desta vez para sistemas finitos, em que tais arranjos foram verificados tanto para partículas coulombianas [6, 41], como para partículas dipolares, [34]. Nesses trabalhos, a estrutura

hexagonal é verificado para um sistema composto por  $N = 19$  partículas, o que motivou o uso dessa quantidade de partículas para o nosso sistema binário. Segundo Munarin *et al.* [34], as estruturas hexagonais do estado fundamental para  $\mu^* \sim 0$ , é uma característica específica para esse intervalo de valor de momento magnético consequente do equilíbrio entre o confinamento externo e o potencial repulsivo do tipo  $r^{-12}$  entre as partículas. Pelo gráfico da Figura 19(a), observa-se seis transições estruturais. Nas Figuras 19(b) e 19(c), observa-se o arranjo do tipo hexagonal, mesmo quando a interação dipolar coexistir com a repulsão anti-coalescente e o confinamento parabólico. Como no caso anterior, aquelas partículas com menor momento magnético tendem a compor as camadas mais internas dos aglomerados. Da região (I) para (II), Figuras 19(b) e 19(c), observa-se novamente uma inversão de posição no que tange as partículas de momentos diferentes. Apesar das configurações das Figuras 19(d) e 19(e) apresentarem o mesmo número de partículas pretas e vermelhas nas camadas, podemos observar uma diferença entre as regiões (III) e (IV) pelo gráfico da posição radial, Figura 19 (a). Além disso, é interessante notar que o sistema não apresenta a configuração em forma de um hexágono a partir da região (III), mostrando que a repulsão das partículas com maior momento magnético começa a prevalecer na configuração deixando este, assimétrico. É importante notar também que à medida que o momento de dipolo magnético de um grupo de partículas aumenta (vermelhas), percebe-se que as partículas com menor momento magnético (pretas) tendem a se deslocarem das bordas para o centro do aglomerado até o sistema dos dois tipos de partículas se separarem completamente 19(g).

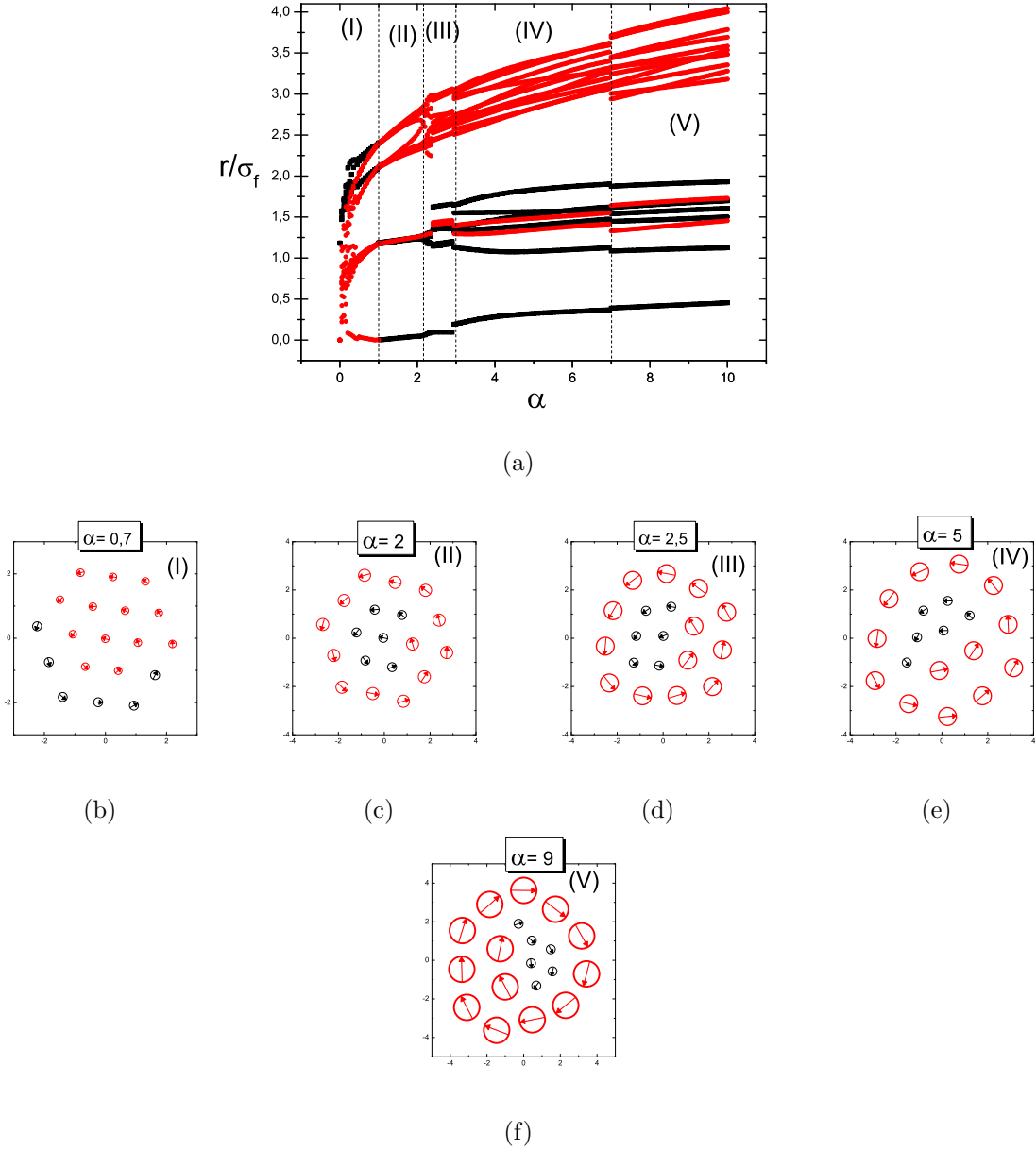
3.3.1.3 Caso III:  $N = 19$  partículas:  $N_f = 6 + N_v = 13$ 

Figura 20: Configurações de mínima energia para diferentes valores de  $\alpha$  para o caso III: 19 partículas  $6_f + 10_v$ . (a) Distância das partículas ao centro de confinamento. Os pontos pretos se referem à posição das partículas com  $\mu^*_f = 1$ , já os pontos vermelhos se referem às partículas com  $\mu$  variado. (b)  $\alpha = 0,7$  (c)  $\alpha = 2,5$  (d)  $\alpha = 5$  (e)  $\alpha = 9$ .

Temos aqui mais um exemplo de distribuição com  $N = 19$  partículas, mas desta vez o número de partículas com  $\mu^*$  fixo é menor. Pelo gráfico da Figura 20(a) observa-se quatro transições estruturais. Neste caso o sistema apresentou a configuração hexagonal até um valor  $\alpha \approx 2$ , ou seja, a configuração hexagonal apresentou ser mais estável para um

sistema com menos partículas com menor momento magnético. Além do sistema apresentar configuração onde partículas com maior momento se localizarem na parte externa do aglomerado, percebe-se pela Fig. 20(f) que as partículas com maior momento magnético tendem a se alinharem formando uma configuração na forma de espiral devido a influencia do potencial de confinamento que faz com que o sistema não apresente configurações em forma de linha.

### 3.3.2 Caso $B \neq 0$

Nesta seção apresentaremos os resultados da aplicação de um campo magnético uniforme paralelo ao plano de modo que  $\vec{B} = B\hat{x}$  ao sistema até aqui discutido. O objetivo é verificar como se comportam as estruturas frente à aplicação do campo magnético. Tendo conhecimento do momento de dipolo magnético resultante do sistema, podemos avaliar o grau de alinhamento entre os dipolos magnéticos das partículas, através da função:

$$M = \frac{1}{\sum_i \mu_i} \sum_i \vec{\mu}_i. \quad (3.8)$$

Podemos separar a expressão (3.8) para cada tipo de partícula do sistema, ou seja,

$$\begin{aligned} M_f &= \frac{1}{N_f} \sqrt{\left(\sum_i^{N_f} \cos\theta_{f_i}\right)^2 + \left(\sum_i^{N_f} \sin\theta_{f_i}\right)^2} \\ M_v &= \frac{1}{N_v} \sqrt{\left(\sum_i^{N_v} \cos\theta_{v_i}\right)^2 + \left(\sum_i^{N_v} \sin\theta_{v_i}\right)^2}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Ao aplicarmos o campo magnético, as partículas tenderão a se alinhar no sentido deste, como consequência, essa função avaliará o alinhamento no mesmo sentido do campo magnético. De modo que se todos os dipolos magnéticos estiverem apontando no sentido deste campo, o valor dessa função será 1. Para fins práticos iremos denominar esta função pelo nome de magnetização<sup>1</sup>. Apresenta-se a seguir os resultados dos casos apresentados anteriormente sob a influência deste campo magnético

<sup>1</sup>Na verdade a magnetização de um sistema magnético é definido como a soma dos dipolos magnéticos por unidade de volume [18], aqui estamos usando essa nomenclatura afim de relacioná-la com o alinhamento dos dipolos frente o sentido do campo magnético.

