



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



EVERTON ALMEIDA DE FREITAS

**AUTO-ORGANIZAÇÃO DE COLÓIDES MAGNÉTICOS ANISOTRÓPICOS EM
CAMPOS OSCILANTES**

FORTALEZA

2018

EVERTON ALMEIDA DE FREITAS

AUTO-ORGANIZAÇÃO DE COLÓIDES MAGNÉTICOS ANISOTRÓPICOS EM
CAMPOS OSCILANTES

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.

Orientador: Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira.

FORTALEZA
2018

EVERTON ALMEIDA DE FREITAS

AUTO-ORGANIZAÇÃO DE COLÓIDES MAGNÉTICOS ANISOTRÓPICOS EM
CAMPOS OSCILANTES

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 26/07/2018.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Levi Rodrigues Leite
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia
Afro-Brasileira (UNILAB)

Dr. Jorge Luiz Coelho Domingos
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- F936a Freitas, Everton Almeida de.
Auto-Organização de Colóides Magnéticos Anisotrópicos em Campos Oscilantes / Everton Almeida de Freitas. – 2018.
86 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira.
Coorientação: Dr. Jorge Luiz Coelho Domingos.
1. Hastes Magnéticas. 2. Dinâmica de Langevin. 3. Formação de Clusters. 4. Auto-Organização. 5. Efeitos de Sincronização. I. Título.

CDD 530

A Deus, aos meus pais e minha noiva Irisvânia.

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente agradeço a Deus, fonte de inspiração à minha espiritualidade.
- Agradeço aos meus familiares, em especial a minha mãe Maria Sueli Almeida dos Santos e ao meu pai Raimundo Gomes de Freitas 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.
- 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 orientador, e de servir para mim como exemplo de seriedade e profissionalismo sem esquecer o companheirismo e amizade.
- Aos demais professores do Departamento de Física da UFC, por todo conhecimento concedido durante minha formação acadêmica, em especial, aos professores Andrey Chaves, José Alves, José Ramos, Murilo Pereira, Ricardo Renan, Carlos William Paschoal e entre outros por suas contribuições ao meu aprendizado.
- Ao co-orientador Dr. Jorge Luiz Coelho Domingos, por exercer um papel fundamental neste trabalho sem o qual impossibilitaria a realização do mesmo. Pela grande paciência, seriedade e principalmente pelo companheirismo demonstrado. No papel como orientador, suas discussões e ensinamentos foram de vital importância para o alicerce de grande parte do meu conhecimento adquirido nesses últimos dois anos de mestrado.
- Ao Professor Dr. Levi Rodrigues Leite pela participação na banca examinadora.
- Aos meus grandes amigos do Departamento de Física da UFC, em especial, André Borba e Nathanael Sousa por toda a assistência e colaboração fornecida durante as atividades de pesquisa.
- Aos colegas do GTMC - Grupo de Teoria da Matéria Condensada, em especial ao Jorge Luiz Araújo, Davi Dantas, Danilo Borges, Sofia Magalhães e ao Prof. Dr. Diego Rabelo pelo companheirismo e trabalho em equipe.
- A todos os colegas de mestrado, Wellison, Thiago Felício, Adailton, Nicolas Carvalho, Mayra Padrón, Raul Peixoto, Ejackson, Maciel, Daniel, Matheus Pinheiro, Rubens, Levi Félix, Luan Misael, Lucas Miranda, Gerson Cordeiro e Leylanne Dayse por todo o companheirismo proporcionado.
- Aos demais amigos do Departamento de Física.
- À minha noiva Irisvânia (Vânia) pelo apoio e ter sido compreensiva nos momentos de ausência necessária. Por tornar minha vida mais prazerosa e adicionar mais um sentimento à ela. Estou ciente de que ser noiva de um estudante de física não é nada fácil. Obrigado por existir.
- Aos funcionários do Departamento de Física, em especial à Rejane pela facilidade e apoio.
- Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro à pesquisa científica, realizada durante os meus dois anos de mestrado.

RESUMO

Estuda-se neste trabalho um sistema bidimensional de colóides magnéticos com geometria anisotrópica (hastes) sujeito à ação de um campo magnético externo oscilante no tempo. Especificamente, as propriedades estruturais e dinâmicas (difusão e sincronização) dos arranjos auto-organizados são analisadas em função da direção do momento de dipolo magnético intrínseco das hastes em relação à sua direção axial e da intensidade e frequência de oscilação do campo magnético externo. O estudo é desenvolvido através de simulações computacionais utilizando-se as técnicas de dinâmica de Langevin. O desvio dos momentos magnéticos das hastes coloidais, em relação à sua direção axial, é inspirado em desenvolvimentos experimentais recentes, e este fato é relevante no estado de agregação microscópico do sistema. Por exemplo, estruturas sólidas podem ser observadas em sistemas cujos momentos magnéticos são dispostos perpendiculares ao eixo da haste coloidal, o que contrasta ao estado líquido encontrado quando um pequeno desvio é considerado na direção dos dipolos magnéticos. Além disso, a resposta dinâmica das hastes magnéticas ao campo magnético externo oscilante é fortemente afetada em função desta característica.

Em relação a sincronização entre a direção dos colóides magnéticos e a direção do campo magnético externo, observa-se que a intensidade e frequência de oscilação deste último são parâmetros importantes, que definem regimes bem distintos de sincronização. Um conjunto de diagramas de fase são apresentados, mostrando em que intervalos da intensidade e frequência de oscilação do campo magnético externo os diferentes arranjos auto-organizados podem ser observados.

Palavras-chave: Hastes Magnéticas. Dinâmica de Langevin. Formação de *Clusters*. Auto-Organização. Efeitos de Sincronização.

ABSTRACT

A two-dimensional system of magnetic colloids with anisotropic geometry (rods) subjected to an oscillating external magnetic field is studied in this work. Specifically, the structural and dynamical properties (diffusion and synchronization) of the self-organized configurations are analyzed as a function of the misalignment of the intrinsic magnetic dipole moment of the rods with respect to their axial direction, and also as a function of the intensity and frequency of oscillation of the external magnetic field. The system is studied by means of Langevin Dynamics simulations. The misalignment of the dipole, relative to their axial direction, is inspired by recent experimental and theoretical studies, and this fact is relevant in the microscopic aggregation states of the system. For example, solid structures can be observed in systems whose magnetic moments are arranged perpendicular to the axis of the colloidal rod, which contrasts with the liquid state found when a small misalignment is considered. In addition, the dynamic response of the magnetic rods to the oscillating external magnetic field is strongly affected as a function of this characteristic.

Regarding the synchronization between the direction of the magnetic colloids and the direction of the external magnetic field, it is observed that the its intensity and frequency of oscillation are important parameters, which define very distinct regimes of synchronization. A set of phase diagrams are presented, showing in what intervals the intensity and frequency of oscillation of the external magnetic field the different self-organized structures can be observed.

Keywords: Magnetic Rods. Langevin Dynamics. Cluster Formation. Self-Organization. Synchronization Effects.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Fonte: Elaborada pelo autor. Exemplos de sistemas de matéria mole. (a) Poliestirenos, (b) gelatinas, (c) detergentes, (d) monitor LCD.	19
Figura 1.2	Fonte: [2]. Triângulo ilustrativo mostrando o contínuo de moléculas e materiais que preenchem o espaço entre colóides esféricos, polímeros flexíveis e surfactantes.	20
Figura 1.3	Fonte: Elaborada pelo autor. Exemplos de sistemas coloidais. (a) Tintas, (b) Vírus, (c) Leite, (d) Ferrofluido, (e) Cristais coloidais.	22
Figura 1.4	Fonte: Elaborada pelo autor. Curva de potencial LJ, na qual contém uma região referente à atração dipolo-dipolo (wan der Walls) e uma região referente a uma repulsão de Pauli. Na figura, σ representa o diâmetro da partícula e ϵ a profundidade do potencial na qual rege a força de interação.	24
Figura 1.5	Fonte: Elaborada pelo autor. Potencial <i>DSS</i> de pares para diferentes configurações em função da separação inter-partícula. Para finalidades de comparação, a curva LJ também é plotada na linha sólida preta. Um esboço com os parâmetros relevantes na interação também é incluído.	26
Figura 1.6	Fonte:[24]. Imagem por microscopia eletrônica de transmissão (<i>Trasmission Electron Microscopy - TEM</i>) da dispersão do composto Fe_2O_4 em uma solvente de $C_{10}H_8$. (a) na ausência de campo magnético externo. (b) na presença de um campo magnético homogêneo (de intensidade $0, 2T$).	27
Figura 1.7	Fonte:[32]. Dois tipos de abordagens possíveis para a simulação de nanohastes magnéticas: (a) abordagem via MNR, no qual cada partícula possui um diâmetro σ e momento de dipolo m . O comprimento de cada haste é $l\sigma$. (b) Um bastão com formato elíptico, de momento de dipolo m_e e eixos menor $2b$ e maior $2a$, respectivamente.	29
Figura 1.8	Fonte:[33]. As ilustrações (a), (b) e (c) mostram experimentalmente imagens (via microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FESEM)) de partículas com formato semelhante a um amendoim, com um momento de dipolo na direção transversal.	29
Figura 2.1	Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração de uma haste formada por três partículas (i, j e m), com aspecto linear, onde pode-se ver o vetor unitário que representa o eixo da haste (\hat{s}) e d_i representa uma distância do ponto onde ocorre a interação em relação ao centro de massa (CM) da haste.	34