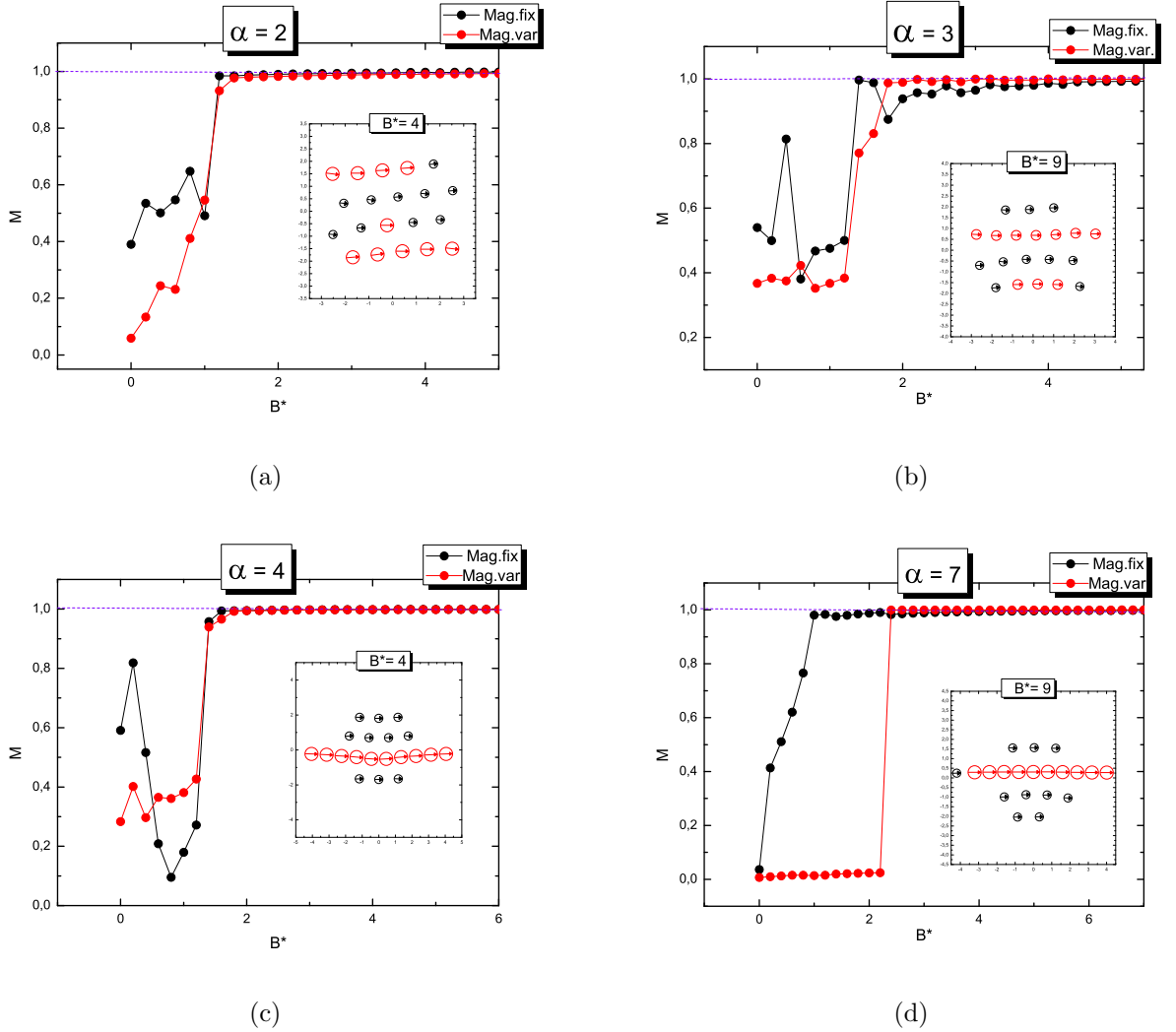
3.3.2.1 Caso I:  $N = 20$  partículas:  $N_f = 10 + N_v = 10$ 

Figura 21: Magnetização do sistema para  $N = 20$  partículas em função da intensidade do campo magnético para diferentes valores de  $\alpha$ , os pontos pretos, se referem ao sistema das partículas pretas, os pontos vermelhos se referem às partículas vermelhas. (a)  $\alpha = 2$  (b)  $\alpha = 3$  (c)  $\alpha = 4$  (d)  $\alpha = 7$ .

Ao aplicarmos campo magnético em um sistema ferromagnético, espera-se que esse sistema se alinhe no mesmo sentido deste campo. Como nosso sistema apresenta uma interação atrativa, além de um confinamento externo, é de se esperar que para valores suficientemente baixos de campo magnético o sistema apresente uma resistência a alinhar-se com este campo e dessa forma mostrar o quanto a configuração é estável frente a aplicação de um campo magnético. O papel do campo magnético aqui não é de movimentar as partículas, pois o mesmo é uniforme e a força relacionada a este campo nunca realiza trabalho, sua função é de mudar o alinhamento dos dipolos magnéticos que fazem com que a interação destas partículas mude, forçando o sistema a se auto-organizar de acordo

com essa mudança. As Figuras 21 (a), 21 (b), 21 (c) e 21 (d) apresentam o comportamento da magnetização do sistema composto por  $N = 20$  partículas em função do campo magnético aplicado. Observa-se que a magnetização para esse sistema não apresenta um comportamento monotônico para alguns valores de  $\alpha$ . Percebe-se que para os casos das Figuras 21 (a), 21 (b) e 21 (c), ocorre uma espécie de quebra do alinhamento inicial destes dipolos para campo magnéticos cuja intensidade é baixa mudando a estrutura do sistema antes das partículas se alinharem completamente com o campo magnético. É interessante notar que, no gráfico da Figura 21 (b), há uma queda no valor da magnetização das partículas com menor momento magnético (preta) em função do aumento da intensidade do campo aplicado decorrente do alinhamento do outro grupo de partículas. Para  $\alpha = 4$ , essa quebra do alinhamento inicial é melhor verificada observando as configurações desse sistema em função do campo magnético apresentado logo abaixo.

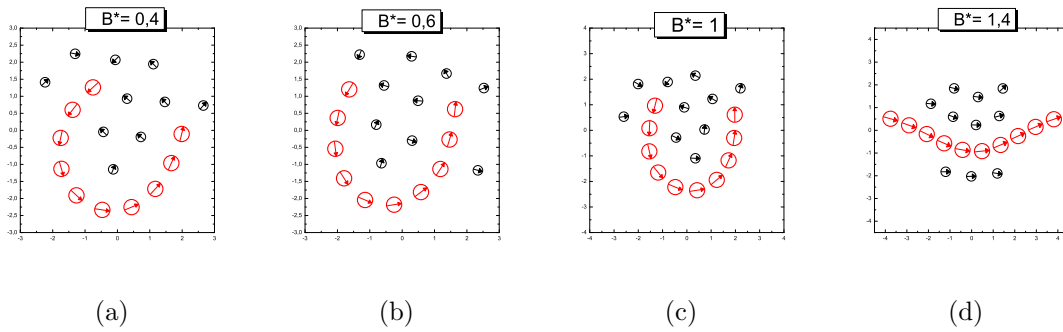


Figura 22: Configuração de equilíbrio para o sistema de 20 partículas e  $\alpha = 4$  em função da intensidade do campo magnético. (a)  $B = 0,4$  (b)  $B = 0,6$  (c)  $B = 1$  (d)  $B = 1,4$ .

Neste caso, as partículas pretas ( $\mu^* = 1$ ) não são sensíveis ao campo magnético até que este tenha uma intensidade  $B^* \approx 1$ . O que mostra que a interação entre as partículas ainda se sobressai frente ao torque causado pelo campo magnético. Logo que as partículas com maior momento magnético (vermelhas) ficam alinhadas, as de menor valor de  $\mu^*$  (pretas) se tornam mais sensíveis, e então subitamente estas se alinham. Dessa forma, as partículas com maior momento magnético parece blindar as partículas com menor momento magnético com respeito ao campo magnético externo. Para o caso em que  $\alpha = 7$ , Figura 21 (d), o gráfico da magnetização exibe um comportamento diferente dos demais. Para valores altos de  $\mu^*$ , o valor do torque necessário para mudar a orientação do dipolo tem que ser bem maior, de modo que o grupo com valores altos de  $\mu^*$  permanecem com sua configuração inicial até  $B = 2,2$ . A estabilidade desse grupo de partícula favorece o comportamento monotônico da magnetização do outro grupo. Uma outra observação



para esse sistema é que quanto maior o valor de  $\alpha$ , maior a tendência da configuração se desfazer em linhas de dipolos devido ao potencial entre o momento magnético das partículas e o campo externo. Essa é uma importante característica para a manipulação da técnica de *Drug delivery* já mencionado no capítulo 1. A queda da magnetização foi observada nas partículas pretas, que, nos casos da Figura 21, possuem um valor de  $\mu^*$  menor que as das partículas vermelhas. Na Figura 23, é ilustrado os casos em que os valores de  $\alpha < 1$ , assim, neste caso, são as partículas vermelhas que apresentam uma queda considerável na magnetização.