Figura 2.2	Fonte: [35]. Ilustração de um sistema bidimensional sob condições periódicas de contorno (PBC) A caixa amarela central representa a caixa de simulação <i>real</i>	37
Figura 2.3	Fonte: [35]. Alguns exemplos de espaços de fase clássicos. (a) Espaço de fase de uma partícula livre onde $0 < x < L$ bem como p e $p + \delta p$. (b) Espaço de fase de um oscilador harmônico com energias E e $E + \delta E$	38
Figura 3.1	Fonte: [52]. Ilustração bidimensional de partículas <i>Janus</i> em um campo magnético rotacional (a) Um cristal ordenado de forma hexagonal em um campo \vec{B} rotacional. A seta amarela denota a rotação das partículas e a seta preta indica a rotação de toda a peça de cristal; (b) Par de potencial $U(r)$ em unidades de $10^{-18} J$, calculada para $U(r) = \frac{\mu_0 m^2}{8\pi r^3} + 2\pi\epsilon\epsilon_0\zeta^2 R \ln[1 + e^{-\kappa(r-d)}]$, no qual ϵ é a constante dielétrica da água, ϵ_0 é a permissividade elétrica do espaço livre, μ_0 é a permeabilidade magnética do espaço livre, m é o módulo do dipolo magnético, ζ é o potencial-zeta da partícula ($-34 \pm 6 mV$), e κ^{-1} é o comprimento de onda de Debye ($\approx 160 nm$). A distância inter-partícula r é normalizada para o diâmetro da partícula d . De cima para baixo, as curvas correspondem a pares de potenciais em campos externos de 1, 2, 4, 10 e $20 mT$. As forças relevantes são as seguintes: \vec{F}_e (força de repulsão eletrostática), \vec{F}_{mag} (força de atração magnética de tempo médio) e \vec{F}_{shear} (força de cisalhamento hidrodinâmico); (c) Fotografia instantânea de uma região pequena do cristal com simetria quadrada, formado por partículas em um campo rotacional de $5 mT, 20 Hz$; (d) Ilustrações esquemáticas da estrutura mostrada em (c), como visto de cima (cima) e de lado (abaixo). Barras de escala: $2 \mu m$	43
Figura 3.2	Fonte: [53]. (a) Uma configuração experimental. Quatro eletromagnetos controlados por computador geram um campo magnético oscilante no plano das partículas; (b) Forças magnéticas entre duas partículas paramagnéticas para um campo magnético externo. Cada partícula possui um momento $\vec{\mu}_M$ na direção do campo magnético aplicado e um momento $\vec{\mu}_N$ ao longo do eixo que liga os centros de massa de cada esfera.	44
Figura 3.3	Fonte: [47]. Uma seção delgada com 0, 1 do volume de simulação é visualizada ao longo do eixo z para ilustrar os domínios de simetria hexagonal, bem como os limites desse domínio.	45

Figura 3.4	Fonte: Elaborada pelo autor. Figura esquemática representando a interação entre partículas polarizáveis. (a) Ilustração de duas partículas polarizáveis i e j , que interagem de acordo com o potencial dipolar efetivo de tempo médio, no ponto de vista tridimensional. (b) Idem de (a), sendo que dessa vez o ponto de vista é bidimensional. Note que os ângulos $\Theta_{z,\vec{r}_{ij}}$ nas duas figuras mudam, refretindo na análise do potencial dipolar efetivo.	46
Figura 3.5	Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração esquemática da interação entre duas hastes magnéticas com: (a) indicação de parâmetros importantes da interação de pares; (b) arranjo estilo "fita"; (c) arranjo estilo "cabeça-calda" ("head-to-tale").	47
Figura 3.6	Fonte: [31]. Gráfico que relaciona a energia do par de interação como uma função da separação inter-haste (r') com respeito aos parâmetros α e θ	53
Figura 3.7	Fonte: [60]. (a) No centro existe uma partícula de referência (círculo escuro central). Os círculos ao redor representam outras partículas no sistema. Um anel centrado é desenhado como referência e possui raio r , e largura dr . (b) Mostramos a típica função de distribuição radial no caso de um sistema de Lennard-Jones na fase líquida.	54
Figura 3.8	Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração mostrando os três tipos de configurações auto-organizadas presentes nos resultados. (a) aglomeração dinâmica ($B_0 = 50; \omega_0 = 5$). (b) configuração dispersa ($B_0 = 30; \omega_0 = 15$). (c) <i>cluster</i> ($B_0 = 10; \omega_0 = 15$). Essas três configurações são obtidas para um ângulo de desalinhamento do dipolo $\Psi = 15^\circ$	57
Figura 3.9	Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração no qual mostra os diagramas de fase, relacionando os valores da amplitude do campo B_0 e a frequência de oscilação desse campo ω_0 , para ângulos Ψ variando de 15° até 90° . O símbolo quadrado com contorno vermelho indica agregação dinâmica, o símbolo triangular com contorno verde indica a fase dispersa e o símbolo circular com contorno azul indica a fase <i>cluster</i>	58
Figura 3.10	Fonte: Elaborada pelo autor. Gráficos de função de auto-correlação de orientação de dipolos para $B_0 = 20$, com ângulos $\Psi = 15^\circ, 45^\circ, 90^\circ$, nas situações (a) $\omega_0 = 5$ (b) $\omega_0 = 30$	59
Figura 3.11	Fonte: Elaborada pelo autor. Gráficos de função de auto-correlação de orientação de dipolos para $B_0 = 30$, com ângulos $\Psi = 15^\circ, 45^\circ, 90^\circ$, nas situações (a) $\omega_0 = 5$ (b) $\omega_0 = 30$	59

Figura 3.12	Fonte: Elaborada pelo autor. Gráficos de função de auto-correlação de orientação de dipolos para $B_0 = 50$, com ângulos $\Psi = 15^\circ, 45^\circ, 90^\circ$, nas situações (a) $\omega_0 = 5$ (b) $\omega_0 = 30$	60
Figura 3.13	Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração do caso $B_0 = 10$, onde (a) diagrama de $g(r)$ para $\Psi = 15^\circ$; (b) configurações auto-organizadas correspondentes ao item (a).	60
Figura 3.14	Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração do caso $B_0 = 10$, onde (a) diagrama de $g(r)$ para $\Psi = 90^\circ$; (b) configurações auto-organizadas correspondentes ao item (a).	61
Figura 3.15	Fonte: Elaborada pelo autor. Comparação dos gráficos da função de auto-correlação de orientação de dipolos para $B_0 = 10$ nas situação (a) $\Psi = 15^\circ$ e (b) $\Psi = 90^\circ$	61
Figura 3.16	Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração do caso $B_0 = 20$, onde (a) diagrama de $g(r)$ para $\Psi = 45^\circ$; (b) configurações auto-organizadas correspondentes ao item (a).	62
Figura 3.17	Fonte: Elaborada pelo autor. Gráfico da função de auto-correlação de orientação de dipolos para $B_0 = 20$ na situação. Com o aumento de ω_0 , a correlação cai mais lentamente, conseqüente da baixa sincronização do sistema com o campo.	63
Figura 3.18	Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração do caso $B_0 = 30$, onde (a) diagrama de $g(r)$ para $\Psi = 30^\circ$; (b) configurações auto-organizadas correspondentes ao item (a).	63
Figura 3.19	Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração do caso $B_0 = 30$, onde (a) diagrama de $g(r)$ para $\Psi = 90^\circ$; (b) configurações auto-organizadas correspondentes ao item (a), mostrando uma coexistência entre os três tipos de agregados.	64
Figura 3.20	Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração do caso $B_0 = 50$, onde (a) diagrama de $g(r)$ para $\Psi = 90^\circ$; (b) configurações auto-organizadas correspondentes ao item (a), mostrando a evolução das estruturas de agregados dinâmico para configurações dispersas com a frequência crescente.	65
Figura 3.21	Fonte: Elaborada pelo autor. Gráfico da função de auto-correlação de orientação de dipolos para o caso $B_0 = 50, \Psi = 90^\circ$, para diferentes valores de ω_0	66
Figura 3.22	Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração do caso $B_0 = 20$ e $\Psi = 15^\circ$, onde podemos analisar os resultados difusivos (a) via MSD ; (b) com base nas mudanças de agregação.	66
Figura 3.23	Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração do caso $B_0 = 20$, comparando as situações onde (a) $\Psi = 15^\circ$ e (b) $\Psi = 75^\circ$, onde podemos perceber que o coeficiente de difusividade depende para valores altos de campo.	67

Figura 3.24	Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração do caso $B_0 = 50$, onde (a) $B_0 = 50$ e $\Psi = 15^\circ$ e (b) $B_0 = 50$ e $\Psi = 75^\circ$	68
Figura B.1	Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração de uma transformação de coordenadas, onde (a) o vetor \vec{A} está colocado sob uma haste no sistema velho xy e (b) o mesmo vetor \vec{A} agora descrito em termos do sistema novo.	78
Figura B.2	Fonte: Elaborada pelo autor. Para partículas esféricas, a força de fricção atua sempre na mesma direção de \vec{v} , porém em sentido contrário ao de \vec{v}	79
Figura B.3	Fonte: Elaborada pelo autor. Para partículas de formato anisotrópico, como no caso de uma haste, a força de fricção <i>pode</i> atuar em qualquer direção, de tal forma que ela não necessariamente é colinear com a direção da velocidade da haste \vec{v}	79
Figura B.4	Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração esquemática de uma haste para a análise das forças de fricção no caso especial onde \vec{v}_b é perpendicular ao versor \hat{s}	81
Figura B.5	Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração esquemática de uma haste para a análise das forças de fricção no caso especial onde \vec{v}_b é paralelo ao versor \hat{s}	81

LISTA DE SÍMBOLOS

k_B	Constante de Boltzmann
T	Temperatura
σ	Tensão de Cisalhamento, Diâmetro da Partícula
\vec{F}	Força
V	Volume, Potencial de Interação
N	Número de Partículas
K	Módulo de Compressibilidade, Energia Cinética
G	Módulo em Cisalhamento, Coeficiente de Elasticidade
$\overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_T$	Tensor de Fricção Translacional
ϵ	Constante de interação Lennard-Jones
$\vec{\mu}$	Momento de Dipolo
l	Razão de Aspecto
\mathcal{L}	Lagrangeana
\mathcal{H}	Hamiltoniana
m	Massa
\mathcal{I}	Momento de Inércia
\hat{s}	Versor de Orientação
\vec{L}	Momento Angular
$\vec{\omega}$	Velocidade Angular, Frequência Angular
\vec{u}	Velocidade Tangencial
\vec{a}	Aceleração Tangencial
\vec{r}	Vetor Posição da Partícula
\vec{v}_{CM}	Velocidade do Centro de Massa
\vec{R}_{CM}	Posição do Centro de Massa
η	Fração de Ocupação
\vec{B}	Campo Magnético
Ψ	Ângulo de Desalinhamento do Dipolo
$\vec{N}, \vec{\tau}$	Torque
Γ_R	Coeficiente de Fricção Rotacional
D	Coeficiente de Difusão
$\vec{\xi}$	Força Gaussiana Generalizada
γ	Deformação

\mathcal{M}	Magnetização Total das Partículas
\mathcal{M}_{esfera}	Magnetização da Esfera Dipolar
B^\dagger	Campo Magnético da Simulação
μ^\dagger	Momento de Dipolo da Simulação

LISTA DE SIGLAS

DSS	<i>Dipolar Soft Sphere</i> - Esfera Mole Dipolar
DHS	<i>Dipolar Hard Sphere</i> - Esfera Dura Dipolar
ST	<i>Stockmayer</i> - Potencial de Stockmayer
MD	<i>Molecular Dynamics</i> - Dinâmica Molecular
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
FN	<i>Ferromagnetic Nanoparticle</i> - Nanopartícula Ferromagnética
PBC	<i>Periodic Boundary Conditions</i> - Condições Periódicas de Contorno
RDF	<i>Radial Distribution Function</i> - Função de Distribuição Radial
LD	<i>Langevin Dynamics</i> - Dinâmica de Langevin
MSD	<i>Mean Squared Displacement</i> - Deslocamento Quadrático Médio
2D	<i>Two-Dimensional</i> - Bidimensional
3D	<i>Three-Dimensional</i> - Tridimensional
MN	<i>Magnetic Nanoparticle</i> - Nanopartícula Magnética
MNR	<i>Magnetic Nanorod</i> - Nanohaste Magnética
DD	<i>Dipole-Dipole</i> - Dipolo-dipolo
ID	Interdipolar
LC	<i>Liquid Crystal</i> - Cristal Líquido
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i> - Tela de Cristal Líquido
CM	<i>Center of Mass</i> - Centro de Massa
LJ	<i>Lennard-Jones</i> - Lennard-Jones
pH	<i>Potential of Hydrogen</i> - Potencial Hidrogeniônico
SFD	<i>Single File Diffusion</i> - Difusão Simples em Fila

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO E VISÃO GERAL

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Sistemas de Matéria Condensada Mole (<i>Soft Condensed Matter</i>)	19
1.2	Dispersão Coloidal	22
1.2.1	<i>Interação par entre colóides</i>	23
1.2.2	<i>Nanopartículas magnéticas</i>	26
1.2.3	<i>Hastes Magnéticas</i>	28

MÉTODOS NUMÉRICOS 30

2	MÉTODOS NUMÉRICOS	31
2.1	Simulação de Dinâmica Molecular	31
2.1.1	<i>Condições periódicas de contorno</i>	36
2.1.2	<i>Mecânica estatística e dinâmica molecular</i>	38
2.2	Dinâmica de Langevin	40

AUTO-ORGANIZAÇÃO DE HASTES MAGNÉTICAS DE DIPOLOS AJUSTÁVEIS CONDUZIDOS POR CAMPOS OSCILANTES 41

3	AUTO-ORGANIZAÇÃO DE FILAMENTOS RÍGIDOS MAGNÉTICOS BIDIMENSIONAIS DE DIPOLOS AJUSTÁVEIS CONDUZIDOS POR CAMPOS ROTACIONAIS	42
3.1	Motivação	42
3.2	Modelo e Métodos de Simulação	46
3.2.1	<i>Aspectos estruturais</i>	52
3.2.1.1	<i>Formação de aglomerados (clusters)</i>	52
3.2.1.2	<i>Função de correlação de pares ($g(r)$)</i>	53
3.2.2	<i>Aspectos dinâmicos</i>	54
3.2.2.1	<i>Deslocamento quadrático médio (MSD)</i>	54
3.2.2.2	<i>Função de auto-correlação de orientação de dipolos</i>	56
3.3	Resultados e Discussão	56

	OBSERVAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO	69
4	OBSERVAÇÕES FINAIS	70
5	CONCLUSÃO	71
	APÊNDICES	72
	APÊNDICE A - ESTUDO DE FORÇAS ERRÁTICAS SOBRE UMA HASTE	
	MAGNÉTICA	73
A.1	Forças de Flutuação	73
A.2	Discussão sobre as Condições de Ruído Branco	76
	APÊNDICE B - TENSOR DE FRICÇÃO TRANSLACIONAL PARA UMA	
	HASTE MAGNÉTICA	78
	REFERÊNCIAS	82

INTRODUÇÃO E VISÃO GERAL

1 INTRODUÇÃO

1.1 Sistemas de Matéria Condensada Mole (*Soft Condensed Matter*)

A física da matéria condensada é um campo de estudo da Física que lida com as propriedades físicas tanto macroscópicas quanto microscópicas da matéria. Tal campo de estudo fornece uma compreensão para descrever e determinar o que acontece com sistemas constituídos de um número enorme de partículas (partículas essas em interação), como sólidos e líquidos, por exemplo. Em outras palavras, pode-se dizer que a física da matéria condensada é o estudo de todos os estados da matéria de muitos corpos, desde gases diluídos e sólidos quânticos até células vivas e plasmas de quark-glúon [1]. Contudo, a física da matéria condensada costuma ser classificada da seguinte maneira:

- Física da matéria condensada na forma *dura* (*Hard Condensed Matter* ou *Hard Matter*) - geralmente aborda os materiais com rigidez estrutural, como sólidos cristalinos e não cristalinos, vidros, metais, isolantes e semicondutores;
- Física da matéria condensada na forma *mole* (*Soft Condensed Matter* ou *Soft Matter*) - Compreende uma variedade de sistemas físicos que são deformados ou alterados estruturalmente via tensão térmica ou tensão mecânica da magnitude de flutuações térmicas. Esses sistemas incluem polímeros, biomateriais, cristais líquidos e colóides.