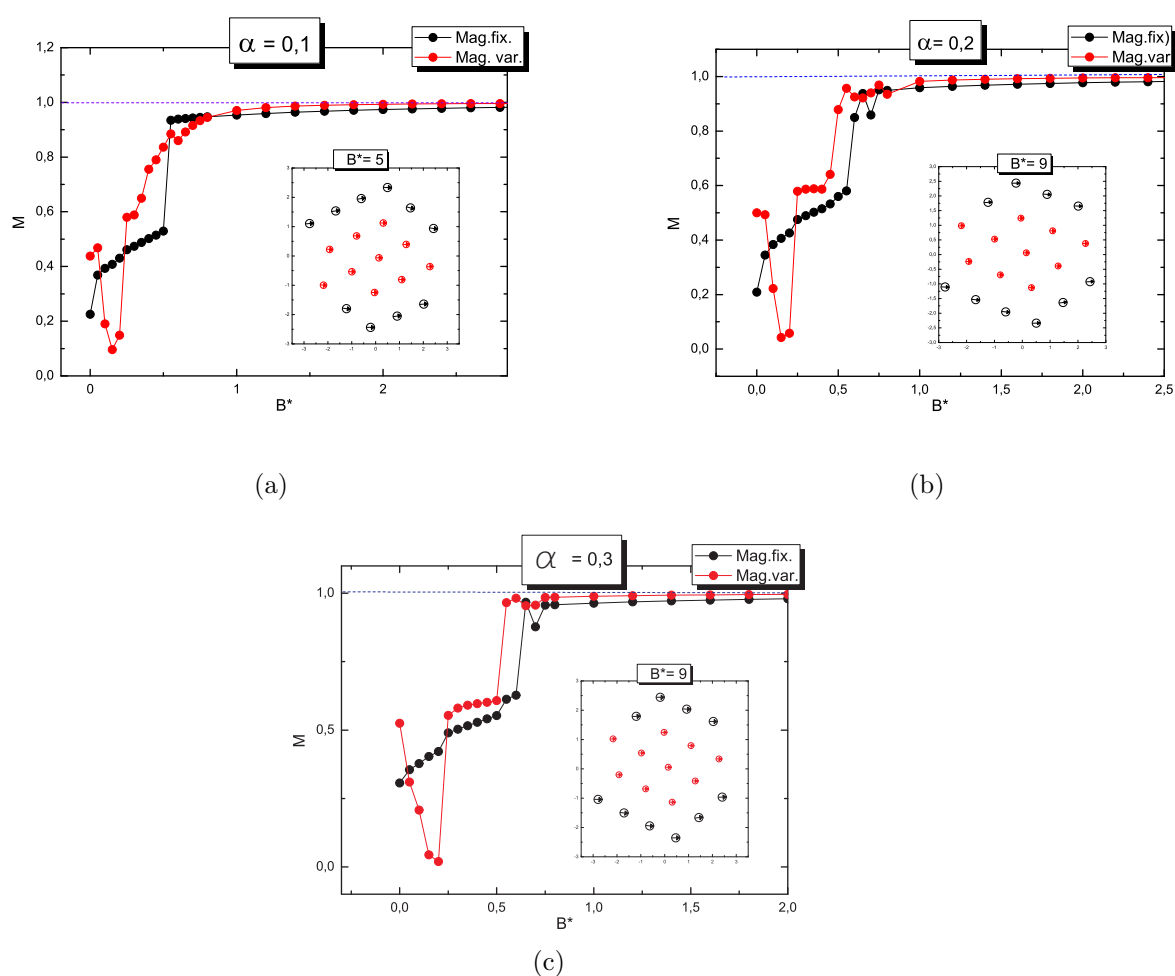


Figura 23: Magnetização para valores baixos de  $\alpha$ . (a)  $\alpha = 0,1$  (b)  $\alpha = 0,2$  (c)  $\alpha = 0,3$

De um modo geral, pode-se observar que para o valor máximo de campo considerado, os aglomerados não se arranjaram em cadeias. Isso pode ser explicado devido o baixo valor da repulsão, consequente do baixo valor de  $\mu_v^*$ , e assim favorecendo a configuração hexagonal devido a aplicação do potencial de confinamento.

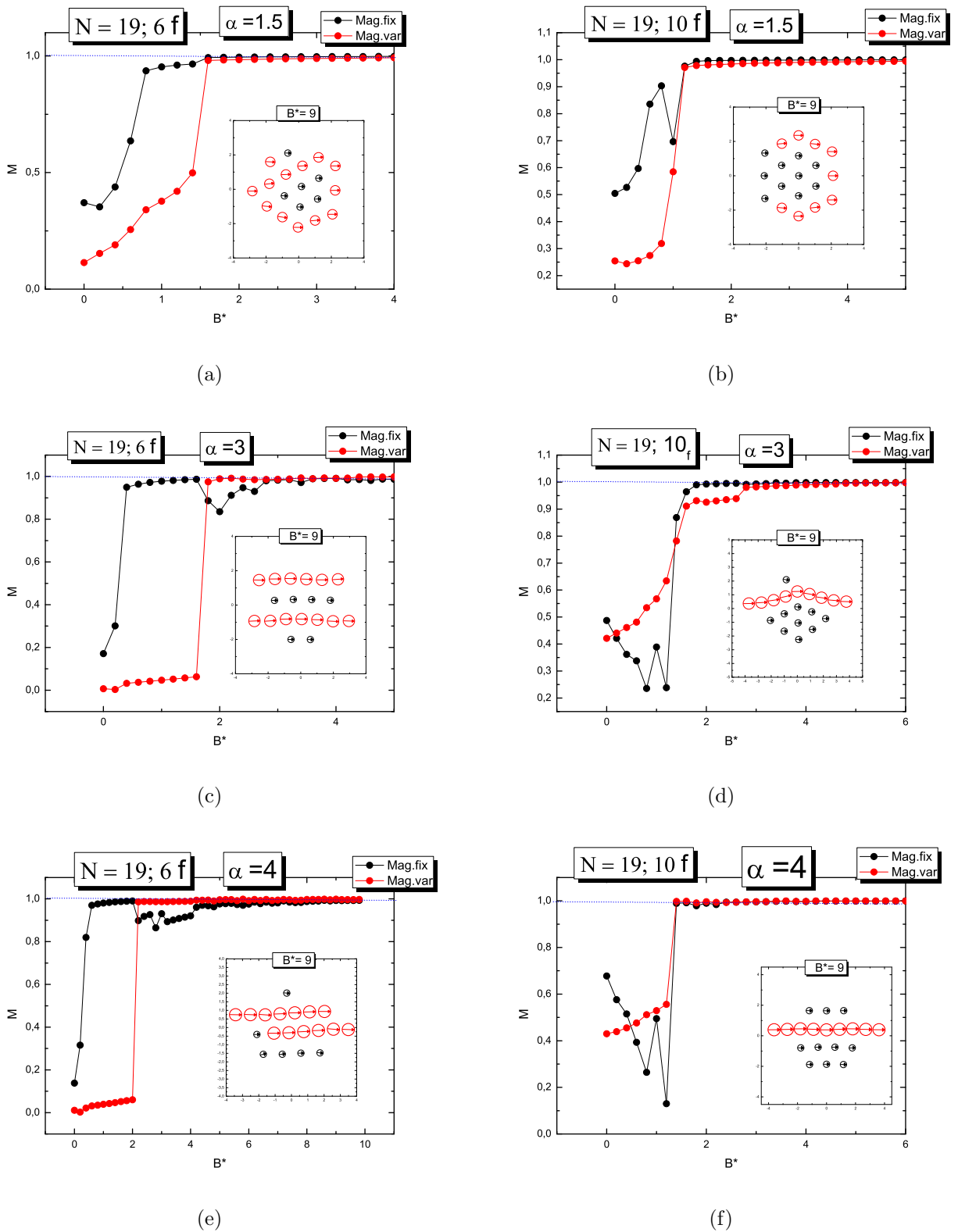
3.3.2.2 Caso II:  $N = 19$  partículas

Figura 24: Magnetização do sistema para  $N = 19$  partículas em função da intensidade do campo magnético para diferentes valores de  $\mu_v^*$  e diferentes quantidades de partículas pretas. (a)  $\alpha = 1, 5$ ;  $N_f = 10$  partículas (b)  $\alpha = 1, 5$ ;  $N_f = 6$  partículas (c)  $\alpha = 3$ ;  $N_f = 10$  partículas. (d)  $\alpha = 3$ ;  $N_f = 6$  partículas. (e)  $\alpha = 4$ ; 10 partículas. (f)  $\alpha = 4$   $N_f = 6$  partículas.

Vimos que para esse número de partículas quando o regime de interação dipolar não é suficientemente alto, os aglomerados se arranjam em estruturas hexagonais. Na Figura 24 ilustramos alguns casos para os grupos de  $N = 19$  partículas.

Para a configuração da Figura 24 (a), observamos que o arranjo hexagonal foi mantido, o que já não aconteceu para o caso da Figura 24 (b). Dessa forma, podemos concluir que o mesmo valor de  $\alpha$  não é suficiente para observar uma queda na magnetização, além disso, a distribuição do número de partículas dos dois tipos é essencial para o sistema apresentar esse comportamento valores baixos de  $B^*$ .