Figura 1.1 – Fonte: Elaborada pelo autor. Exemplos de sistemas de matéria mole. (a) Poliestirenos, (b) gelatinas, (c) detergentes, (d) monitor LCD.

A Fig. 1.1 ilustra alguns exemplos proeminentes de matéria condensada mole: polímeros (poliestirenos), gelatinas, detergentes, e monitores de cristal líquido (*Liquid Crystal Display - LCD*).

A física da matéria condensada na forma “mole” está condicionado a sistemas que não podem ser designadas unicamente como sendo sólidos cristalinos ou líquidos simples. Dessa forma, tal classificação costuma ser comumente designada como matéria mole (*soft matter*). Apesar de que eles sejam mostrados como materiais diferentes, os sistemas de matéria mole atualmente assumem a existência de um grupo contínuo de sistemas e moléculas os quais podem ser inseridos entre esses quatro exemplos de materia mole básicos (conforme a Fig. 1.1)[2]. A Fig. 1.2 mostra tal situação.

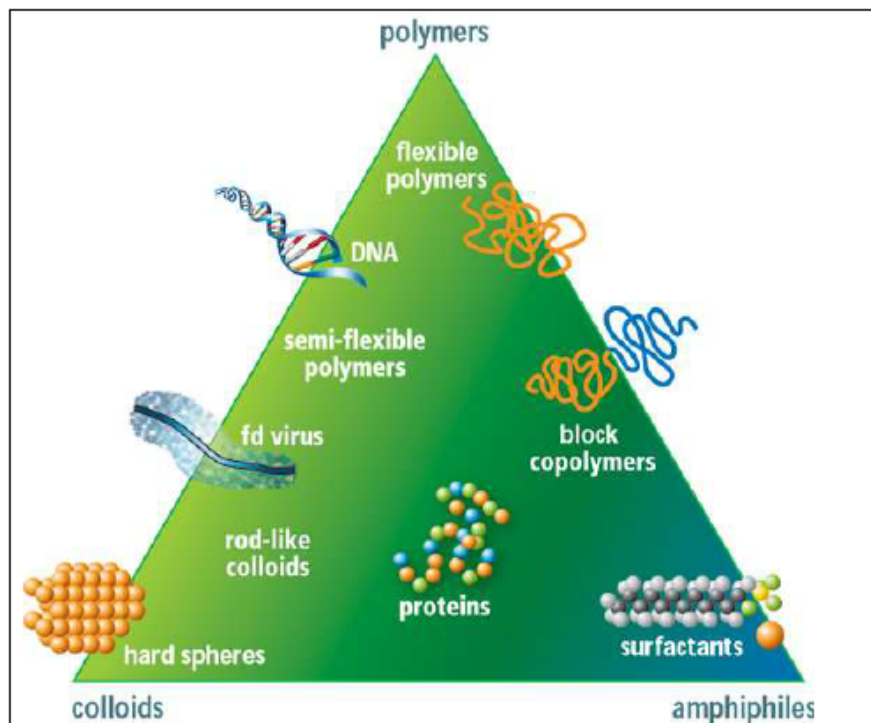


Figura 1.2 – Fonte: [2]. Triângulo ilustrativo mostrando o contínuo de moléculas e materiais que preenchem o espaço entre colóides esféricos, polímeros flexíveis e surfactantes.

O DNA, os vírus e as proteínas na Fig. 1.2 constituem os materiais primários aos quais é feita a matéria biológica. É devido a isso que existe uma relação íntima entre a biologia e a física da matéria mole. Os sistemas de matéria mole são caracterizados desde a escala de comprimento entre o atômico passando por escalas macroscópicas. Essas características são importantes pois tornam os sistemas de matéria mole fáceis de estudo, considerando o ponto de vista rudimentar. No tocante à descrição teórica bem como às simulações computacionais, é possível utilizar representações rudimentares (simplificadas), chamadas de *coarse-grained*, no qual não existe uma preocupação em relação a todos os detalhes de escala atômica (ligações

químicas ou processos de hibridização, por exemplo) [3, 4]. Outra característica dos estudos em matéria mole consiste em apresentar respostas grande e não linear no que concerne a forças fracas. As borrachas (ou seja, polímeros), por exemplo, podem ser esticadas por um fator de 2, 3 ou até mais de seu comprimento inicial e sua resposta de ordem mecânica não pode ser descrita por uma relação linear entre tensão e deformação [6, 7]. Além disso, devido a sua escala de comprimento, eles estão sujeitos ao movimento browniano [5], ao qual faz com que suas propriedades físicas possuam escalas de energia geralmente da ordem de $k_B T$, confirmando que efeitos de ordem quântica podem ser desconsiderados. Caso a interação entre os constituintes for fraca o suficiente, então as agitações térmicas, resultantes da dinâmica browniana, permitirão que as partículas façam ajustes em suas posições e orientações, no intuito de obter a configuração mais favorável. Esse processo é designado de *self-organization* (auto-organização). A escala de comprimento e as fracas interações são características pelas quais a matéria mole é considerada mole. Existem dois parâmetros da matéria no qual a característica mole pode ser avaliada, isto é, o módulo de compressibilidade (K) e o módulo em cisalhamento (G). Este último deriva da definição de tensão de cisalhamento (σ):

$$\sigma = G\gamma, \quad (1.1)$$

onde γ é a deformação relativa em um material e G é o coeficiente de elasticidade, o qual é definida como a razão entre a força e a área, isto é, G possui as unidades de pressão. Assim, o parâmetro G pode, também, ser escrito como uma razão entre a energia envolvida e o volume:

$$G = \frac{F}{A} = \frac{E}{V}. \quad (1.2)$$

Para sólidos a nível molecular, a energia envolvida é basicamente a energia de ligação ($E \approx 1eV$) e a escala de comprimento é da ordem de distâncias interatômicas (ou seja, $V \approx 1\text{\AA}^3 = 1 \times 10^{-30}m^3$). Dessa forma, como o módulo de compressibilidade é $K \approx 3G$, então isso está na ordem de gigapascal (GPa). Se fizermos uma análise similar no caso de sistemas de matéria mole, como por exemplo, para sistemas coloidais, então a energia envolvida estará na ordem de $k_B T$ ($E \approx k_B T$) e $V \approx 1nm^3 (\approx 1 \times 10^{-27}m^3)$. Portanto, $G \approx 4mPa$ ($\approx 4 \times 10^{-3}Pa$). Como consequência, o módulo de compressibilidade no caso de sistemas coloidais típicos diferem em cerca de treze (13) ordens de magnitude de sólidos moleculares. De uma forma geral, os materiais moles são tipicamente algo entre onze (11) e quatorze (14) ordens de magnitude mais moles que os materiais comuns [6]. Uma classe relevante de sistema de matéria mole consiste nas *dispersões coloidais*. Essa classe de sistemas desempenha um papel importante no que concerne a estruturas moles auto-organizadas, bem como são objeto do estudo da presente dissertação. Primeiramente, discutimos acerca das dispersões coloidais

de forma detalhada.

1.2 Dispersão Coloidal

Os Sistemas coloidais (ou colóides) são sistemas dotadas de pequenas partículas suspensas em um fluido, cujo tamanho típico é entre 1 nanômetro ($1nm$) até 20 micrômetros ($20\mu m$). Esses sistemas se comportam frequentemente como sólidos ou como líquidos regulares.

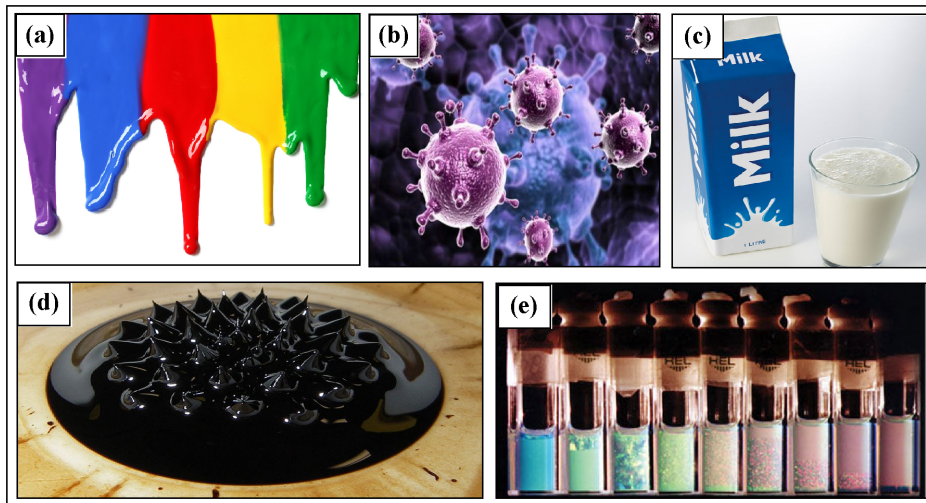


Figura 1.3 – Fonte: Elaborada pelo autor. Exemplos de sistemas coloidais. (a) Tintas, (b) Vírus, (c) Leite, (d) Ferrofluido, (e) Cristais coloidais.

A Figura 1.3 ilustra alguns exemplos de sistemas coloidais, como tintas, vírus, leite, ferrofluido e cristais coloidais. Os sistemas moleculares e atômicos possuem uma diferença em termos da identificação se comparados a sistemas coloidais. Essa diferença deve-se ao fato que seus constituintes primários, as pequenas partículas são grandes o suficiente para serem visualizadas sob o auxílio de um microscópio. Os sistemas coloidais possuem propriedades em comum com sistemas moleculares no que concerne aos fenômenos de transições de fase por exemplo a cristalização, a separação de fase gás-líquido e a formação de fases nemática e esmética e fenômenos críticos por exemplo o retardamento crítico de difusão e a opalescência crítica. Devido a isso, os sistemas coloidais têm sido usados também como sistemas modelo para a compreensão de muitas propriedades de materiais moleculares ou até mesmo materiais atômicos. Pelo fato de sua dinâmica ser lenta, podemos visualizar a evolução desses sistemas em tempo real. Basta observarmos tal dinâmica com a ajuda de técnicas de microscopia de vídeo, por exemplo. Uma forma de podermos descrever isso é utilizando a definição do coeficiente de difusão (D) em termos da energia térmica ($k_B T$), do coeficiente de viscosidade (η) e do diâmetro da partícula (a), no qual, de forma grosseira, $D \approx k_B T / \eta a$.

Pelo fato do grande comprimento relativo da escala de a , o coeficiente de difusão para materiais moles é tipicamente quatro ordens de grandeza menor que os valores típicos do coeficiente de difusão para materiais duros. Dessa forma, o relaxamento típico está em algo entre microssegundos e centenas de segundos. Assim, o estudo experimental de sistemas coloidais geralmente é muito mais simples comparado a sistemas moleculares. As partículas dispersas nesses sistemas geralmente são grandes o suficiente para que a descrição do solvente seja caracterizado como homogêneo e contínuo. Contudo, esses sistemas são pequenos o suficiente para apresentar o movimento browniano, o qual surge a partir de colisões com as partículas do solvente. Como efeito, a energia cinética das partículas coloidais, K , está relacionada intimamente com a energia cinética das partículas oriundas do solvente, ou a energia cinética dessas partículas do colóide estão de acordo com a a função de distribuição de Boltzmann:

$$p(K) \approx e^{(-K/k_B T)}, \quad (1.3)$$

onde $k_B = 1,38 \times 10^{-23} J/K$ é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta (em kelvins). Se as partículas coloidais estiverem sujeitas a um potencial externo, então eles também estão de acordo com a distribuição de Boltzmann segundo o teorema Virial. Assim,

$$p(V) \approx e^{(-V/k_B T)} \quad \text{ou} \quad p(r) \approx e^{(-V(r)/k_B T)}. \quad (1.4)$$

1.2.1 Interação par entre colóides

(a). Interação van der Walls

A interação van der Walls surge pelo fato de que todos os colóides atraem entre si, com algumas ressalvas. Os colóides sem carga interagem de forma fraca através de uma força dipolar induzida flutuante entre o átomo ou molécula vizinha. Como resultado, isso leva a uma força de cunho atrativo. Se a interação van der Walls é a única interação que permanece presente, então a suspensão coloidal torna-se instável, pois os colóides sofrem atração entre si, ocorrendo a formação de uma grande massa que precipita no fundo da suspensão em questão. A instabilidade na suspensão pode ser superada se carregarmos as partículas coloidais, por exemplo, para que a interação coulombiana blindada contrarie a atração de van der Walls. Isso ocasiona uma estabilidade coloidal. O potencial U_{pd} entre um par de dipolos no qual um dipolo é induzido por outro dipolo, o qual estão separados por uma distância r varia da seguinte maneira:

$$U_{pd} \sim \frac{1}{r^6}. \quad (1.5)$$

Depois de uma integração dupla ao longo do volume dos colóides (dois colóides

idênticos), acabamos obtendo a seguinte expressão [9]:

$$U_{vw}(r) = -A_H \left[\frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r} + \ln \left(1 + \frac{4R^2}{r^2} \right) \right], \quad (1.6)$$

onde R é o raio da partícula, r é a distância de centro a centro, e A_H é a constante de Hamaker, o qual depende da constante dielétrica das partículas e do meio. Os valores típicos da constante são $A_H \approx 10k_B T$ e no caso típico para sistemas coloidais, $U_{vw} \approx 500k_B T$ [7]. Portanto, a interação de van der Waals é uma interação forte, sendo assim responsável pela instabilidade das suspensões.

(b). Potencial de Lennard-Jones

A grosso modo, o modelo microscópico para qualquer sistema no qual existe qualquer um dos estados mais comuns da matéria (como sólido, líquido ou gás) possui como base as partículas esféricas, as quais interagem umas com as outras. Assim, a interação de par que fornece, no nível mais simples, as duas características principais de uma força interatômica (ou seja, repulsão de curto alcance e atração de longo alcance), é o *potencial de Lennard-Jones (LJ)*, no qual é o potencial mais conhecido entre os potenciais interatômicos. Tal potencial foi originalmente proposto a partir de estudos com o argônio [8].