# 4 NANOBARRAS MAGNÉTICAS

## 4.1 Introdução

Neste capítulo estudaremos as estruturas auto-organizadas em um sistema bidimensional de dipolos magnéticos. O que diferencia nosso estudo em relação a outros trabalhos disponíveis na literatura [34, 6, 11, 26, 17, 41] é que a anisotropia no sistema não está restrita apenas à interação entre os dipolos, mas também está presente na geometria das partículas. No sistema aqui considerado, as partículas têm a forma de barras, de modo que a dimensão da partícula ao longo de uma direção é maior que a dimensão em uma outra direção. A forma não-circular das partículas gera, em altas densidades, uma restrição espacial na arrumação (auto-organização) das mesmas, de modo que uma fase nemática é tipicamente observada. Como já mencionado no capítulo 1, as nanopartículas exibem um melhor comportamento frente as propriedades previstas pela literatura, quando seu tamanho típico está em torno de  $10 - 20 \text{ nm}$  [15]. Como as barras que serão tratadas aqui serão constituídas por poucas nanopartículas, de acordo com a abordagem de Birringer *et al.*, classificamos essas estruturas como nanobarras. No capítulo 1 foram mencionados alguns trabalhos relacionados com as nanobarras magnéticas [4, 7, 8, 45]. De um modo geral, a anisotropia dessas partículas favorece o aparecimento de uma vasta variedade de estruturas e padrões de auto-organização entre outras propriedades já mencionadas. O número ainda relativamente baixo de trabalhos envolvendo simulações deste tipo de sistema revela-se como uma motivação adicional em tratá-lo sob essa perspectiva. Analisaremos a auto-organização de barras de diferentes tamanhos, afim de avaliar o potencial de formação de estruturas organizadas e/ou de aglomerados. Através do método numérico dinâmica molecular, obtemos as estruturas para valores baixos de temperatura, em seguida aumentamos esta gradativamente a fim de identificar possíveis transições.

## 4.2 Modelo Teórico

As partículas constituintes do sistema em estudo possuem uma anisotropia longitudinal de modo que as classificamos como barras ou hastes. As barras adotadas nesse estudo é constituída de partículas circulares idênticas, conforme a abordagem de Birringer *et al.* [7], utilizado também em um trabalho de Alvarez *et al.* [4], de modo que cada barra é formada por um número  $l$  dessas partículas que estão ligadas firmemente de modo que a barra não sofre deformações. O comprimento de cada barra é  $l\sigma$  onde  $\sigma$  é o diâmetro de cada partícula circular, conseqüentemente também é a largura de cada barra. Usamos condições periódicas de contorno para simular um sistema infinito de nanobarras magnéticas. A energia de interação entre duas barras magnéticas é dada pela interação entre todas as partículas que compõem cada barra. De modo que em termos de energia, o sistema é tratado como um conjunto de dipolos magnéticos singulares que são aglomerados em hastes. A Figura 25 ilustra como é tratado a interação entre as nanobarras:

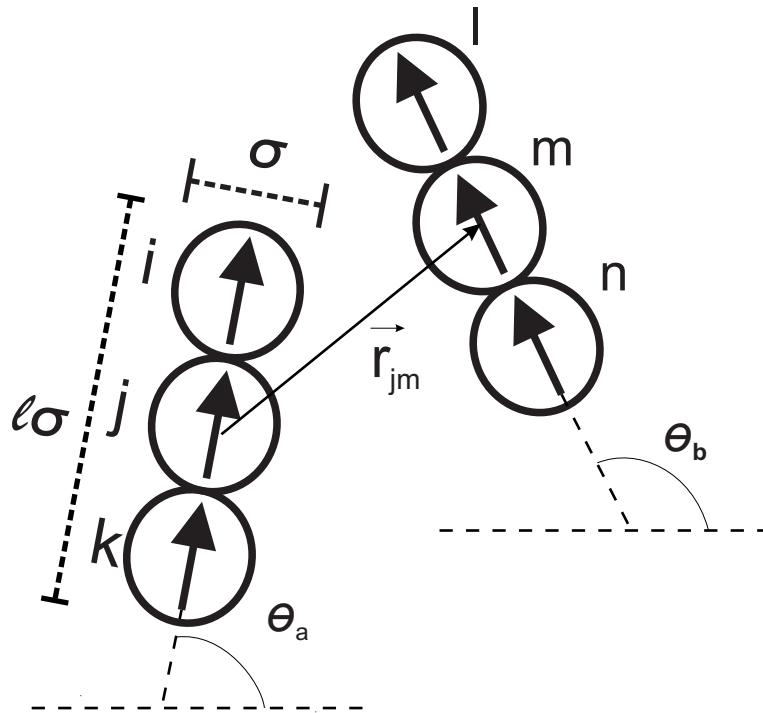


Figura 25: Ilustração da interação entre nanobarras magnéticas

Pela Figura 25, entende-se que a interação entre duas barras magnéticas é dado considerando cada uma como um dipolo magnético de momento de dipolo  $\mu_t = l\mu$  ( $\mu$  é o momento de dipolo de cada partícula circular). A distância entre duas barras é dada pelo vetor  $\vec{r}_{jm}$  que liga os seus centros.

As barras estão confinadas a um plano conforme ilustrado na Figura 26

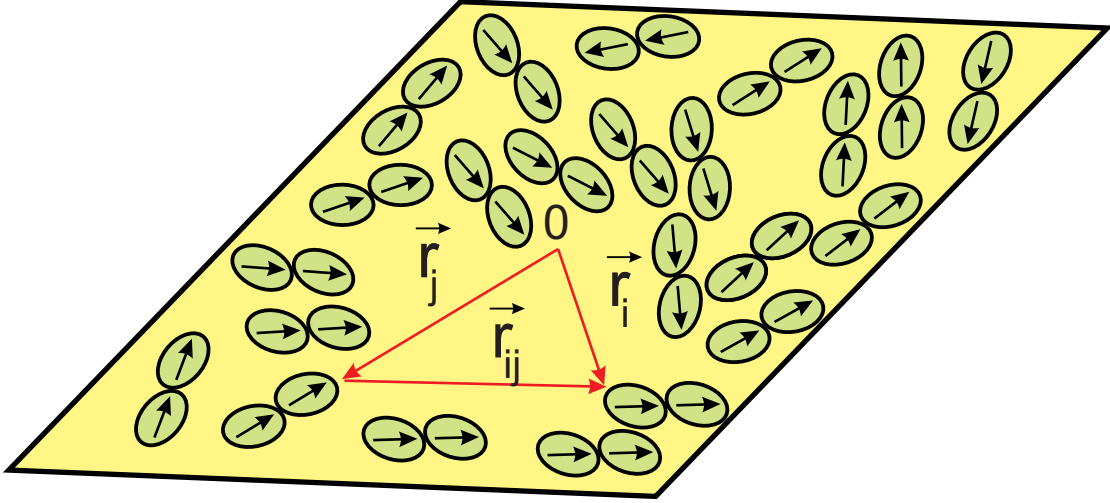


Figura 26: Sistema 2D de nanobarras magnéticas

A energia de interação é dado por:

$$H_n = \sum_{i \neq j}^{Nl} \left[ 4\epsilon \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{20} + \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] \quad (4.1)$$

Onde  $N$  representa o número de barras, e  $l$  representa o número de partículas que compõem a barra. Realizamos a simulação tendo como base o método da dinâmica molecular discutido no capítulo anterior. Como mencionado, precisamos avaliar as acelerações de cada partícula provindas de suas forças resultantes. A força que atua em um dipolo  $\mu$  em um campo magnético  $B$  é dado por [18]

$$\vec{F} = \vec{\nabla}(\vec{\mu} \cdot \vec{B}) \quad (4.2)$$

Mas,

$$H_n = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (4.3)$$

De 4.2 e 4.3

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}H_n \quad (4.4)$$

Portanto, as componentes da força resultante no dipolo  $i$  são dados por:

$$F_{xi} = \sum_{j \neq i}^{Nl} 15 \frac{(x_j - x_i)(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^7} - \frac{3\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j(x_j - x_i)}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mu_{jx}\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij}) + (\mu_{ix}\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} - \frac{20\sigma^{20}(x_j - x_i)}{r_{ij}^{22}} \quad (4.5)$$

$$F_{yi} = \sum_j^{Nl} 15 \frac{(y_j - y_i)(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^7} - \frac{3\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j(y_j - y_i)}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mu_{jy}\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij}) + (\mu_{iy}\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} - \frac{20\sigma^{20}(y_j - y_i)}{r_{ij}^{22}} \quad (4.6)$$

Onde  $\mu_{ix} = \mu_i \cos(\theta_i)$  e  $\mu_{iy} = \mu_i \sin(\theta_i)$  Das equações acima podemos calcular as componentes das acelerações resultantes:

$$a_{xi} = \frac{F_{xi}}{m_i} \quad a_{yi} = \frac{F_{yi}}{m_i} \quad (4.7)$$

Onde  $m_i$  é a massa da barra  $i$  Quanto ao torque  $\vec{N}$  em que as barras são submetidas, procedemos de acordo como explicitado em [37]:

$$\vec{N} = \sum_{\mu} \vec{r}_{\mu} \times \vec{F}_{\mu} = \vec{s} \times \sum_{\mu} \vec{d}_{\mu} \times \vec{F}_{\mu} = \vec{s} \times \vec{G} \quad (4.8)$$

Onde  $\vec{s}$ , é o vetor unitário ao longo do eixo da barra, e  $\vec{d}_{\mu}$  é a distancia da extremidade da barra ao centro de massa da mesma. Para o caso linear, o momento angular é simplesmente  $\vec{L} = I\vec{\omega}$ , então as equações de movimento são:

$$I\dot{\vec{\omega}} = \vec{s} \times \vec{G} \quad (4.9)$$

$$\dot{\vec{s}} = \vec{\omega} \times \vec{s} \quad (4.10)$$

Os valores com  $(\dot{\quad})$  representam derivadas temporais Como nosso sistema é bidimensional, a única componente não nula de  $\vec{\omega}$  é  $\omega_z$ .

$$\begin{aligned} \ddot{\vec{s}} &= \dot{\vec{\omega}} \times \vec{s} + \vec{\omega} \times \dot{\vec{s}} = I^{-1}(\vec{s} \times \vec{G}) \times \vec{s} + \vec{\omega} \times (\vec{\omega} \times \vec{s}) \\ &= I^{-1}(-\vec{s}(\vec{s} \cdot \vec{G}) + \vec{G}(\vec{s} \cdot \vec{s}) + \vec{\omega}(\vec{\omega} \cdot \vec{s}) - \vec{s}(\vec{\omega} \cdot \vec{\omega})) \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$= I^{-1}\vec{G} - (I^{-1}(\vec{s} \cdot \vec{G}) + \dot{\vec{s}}^2)\vec{s} \quad (4.12)$$

onde foi usado os resultados  $\vec{\omega} \cdot \vec{s} = 0$ ,  $\dot{\vec{s}} = \vec{\omega}^2$  e  $\vec{s} \cdot \vec{s} = s^2 = 1$ .

## 4.3 Resultados

Para investigar como esse sistema se auto-organiza, analisamos algumas propriedades como ordenamento e formação de aglomerados (*clusters*). Toda a análise desse sistema se dará em função da fração de ocupação ( $\eta$ ) definido por:

$$\eta = \frac{l\pi\sigma^2}{4L^2}, \quad (4.13)$$

onde  $L^2$  representa a área da caixa de simulação.

### 4.3.1 Ordenamento Nemático e Formação de Aglomerados

Para investigar o grau da orientação global do sistema, avaliamos o grau do ordenamento paralelo (“polarização”) entre as barras. A “polarização” é definida como:

$$G_1 = \left\langle \frac{1}{N} \left| \sum_i^N \hat{\mu} \cdot \hat{d} \right| \right\rangle \quad (4.14)$$

onde  $N$  representa o número de barras,  $\hat{\mu}$  representa  $\frac{\vec{\mu}}{|\vec{\mu}|}$  e  $\hat{d}$  denota o autovetor unitário associado ao maior autovalor da matriz:

$$Q_{kf} = \frac{1}{2N} \sum_i^N (3\hat{\mu}_k^i 3\hat{\mu}_f^i - \delta_{kf}), \quad (4.15)$$

onde  $i$  denota a barra e  $k$  e  $f$  denotam as componentes cartesianas do vetor unitário  $\hat{\mu}$ . No presente estudo, investigamos a ocorrência da ordem nemática via a análise de  $G_1$ . A temperatura mais baixa em que investigamos essa propriedade é  $T_0 = 1 \times 10^{-5}$ .



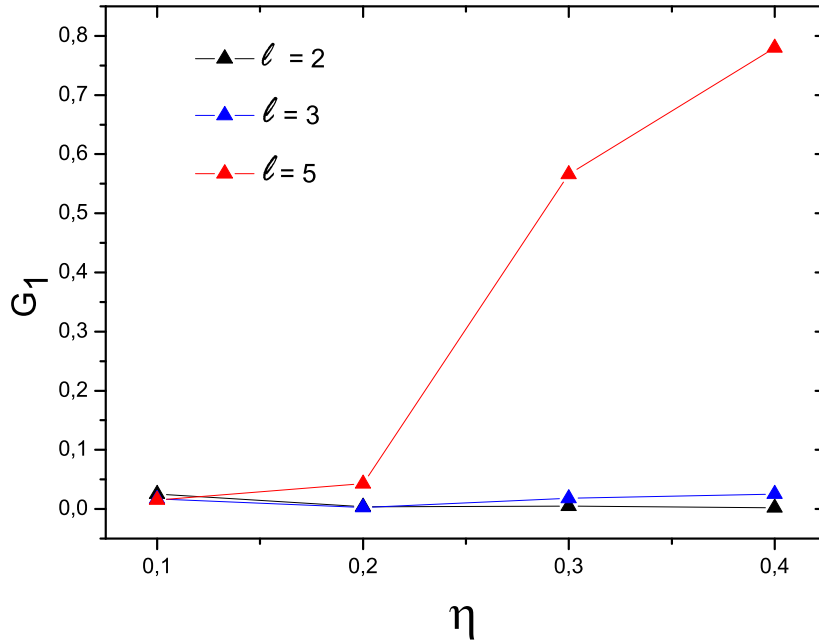


Figura 27: Valor da polarização  $G_1$  em função da fração de ocupação  $\eta$ , para três quantidades de partículas por barra ( $l$ ) para  $T_0 = 10^{-5}$ .

Observa-se na Figura 27, para os três casos indicados, que a orientação global do sistema tende a aumentar com o aumento do tamanho longitudinal das barras. Para os casos  $l = 2$  e  $l = 3$  a orientação é inexistente para qualquer os valores considerados da fração de ocupação  $\eta$ , enquanto o sistema apresenta um alto grau de ordenamento orientacional quando o valor da fração de ocupação aumenta para o caso  $l = 5$ . Essa função, apesar de não ser a ideal<sup>1</sup>, representa um importante indicativo para o grau de ordenamento nemático. Na Figura 28 apresentamos um zoom das configurações do estado de equilíbrio resultantes nos casos  $l = 2$ ,  $l = 3$  e  $l = 5$ , considerando para cada um deles quatro valores de fração de ocupação ( $\eta = 0.1$ ,  $\eta = 0.2$ ,  $\eta = 0.3$ ,  $\eta = 0.4$ ). A temperatura considerada foi de  $T_0 = 1 \times 10^{-5}$ .

<sup>1</sup>Existe o parâmetro de ordenamento nemático,  $G_2$  que se trata basicamente do maior autovalor dado pela diagonalização da matriz 4.15. A função  $G_1$  por tratar da orientação, apresentará valores baixos em casos em que o ordenamento é dado por aglomerados cuja orientação é dada aos pares antiparalelos

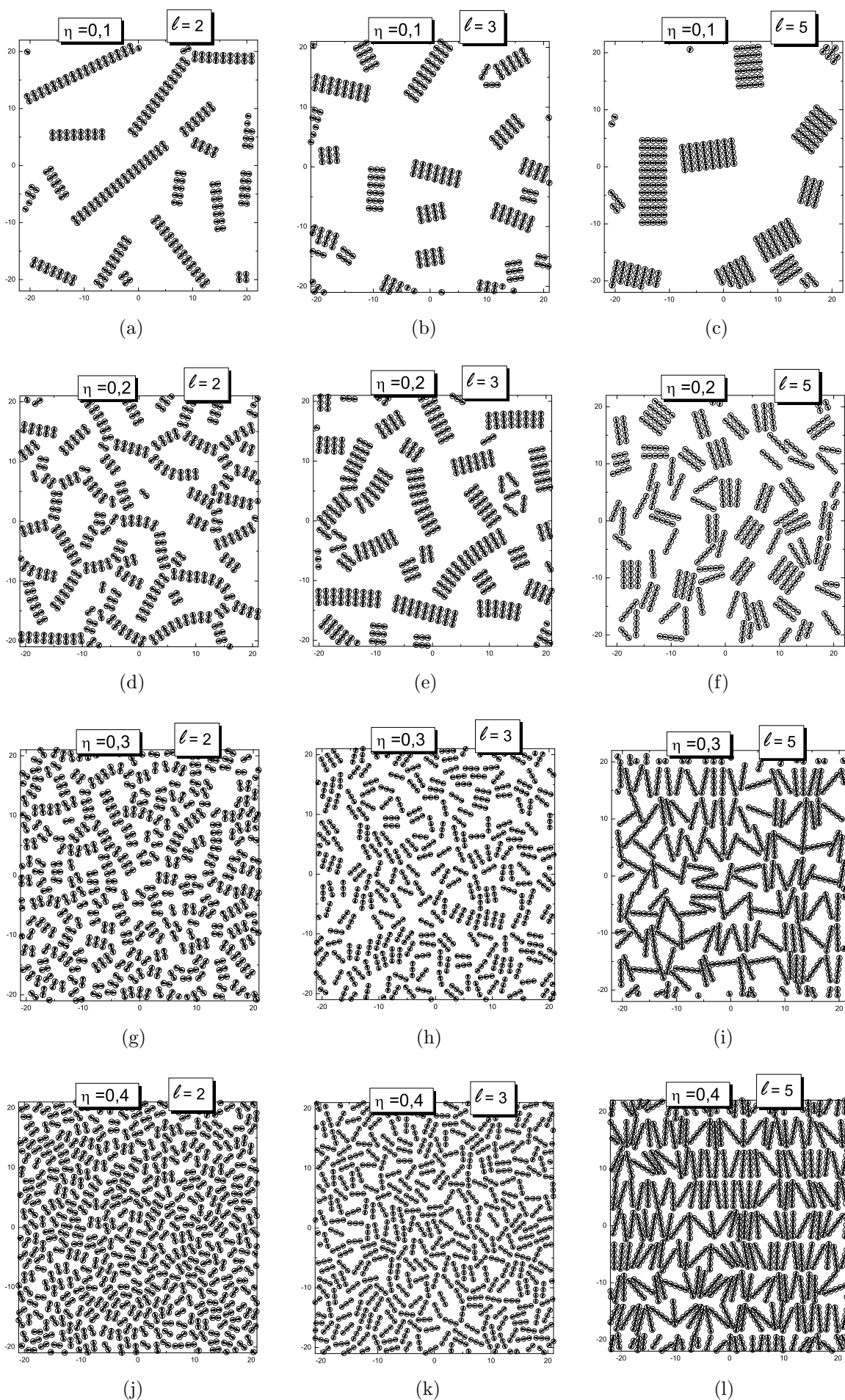


Figura 28: Configurações de equilíbrio para diferentes valores de tamanho das barras  $l$  e fração de ocupação, para temperatura  $T_0 = 1 \times 10^{-5}$ .