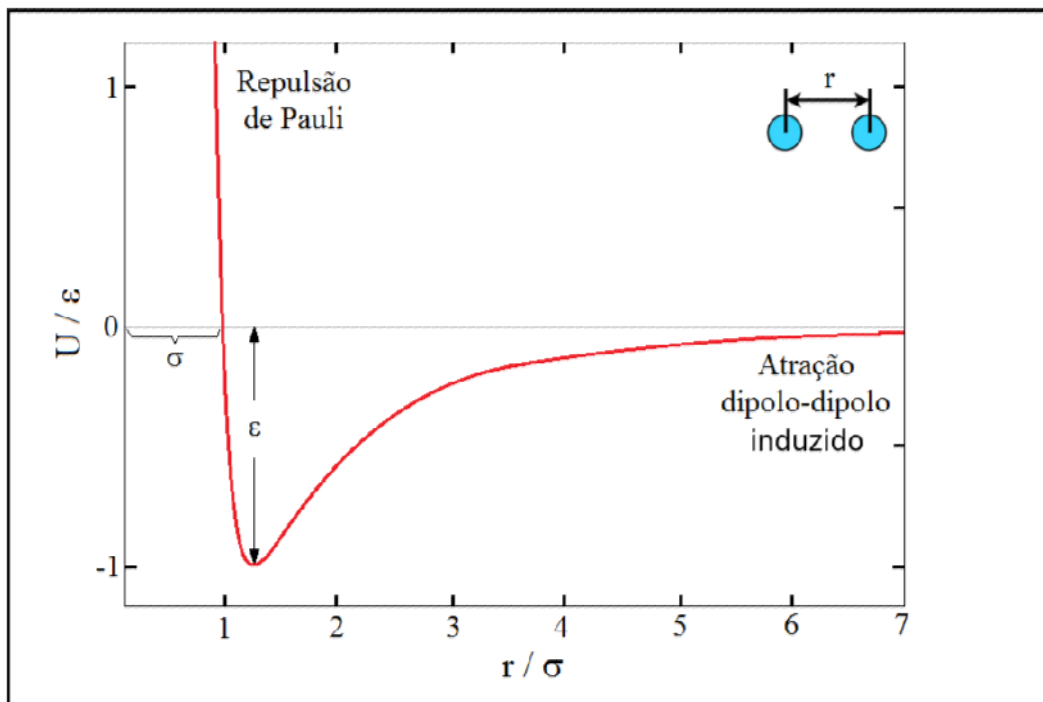


Figura 1.4 – Fonte: Elaborada pelo autor. Curva de potencial LJ, na qual contém uma região referente à atração dipolo-dipolo (van der Waals) e uma região referente a uma repulsão de Pauli. Na figura, σ representa o diâmetro da partícula e ϵ a profundidade do potencial na qual rege a força de interação.

O potencial LJ consiste em um modelo muito simples e amplamente utilizado para simular sistemas coloidais. Ela inclui um termo atrativo de curto alcance (van der Waals) e um termo repulsivo que surge da repulsão de Pauli em curtíssima distância, devido à sobreposição de orbitais de elétrons. A expressão mais comum para o potencial LJ é a seguinte [10, 11]:

$$U_{LJ} = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], & \text{se } r \leq r_c, \\ 0, & \text{se } r > r_c. \end{cases} \quad (1.7)$$

onde σ é o diâmetro da partícula e está relacionada à escala de comprimento, o qual é normalmente normalizada ao diâmetro da partícula, ϵ caracteriza a profundidade do potencial no qual governa a força de interação (Figura 1.4). A interação repele à curta distância, e atrai até um raio de corte de separação (r_c).

(c). Interação de colóides polares

Vamos apresentar alguns dos modelos mais estudados no que concerne ao contexto dos sistemas coloidais dipolares. Apontamos aqui três classes de modelos:

- (1) Modelo de esfera dura dipolar (*Dipolar Hard Sphere - DHS*);
- (2) Modelo Stockmayer (*ST*);
- (3) Modelo de esfera mole dipolar (*Dipolar Soft Sphere - DSS*).

Devemos entender que uma característica comum aos três modelos citados acima consiste na descrição da interação anisotrópica de longo alcance em termos de um potencial pontual do tipo dipolo-dipolo. Contudo, os três modelos diferem na questão da interação de curto alcance. Além do termo de cunho dipolar, o modelo *DHS* utiliza uma *repulsão de núcleo duro*, enquanto o potencial *ST* utiliza o potencial LJ. O modelo *DSS* utiliza a parte repulsiva do potencial LJ. Os campos de aplicação para esses três modelos de potenciais são os mesmos, de tal forma que tais modelos são utilizados como *modelos simples* para moléculas polares. Devemos perceber que os três modelos (*DHS*, *ST* e *DSS*) mostram uma transição líquido isotrópico para líquido ordenado orientacional, bem como apresentam propriedades dielétricas bastante semelhantes, sendo contudo, a uma transição gás-líquido é bem estabelecida *somente* para o fluido *ST* [12, 13], sendo ainda motivo de debate entre os cientistas atualmente.

Nessa dissertação vamos focar no modelo *DSS* para simular a interação do sistema. Informações adicionais acerca dos outros modelos de interações podem ser encontrados em modelos *DHS* [12, 13, 14] e para o modelo *ST* [15, 16].

(c.1). Dipolar Soft Sphere (DSS)

Como citado anteriormente, o potencial de esfera mole dipolar (*Dipolar Soft Sphere - DSS*) é a adição de uma interação dipolar do tipo dipolo-dipolo com a parte repulsiva do

potencial LJ. É esperado que o modelo *DSS* apresente o mesmo comportamento de fase como ocorre no modelo *DHS* [17]:

$$U^{DSS} = \frac{1}{r_{ij}^3}(\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_i) - \frac{3}{r_{ij}^5}[(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})] + 4\epsilon\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} \quad (1.8)$$

onde $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$, $r_{ij} = \|\vec{r}_{ij}\|$ e $\vec{\mu}_i$ é o momento de dipolo da i -ésima partícula. Por causa da presença do termo repulsivo do potencial LJ, tem-se que as unidades adimensionais devem ser similares às unidades do modelo LJ. A interação possui uma dependência com a orientação das partículas. O arranjo *mais favorável* é o denominado *arranjo cabeça-calda* (*head-to-tail*) (correspondente a linha tracejada vermelha na Fig. (1.5)), o qual apresenta um comportamento similar à curva LJ (correspondente a linha sólida preta na Fig. (1.5)).

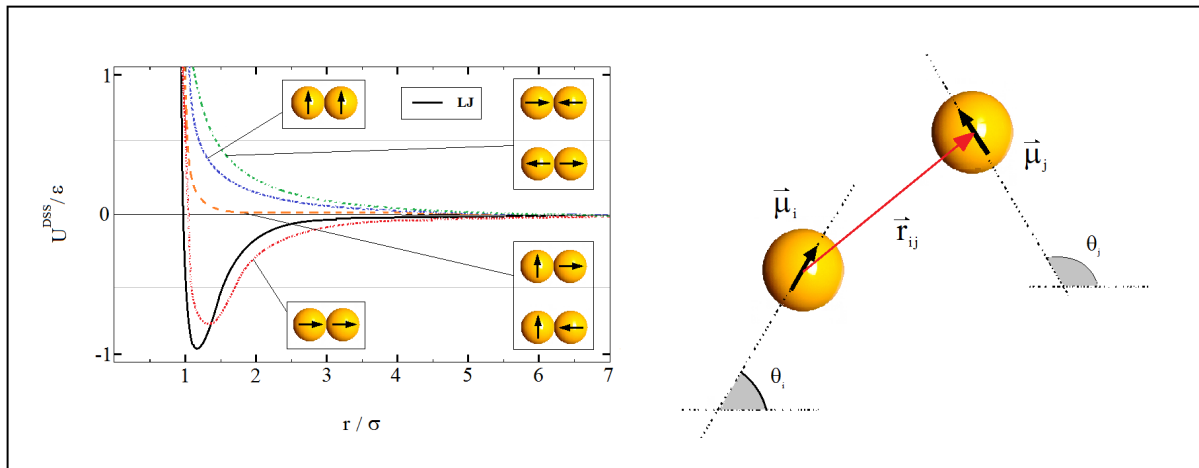


Figura 1.5 – Fonte: Elaborada pelo autor. Potencial *DSS* de pares para diferentes configurações em função da separação inter-partícula. Para finalidades de comparação, a curva LJ também é plotada na linha sólida preta. Um esboço com os parâmetros relevantes na interação também é incluído.

Partículas magnéticas modeladas com interações do tipo dipolar devem apresentar um *monodomínio*. De uma forma geral, o tamanho das partículas governa essa característica. Como a escala de comprimento típica das partículas dipolares é da ordem de nanômetros, então elas são designadas como *nanopartículas magnéticas*.

1.2.2 Nanopartículas magnéticas

As nanopartículas magnéticas (*Magnetic Nanoparticles - MN*) são utilizadas nas mais diferentes aplicações, onde os quais podemos citar os fluidos magnéticos [18], o armazenamento de dados [19], a imagem por ressonância magnética (MRI) [20], na biomedicina [21], etc. Elas são, de forma básica, partículas dotados de um momento de dipolo magnético associado, no qual são consideradas como partículas compostas por um monodomínio magnético e

possuem um tamanho típico de 15nm até 150nm [22]. As nanopartículas magnéticas apresentam um melhor desempenho quando o seu tamanho é inferior a um valor considerado crítico (onde depende do material), normalmente em torno de 10nm e 20nm [23]. Cada MN torna-se um único domínio magnético, bem como revela um comportamento superparamagnético até uma certa temperatura, denominada *temperatura de bloqueio* (a temperatura de bloqueio é uma temperatura de transição entre o paramagnetismo surgido a partir do aquecimento de uma material ferromagnético a uma temperatura suficientemente alta, e o superparamagnetismo, surgido a partir do resfriamento e magnetização, onde recupera-se a propriedade ferromagnética. Os ferrofluidos (mostrados na Fig. (1.3)) são aplicações de MN's, no qual são sistemas coloidais onde o soluto é formado de partículas ferromagnéticas (geralmente compostos de magnetita - Fe_3O_4), dissolvidos em um fluido orgânico. As partículas ferromagnéticas são dotadas de um momento de dipolo magnético permanente, onde o comportamento de cunho estrutural é controlado principalmente pela interação dipolo-dipolo. Isso promove uma gama de estruturas auto-organizadas. Uma dispersão de origem ferromagnética na ausência de um campo magnético externo e na presença do campo (do tipo uniforme) é mostrado na Fig. (1.6) abaixo [24].