Como pode-se observar na Figura 28, os valores de  $\eta$  para os quais o valor de  $G_1$  é baixo podem estar associados ou a uma aglomeração antiparalela lado-a-lado, ou a uma configuração aleatória. A característica de formação de aglomerados desse sistema deve ser analisada utilizando outra propriedade. Neste caso, usaremos uma definição geométrica em vez de uma definição energética para caracterizar as propriedades de agregação desse sistema. Uma possível forma de tratamento desse contexto é usando a quantidade definida como fração de barras aglomeradas ou polimerização [4, 42],

$$\Phi = \left\langle \frac{N_{cl}}{N} \right\rangle, \quad (4.16)$$

onde  $N_{cl}$  representa o número de barras presentes em um dado aglomerado, e  $N$  representa um número total de barras do sistema. Para definir se uma barra pertence ou não a um aglomerado, precisamos definir um parâmetro geométrico ( $\delta$ ) que representa a distância entre duas barras para as quais pertencem a um mesmo agregado. Dependendo da natureza microscópica dessa distância, esse valor pode ser relevante para, por exemplo, a condutividade térmica e elétrica do material [4]. Definimos aqui, que se a distância entre duas barras for menor que  $\delta = 1.1\sigma$ , estas por sua vez pertencem ao mesmo aglomerado. Tal distância é arbitrária e depende das propriedades do sistema, consideramos esse valor por representar um valor próximo da distância mínima em que duas barras podem ficar. Essa distância assumida nos informará apenas qualitativamente a propriedade em questão, uma vez que o ideal seria usar valores de  $\delta$  de acordo com o tamanho, densidade e fração de ocupação do sistema. Uma outra análise importante é verificar o tamanho desses aglomerados através do número médio de barras por *cluster* ( $\langle N_{cl} \rangle$ ). O gráfico da Figura 29, apresenta o valor de  $\langle N_{cl} \rangle$  em função da quantidade de partículas que constitui a barra ( $l$ ).

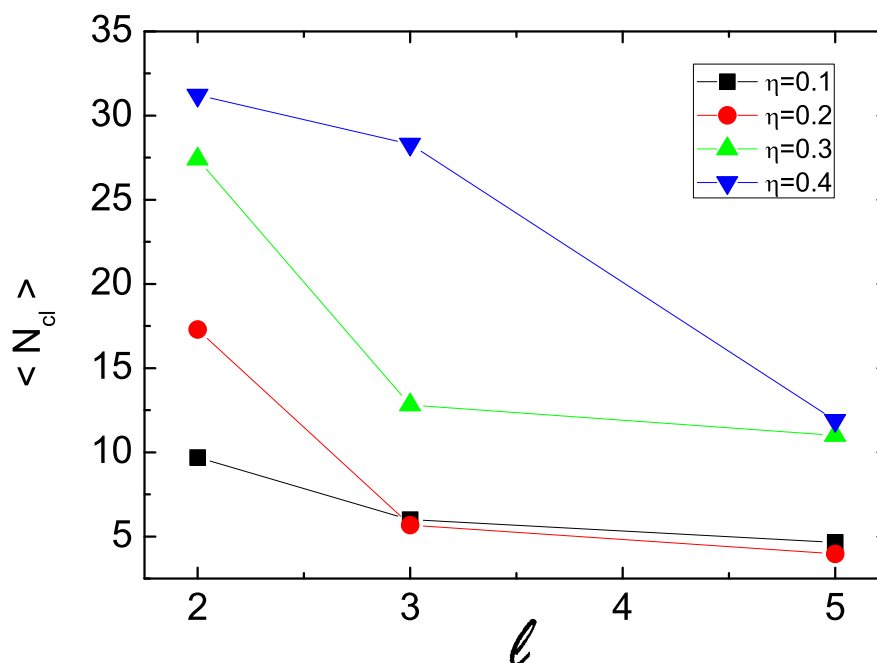


Figura 29: Número médio de barras por aglomerado em função do tamanho das mesmas

O gráfico da Figura 29, concretiza o que já podemos, de uma certa maneira, verificar nas configurações da Figura 28. À medida que o tamanho das barras aumenta, verifica-se uma queda no número médio de aglomerados. Essa tendência pode ser explicada em termos energéticos, ou seja, ao aumentarmos o tamanho das barras sugere-se que o termo atrativo líquido da interação de cada barra se torne cada vez mais alto e como consequência aumentando o tamanho de cada aglomerado, e assim diminuindo o número destes. Dessa forma, quando o sistema possui um sistema com grandes barras e um alto valor da taxa de ocupação, observa-se tanto na Figura 28 como na Figura 29 que o sistema apresenta um estado onde as nanobarras estão orientadas evidenciando uma fase chamada de fase nemática. Além disso, pode-se observar no gráfico da Figura 29 que o aumento da fração de ocupação do sistema tem como consequência o aumento do número de barras por aglomerado, exceto para alguns valores de  $l$  para  $\eta = 0.1$  e  $\eta = 0.2$ .

### 4.3.2 Influência da Temperatura

Todos os resultados até aqui discutidos, foram feitos para um mesmo valor de temperatura. Nesta sessão, verificamos a influência da temperatura no sistema. Primeiramente, verificaremos o comportamento da formação de aglomerados ao aumentarmos o valor da

temperatura,

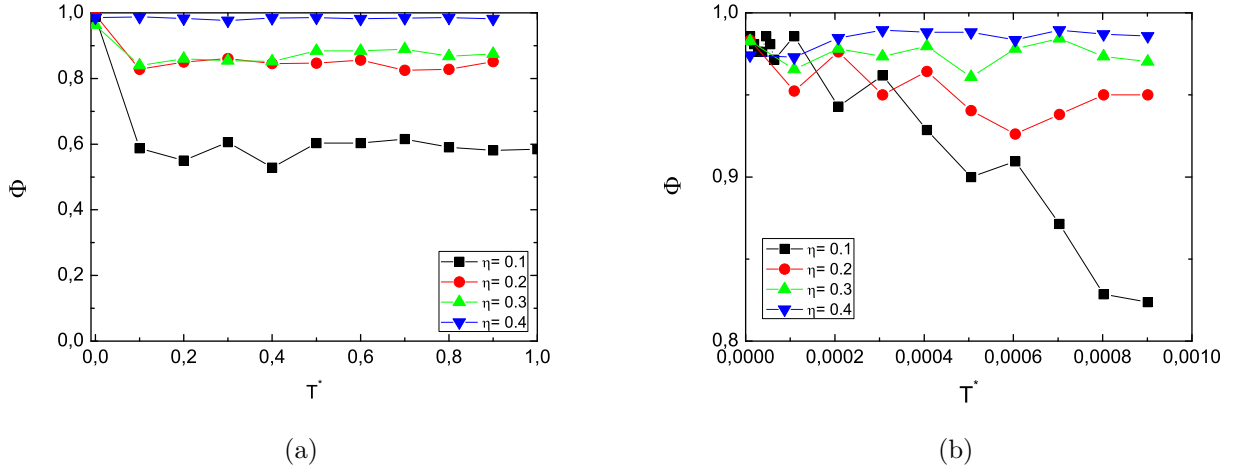


Figura 30: Polimerização em função da temperatura para diversos casos de fração de ocupação  $\eta$ . (a) Barras com número de partículas  $l = 2$  (b) Barras com número de partículas  $l = 3$ .

Como verificado anteriormente, para maiores valores de fração de ocupação  $\eta$  temos maiores valores de  $\langle N_{cl} \rangle$  e conseqüentemente tem-se um maior valor de  $\Phi$ . Essa tendência permanece para diferentes valores de temperatura, principalmente para maiores valores desta. Pode-se verificar, de um modo geral, que o aumento da temperatura causa uma diminuição no valor da polimerização. Isso é devido a dissociação gradativa dos aglomerados frente ao aumento do deslocamento médio quadrático conseqüente do aumento da temperatura do sistema. Para o caso da Figura 30 (a), observamos que a polimerização se mantém aproximadamente constante para cada caso considerado de  $\eta$ . Na Figura 30 (b), para o caso em que  $l = 3$ , pode-se ver uma queda bem mais gradativa para o valor de  $\Phi$  em relação à temperatura, pois, para este caso, os intervalos de temperatura foram menores. Contudo, observa-se o mesmo comportamento de saturação de  $\Phi$ , em relação à temperatura, quando é aumentada a fração de ocupação  $\eta$  do sistema. A polimerização é mais sensível para menores valores de  $\eta$  devido o valor médio de barras por aglomerado ser menor, como vimos no gráfico da Figura 29, portanto uma diminuição de  $\langle N_{cl} \rangle$  para esses casos promove um maior efeito em  $\Phi$ . A dependência da polarização com a temperatura também foi estudada para esses casos,