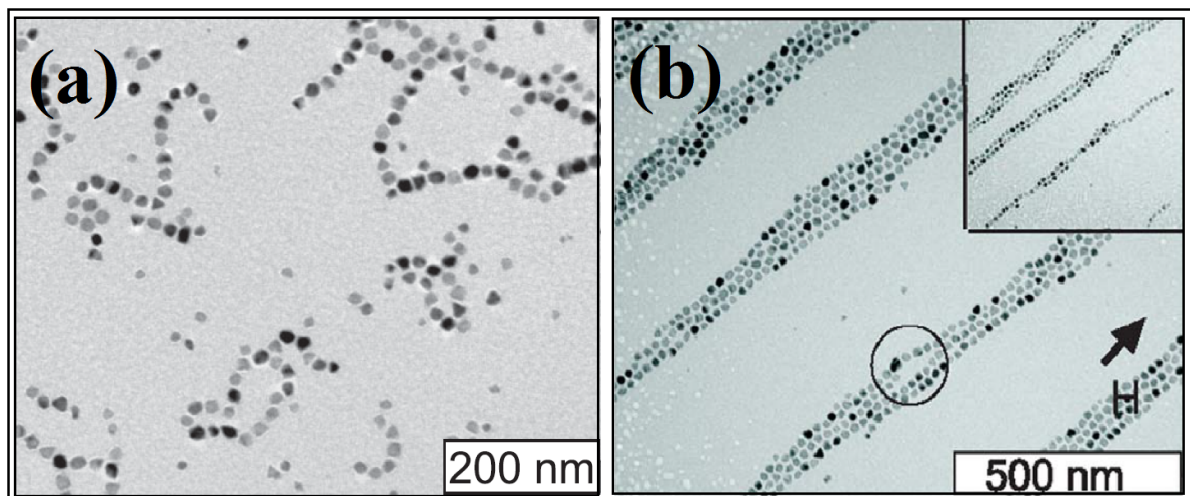


Figura 1.6 – Fonte:[24]. Imagem por microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy - TEM*) da dispersão do composto Fe_2O_4 em uma solvente de C_{10}H_8 . (a) na ausência de campo magnético externo. (b) na presença de um campo magnético homogêneo (de intensidade $0,2T$).

As partículas ferromagnéticas são estudadas em sistemas com anisotropia na interação, bem como em sistemas onde a anisotropia é na geometria das partículas. Como exemplo de sistemas com anisotropia na geometria temos sistemas formados por partículas semelhantes a hastes (bastonetes). Nesse trabalho de dissertação, nosso foco consiste no estudo de hastes magnéticas.

1.2.3 *Hastes Magnéticas*

A síntese e caracterização de partículas magnéticas com geometria anisotrópica, como por exemplo, partículas com formato de *hastes*, são linhas de pesquisa onde estão sendo dedicados, atualmente, bastantes esforços. Partículas que lembram hastes (bastões) desempenham um papel ímpar na forma de sondas ativas de microreologia, já que pelo torque fornecido por um campo magnético uniforme, é possível o aumento da visualização das propriedades viscoelásticas [25, 26]. Outras aplicações de hastes magnéticas são:

- (i) na forma de componentes em unidades micromecânicas [27], ou seja, na tentativa de gerar retenção bem como agitação de partículas localizadas;
- (ii) na forma de propulsores em microescala [28], ou seja, unidades magnéticas que possuem a capacidade de poderem ser conduzidas em um fluido, e assim mover e transportar cargas químicas ou biológicas em pequenos poros ou canais.

A forma anisotrópica permite uma ampla variedade de estruturas e padrões auto-organizáveis [29]. Se fizermos um comparativo com as partículas magnéticas individuais, o comportamento coletivo de partículas com formato de hastes *ainda* é muito incompreendido. Estudos recentes analisaram a formação de estruturas de uma classe particular de hastes por meio de simulações computacionais com base no método de dinâmica molecular [31] e Monte Carlo [32]. Foi citada a possibilidade de simular tais sistemas utilizando uma classe particular de hastes magnéticas (*magnetic nanorods - MNR*) compostas de esferas dipolares ligadas umas às outras e de forma permanente, formando uma cadeia rígida com alinhamento do tipo *cabeça-calda* do momento de dipolo.

A direção do dipolo magnético pode não ser necessariamente a mesma ao longo do eixo da haste. Recentemente foram estudadas experimentalmente partículas anisotrópicas com um momento de dipolo permanente e transversal [33]. Na Fig. (1.8), é mostrado uma imagem via microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FESEM) de partículas com formato semelhante a um amendoim, sendo este com um momento de dipolo na direção transversal.

Em um recente trabalho de simulação, foi observado diferentes tipos de estruturas com propriedades de percolação dependentes da manipulação da direção do momento de dipolo em relação ao eixo axial da haste magnética [31]. A viabilidade dessa manipulação foi discutida anteriormente via experimento [34].

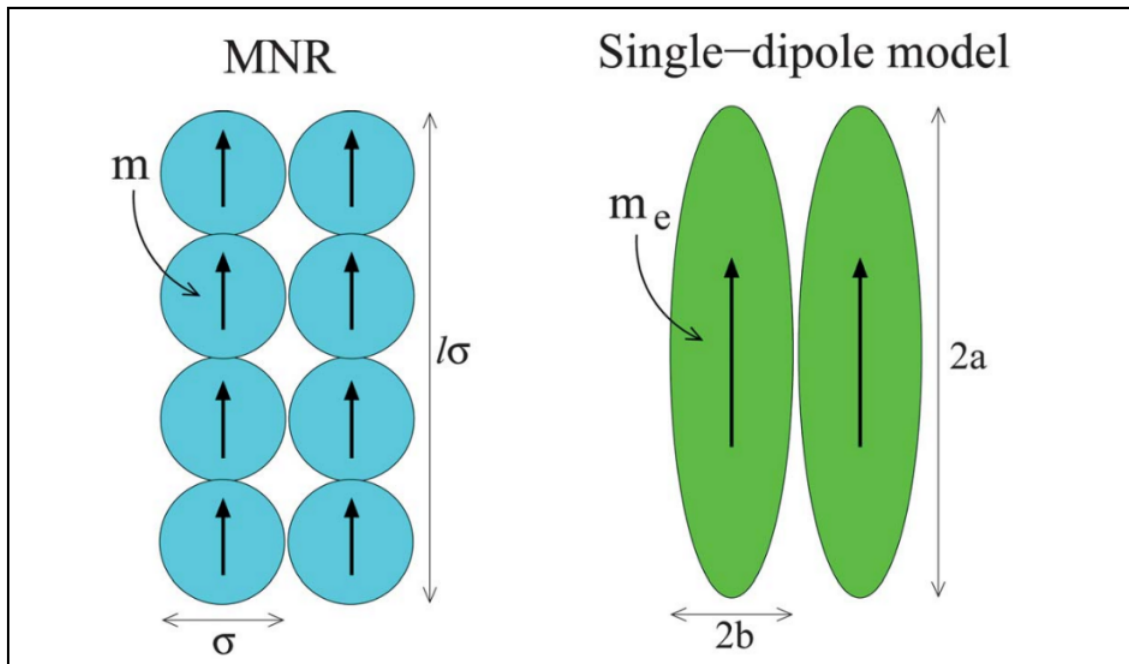


Figura 1.7 – Fonte:[32]. Dois tipos de abordagens possíveis para a simulação de nanohastes magnéticas: (a) abordagem via MNR, no qual cada partícula possui um diâmetro σ e momento de dipolo m . O comprimento de cada haste é $l\sigma$. (b) Um bastão com formato elíptico, de momento de dipolo m_e e eixos menor $2b$ e maior $2a$, respectivamente.