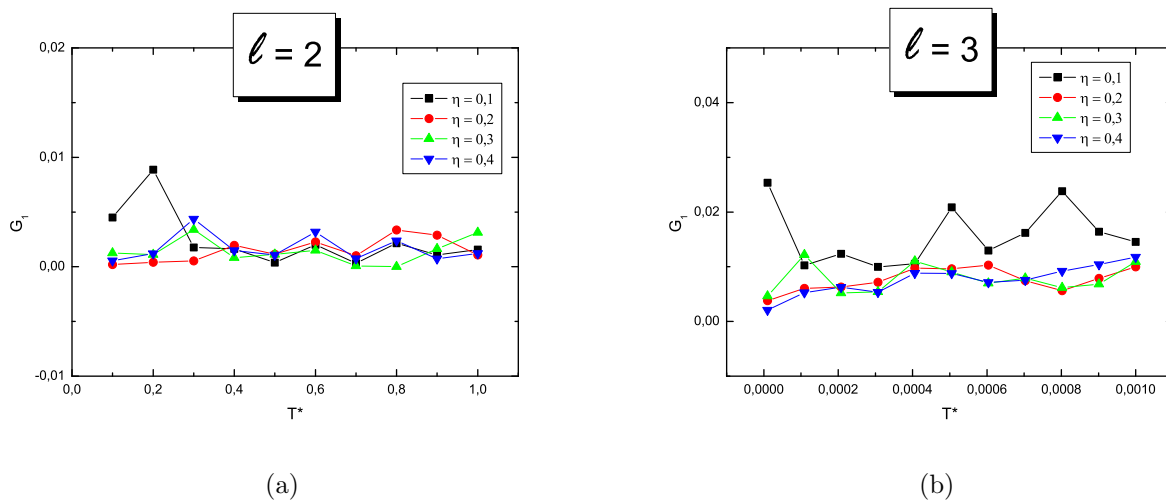


Figura 31: Polarização em função da temperatura (a)  $l = 2$  (b)  $l = 3$ .

De um modo geral, o valor da função  $G_1$  permaneceu com valores baixos em relação à temperatura, indicando que o aumento da temperatura manteve a ausência da orientação global para esses casos. O ideal é estudarmos o comportamento dessa função, para sistemas em que haja uma orientação global considerável, tal estudo pode ser verificado no gráfico da Figura 32

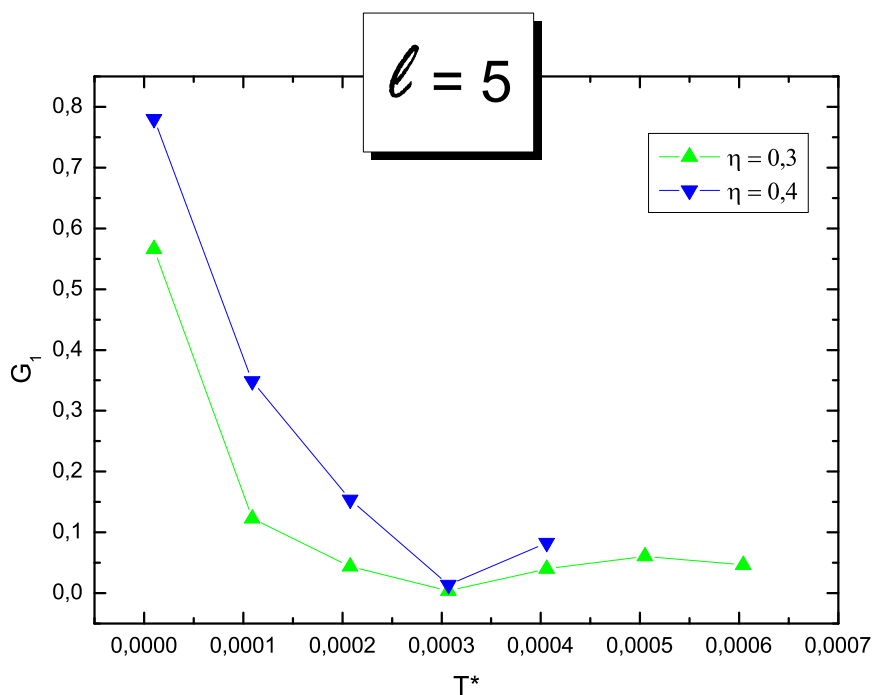


Figura 32: Polarização em função da temperatura para casos em que a fração de ocupação  $\eta$  foi suficiente para surgir uma orientação global para o caso em que  $l = 5$ .

Verificamos agora, pelo gráfico da Figura 32, que a temperatura tem o papel de diminuir a orientação global de estruturas mais ordenadas.

Para calcularmos propriedades termodinâmicas do sistema é necessário em que o número de constituintes do sistema seja grande o suficiente para se possa aproximar do limite termodinâmico, obtendo assim resultados mais confiáveis. Calculamos o calor específico a volume constante para o caso  $l = 2$ , pois é o caso em que a quantidade de barras pra cada valor de fração de ocupação é o maior. Esta propriedade foi avaliada de acordo com a relação:

$$C_v = \frac{dE}{dT} \quad (4.17)$$

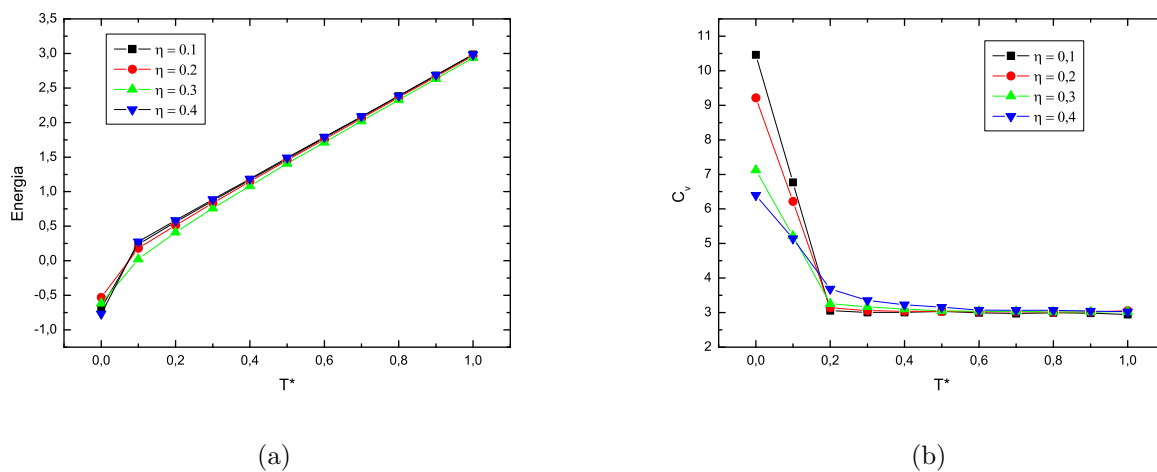


Figura 33: (a) Energia total em função da temperatura para o caso  $l = 2$  (b) Calor específico a volume constante para o caso  $l = 2$

Acredita-se que as propriedades acima são importantes e suficientes para descrever as fases do sistema de nanobastões que serão os próximos passos desse trabalho.



## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Foram estudadas as propriedades de auto-organização de partículas magnéticas. Estudamos a influência de duas características muito importantes nesse processo de auto-organização: o tipo de interação e a forma dessas partículas. Estudamos basicamente dois tipos de sistemas, o primeiro um sistema finito bi-dimensional binário de partículas magnéticas circulares confinadas, o segundo um sistema infinito bidimensional de barras magnéticas. No sistema binário, nossa metodologia de estudo se resumiu em dividir em dois grupos finitos de partículas circulares cujo valor de momento de dipolo magnético eram distintos. Fixamos o momento de um dos grupos  $\mu_f^*$ , o qual referenciamos as partículas como “fixas”, enquanto variamos o valor do outro grupo  $\mu_v^*$ , o qual o referenciamos as partículas como “variáveis”, daí analisamos como o sistema se auto-organiza para temperatura  $T = 0$ . Fizemos isso para três distribuições finitas  $20 = 10$  fixas +10 variáveis,  $19 = 10$  fixas +9 variáveis e  $19 = 6$  fixas +13 variáveis. Verificamos, de um modo geral, que à medida em que a razão  $\alpha = \frac{\mu_v^*}{\mu_f^*}$  se torna maior, os grupos tendem a se separar compondo anéis distintos de modo que aquelas partículas que possuem maior momento tendem a compor os anéis mais externos dos aglomerados, mostrando que a interação repulsiva anti-coalescente e dipolar supera a interação atrativa. Para as distribuições com 19 partículas, obtemos configurações, para valores mais baixos de  $\alpha$ , já obtidas em outros trabalhos para sistemas coulombianos e para sistemas dipolares.

Em seguida aplicamos um campo magnético uniforme paralelo ao plano de confinamento, verificamos a dependência das configurações com a intensidade do campo magnético aplicado. Observamos, para os valores de intensidade de campo considerado, que as estruturas tendem a se auto organizar em cadeias quando estas forem formadas por valores mais altos de  $\alpha$ , pois a repulsão para este tipo de sistema é maior. Através do estudo da magnetização do sistema, verificamos para quais valores de intensidade do campo, as estruturas ficam completamente alinhadas. Observamos que nem sempre a

magnetização possui um comportamento monotônico com o campo magnético. Vimos que a magnetização para o grupo em que possua um valor bem abaixo de momento de dipolo em relação ao outro, apresenta quedas de valores da magnetização mesmo ao aumentarmos a intensidade do campo, mostrando que o alinhamento de um dos grupos interfere diretamente no alinhamento do outro grupo.

Esse tipo de sistema abre diversos questionamentos e possibilidades de outras abordagens como variação de outros parâmetros, pode-se estudar a influência da temperatura na estabilidade das estruturas (*melting*), bem como pode-se estudar propriedades dinâmicas como difusão.

Na segunda parte desse trabalho estudamos um sistema infinito bidimensional de partículas com forma anisotrópica, do tipo barras. Basicamente estudamos a orientação global e formação de aglomerados desse tipo de sistema. Nosso estudo se baseou em analisar tais propriedades para diferentes tamanhos longitudinais dessas barras e diferentes valores de fração de ocupação. Verificamos que o aumento do tamanho longitudinal, bem como o aumento da fração de ocupação, tende a aumentar o grau de orientação global  $G_1$  do sistema. Os valores baixos de  $G_1$ , estão associados não somente a desorganização do sistema, mas a formação de aglomerados cuja organização das barras se dá de forma anti-paralela. A formação de aglomerados foi analisada através da função polimerização ( $\Phi$ ). Verificamos que o aumento do tamanho longitudinal das barras teve como consequência a diminuição do número médio de barras por aglomerado, indicando que tal aumento promove uma instabilidade nos aglomerados.

Em seguida estudamos a influência da temperatura no sistema. Os resultados indicam que a temperatura promove uma diminuição no valor da polimerização, consequente da dissociação dos aglomerados que esta causa. Observamos também que para estruturas mais orientadas, a temperatura promove uma diminuição desta orientação global do sistema.

Este último trabalho, de fato ainda não pôde ser finalizado, precisamos ainda verificar os valores de  $C_v$  para um maior número de barras em todos os casos, para nos aproximarmos do limite termodinâmico e termos resultados termodinâmicos mais confiáveis. Para daí construirmos um diagrama de fase característico desse sistema. Constituindo assim a primeira perspectiva deste trabalho. A anisotropia geométrica desse sistema promove um grande leque de possibilidades de estudo, visto que tais sistemas, comparados com sistemas isotrópicos, ainda é bastante desconhecido.

# REFERÊNCIAS

- [1] Magnetic nanoparticle design for medical applications. *Progress in Solid State Chemistry*, 34.
- [2] T. Albrecht, C. Bühner, M. Fähnle, K. Maier, D. Platzek, and J. Reske. First observation of ferromagnetism and ferromagnetic domains in a liquid metal. *Applied Physics A*, 65:215–220, 1997.
- [3] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford Science Publ. Oxford University Press, 1989.
- [4] Carlos E. Alvarez and Sabine H. L. Klapp. Percolation and orientational ordering in systems of magnetic nanorods. *Soft Matter*, 8:7480–7489, 2012.
- [5] J. Baumgartl. *Colloids as model systems for condensed matter*. PhD thesis, Stuttgart, 2007.
- [6] Vladimir M. Bedanov and François M. Peeters. Ordering and phase transitions of charged particles in a classical finite two-dimensional system. *Phys. Rev. B*, 49:2667–2676, Jan 1994.
- [7] Rainer Birringer, Helmut Wolf, Christian Lang, Andreas Tschöpe, and Andreas Michels. Magnetic Nanorods: Genesis, Self-Organization and Applications. *Z.Phys.Chem.*, 222:229, 2008.
- [8] Oscar Bomati-Miguel, Aldo F. Rebolledo, and Pedro Tartaj. Controlled formation of porous magnetic nanorods via a liquid/liquid solvothermal method. *Chem. Commun.*, 0:4168–4170, 2008.
- [9] G. A. Badini Confalonieri *et al.* Template-assisted self-assembly of individual and clusters of magnetic nanoparticles. *Nanotechnology*, 22(28), 2011.
- [10] P.P. Ewald. *Annalen der Physik*, 64:253, 1921.
- [11] W. P. Ferreira, F. F. Munarin, K. Nelissen, R. N. Costa Filho, F. M. Peeters, and G. A. Farias. Structure, normal mode spectra, and mixing of a binary system of charged particles confined in a parabolic trap. *Phys. Rev. E*, 72:021406, Aug 2005.
- [12] Munarin F.F. Estrutura, modos normais e melting de um sistema binário de partículas carregadas confinadas em um potencial parabólico. Master’s thesis, UFC, 2005.
- [13] A. V. Filinov, M. Bonitz, and Yu. E. Lozovik. Wigner crystallization in mesoscopic 2d electron systems. *Phys. Rev. Lett.*, 86:3851–3854, Apr 2001.

- [14] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, 1996.
- [15] Natalie A. Frey, Sheng Peng, Kai Cheng, and Shouheng Sun. Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage. *Chem. Soc. Rev.*, 38:2532–2542, 2009.
- [16] H. Goldstein. *Classical mechanics*. Addison-Wesley series in physics. Addison-Wesley Pub. Co., 1980.
- [17] Amit Goyal, Carol K. Hall, and Orlin D. Velev. Self-assembly in binary mixtures of dipolar colloids: Molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 133(6):064511, 2010.
- [18] D.J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. Pearson Education, Limited, 2012.
- [19] S.P. Gubin. *Magnetic Nanoparticles*. Wiley Online Library: Books. Wiley, 2009.
- [20] Ajay Kumar Gupta and Mona Gupta. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, 26(18):3995 – 4021, 2005.
- [21] Norman Hoffmann, Florian Ebert, Christos N. Likos, Hartmut Löwen, and Georg Maret. Partial clustering in binary two-dimensional colloidal suspensions. *Phys. Rev. Lett.*, 97:078301, Aug 2006.
- [22] Taeghwan Hyeon. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. *Chem. Commun.*, 0:927–934, 2003.
- [23] Ramos I. R. de Oliveira. Estudo de sistemas bi-dimensionais de partículas clássicas. Master’s thesis, UFC, 2010.
- [24] J. E. Jones. On the determination of molecular fields. ii. from the equation of state of a gas. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 106(738):463–477, 1924.
- [25] Mark Klokkenburg, Ben H. Ern e, Johannes D. Meeldijk, Albrecht Wiedenmann, Andrei V. Petukhov, Roel P. A. Dullens, and Albert P. Philipse. *In Situ* imaging of field-induced hexagonal columns in magnetite ferrofluids. *Phys. Rev. Lett.*, 97:185702, Nov 2006.
- [26] M. Kong and B. Partoens e F. M. Peeters. Structural, dynamical and melting properties of two-dimensional clusters of complex plasmas. *New Journal of Physics*, 5(23), 2003.
- [27] D.P. Landau and K. Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, 2009.
- [28] N.A. Lemos. *Mec nica Anal tica*. LIVRARIA DA FISICA, 2007.
- [29] J E Lennard-Jones. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society*, 43(5):461, 1931.

- [30] Chun-Nam Lok, Chi-Ming Ho, Rong Chen, Qing-Yu He, Wing-Yiu Yu, Hongzhe Sun, PaulKwong-Hang Tam, Jen-Fu Chiu, and Chi-Ming Che. Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 12:527–534, 2007.
- [31] Yoon M. and Bormann P. e Tománek. Targeted medication delivery using magnetic nanostructures. *J.Phys.:Condes.Matter*, 19, 2007.
- [32] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, Augusta H. Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [33] F. F. Munarin. *Estudo de sistemas bi-dimensionais de partículas clássicas*. PhD thesis, UFC, 2008.
- [34] F. F. Munarin, W. P. Ferreira, G. A. Farias, and F. M. Peeters. Ground state and normal-mode spectra of a two-dimensional system of dipole particles confined in a parabolic trap. *Phys. Rev. E*, 78:031405, Sep 2008.
- [35] E.J. Newman and G.T. Barkema. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Clarendon Press, 1999.
- [36] R.K. Pathria and P.D. Beale. *Statistical Mechanics*. Elsevier Science, 2011.
- [37] D.C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, 2004.
- [38] F. Reif. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. McGraw-Hill series in fundamentals of physics. McGraw-Hill, 1965.
- [39] S.R.A. Salinas. *Introdução a Física Estatística Vol. 09*. EDUSP, 1997.
- [40] C. Scherer. *Métodos Computacionais da Física*. Editora Livraria da Física, 2005.
- [41] Vitaly A. Schweigert and François M. Peeters. Spectral properties of classical two-dimensional clusters. *Phys. Rev. B*, 51:7700–7713, Mar 1995.
- [42] A.P.Andrews S.S.Das and S.C.Greer. *J.Chem.Phys.*, 95:2951, 1991.
- [43] H.J. Weber and G.B. Arfken. *Essential Mathematical Methods for Physicists*. Elsevier/Academic Press, 2004.
- [44] E. Wigner. On the interaction of electrons in metals. *Phys. Rev.*, 46:1002–1011, Dec 1934.
- [45] Lu Zhang, Quan Luo, Fan Zhang, Dong-Mei Zhang, Ying-Shuai Wang, Yun-Lu Sun, Wen-Fei Dong, Jun-Qiu Liu, Qi-Sheng Huo, and Hong-Bo Sun. High-performance magnetic antimicrobial janus nanorods decorated with ag nanoparticles. *J. Mater. Chem.*, 22:23741–23744, 2012.