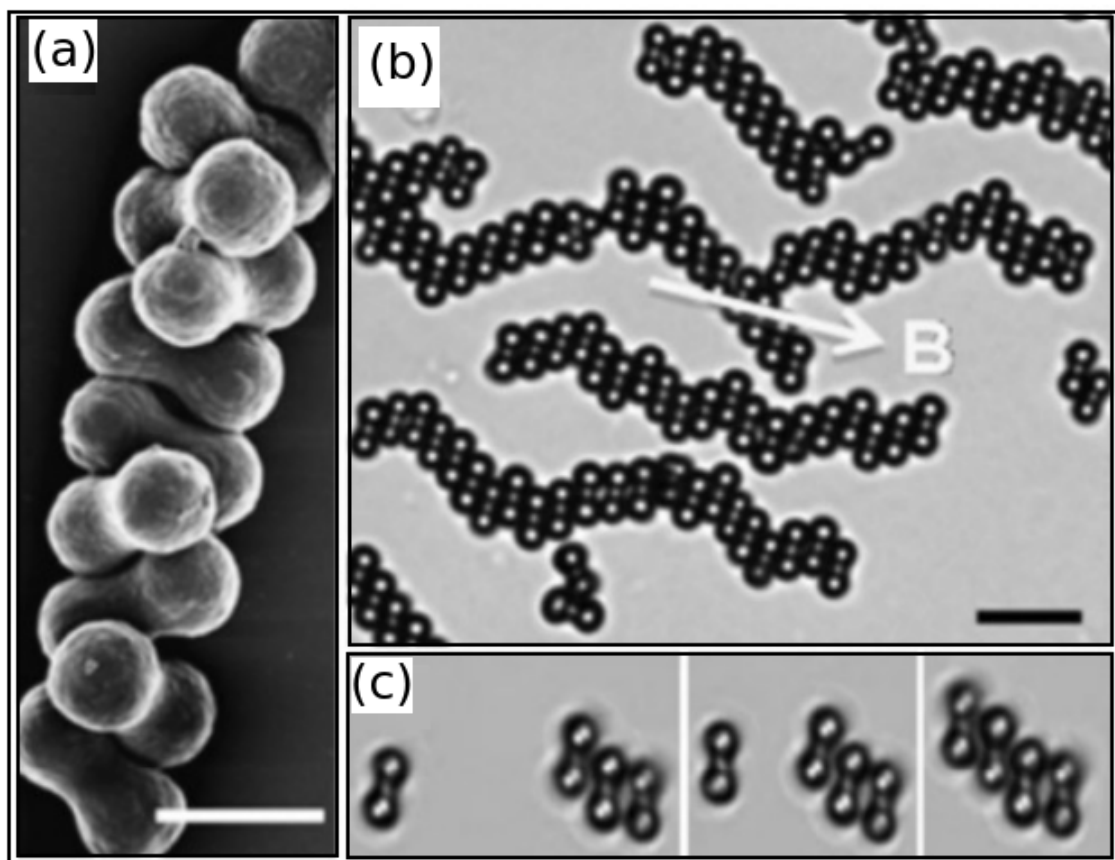


Figura 1.8 – Fonte:[33]. As ilustrações (a), (b) e (c) mostram experimentalmente imagens (via microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FESEM)) de partículas com formato semelhante a um amendoim, com um momento de dipolo na direção transversal.

MÉTODOS NUMÉRICOS

2 MÉTODOS NUMÉRICOS

2.1 Simulação de Dinâmica Molecular

A dinâmica molecular (*Molecular Dynamics - MD*) consiste em um método de simulação computacional que possui como base as equações de movimento de átomos e moléculas, no que concerne a simulação de N corpos. Nesse método, os átomos e/ou moléculas podem interagir uns com os outros em um período de tempo, o qual reproduz o movimento de partículas. Suas trajetórias são obtidas a partir da resolução numérica das equações de Newton para um sistema de partículas interagentes; as forças entre as partículas bem como a energia potencial podem ser definidas a partir dos potenciais interatômicos ou forças de campo (na mecânica molecular). Dessa forma, a dinâmica molecular é um método numérico do tipo *determinístico* no que diz respeito a simulação de um sistema físico.

Na dinâmica molecular, a medição é abordada de forma muito semelhante aos experimentos reais, ou seja:

- (1) Preparamos a amostra constituindo N partículas;
- (2) Resolvemos as equações de movimento de Newton na tentativa de estar a par de sua evolução no tempo;
- (3) Quando ocorrer o processo de equilíbrio no sistema, realizamos a análise das médias de interesse.

A equação de movimento pode ser escrita das mais variadas formas. Uma das formas mais fundamentais de escrever provavelmente é a que conhecemos nos estudos de mecânica analítica, mais especificamente, na dinâmica lagrangeana. As equações de Lagrange são definidas como

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_k} = 0, \quad (2.1)$$

onde q e \dot{q} são, respectivamente, as coordenadas e velocidades generalizadas de todas as partículas. A função de Lagrange, ou simplesmente, lagrangeana, $\mathcal{L}(q, \dot{q})$ é definida como

$$\mathcal{L} = K - V, \quad (2.2)$$

no qual K é a energia cinética e V é a energia potencial.

De acordo com as transformações de Legendre, A função hamiltoniana é escrita da

seguinte maneira:

$$\mathcal{H}(p, q) = \sum_k (p_k \dot{q}_k) - \mathcal{L}(q, \dot{q}), \quad (2.3)$$

no qual o parâmetro p_k consiste no momento generalizado, o qual é definido da seguinte forma:

$$p_k = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k}. \quad (2.4)$$

Existem condições para o hamiltoniano corresponder a energia total de um sistema.

A condição consiste no seguinte:

- (i) K ser uma função puramente quadrática das velocidades;
- (ii) A energia potencial V não depender das velocidades.

Satisfazendo tais condições, o hamiltoniano é escrito da seguinte forma:

$$\mathcal{H} = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m_i} \right) + \sum_{i < j} V(r_{ij}), \quad (2.5)$$

onde o termo r_{ij} é a distância inter-partícula e p_i denota o momento da i -ésima partícula do sistema. O termo m_i é a massa da i -ésima partícula. Devemos levar em consideração, no que diz respeito à dinâmica molecular, todas as forças pelas quais todas as partículas estão submetidas. Considerando o fato de que sabemos acerca do potencial de interação entre as partículas do sistema, então a força de interação é dada pela forma clássica conhecida:

$$\vec{f}_{ij} = -\nabla V. \quad (2.6)$$

A força resultante na i -ésima partícula é obtida em termos de suas componentes:

$$f_{x_i} = -\frac{dx}{r_{ij}} \left(\frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r} \right), \quad f_{y_i} = -\frac{dy}{r_{ij}} \left(\frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r} \right), \quad f_{z_i} = -\frac{dz}{r_{ij}} \left(\frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r} \right). \quad (2.7)$$

Como exemplo, se considerarmos $V(r_{ij})$ como sendo o potencial dado pela Eq. (1.8) (ver Capítulo 1), então as componentes da força resultante na i -ésima partícula podem ser escritas como:

$$\begin{aligned}
f_{x_i} &= -\frac{dx}{r_{ij}} \left(\frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r} \right), \\
&= -\frac{dx}{r_{ij}} \left[\frac{\partial \left[\frac{1}{r_{ij}^3} (\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_i) - \frac{3}{r_{ij}^5} [(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})] + 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} \right]}{\partial r} \right], \\
&= -\frac{dx}{r_{ij}} \left[\frac{-3}{r_{ij}^4} (\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_i) - \frac{(-15)}{r_{ij}^6} \frac{\partial}{\partial r} [(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})] + \frac{(-12)}{r_{ij}^{13}} 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} \right], \\
&= \left[\frac{3}{r_{ij}^5} (\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_i) - \frac{(15)}{r_{ij}^7} [(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})] + 48\epsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{r_{ij}^{14}} \right) \right] + \frac{3}{r_{ij}^5} [\mu_{jx}(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij}) + \mu_{ix}(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})],
\end{aligned} \tag{2.8}$$

e

$$\begin{aligned}
f_{y_i} &= -\frac{dy}{r_{ij}} \left(\frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r} \right), \\
&= -\frac{dy}{r_{ij}} \left[\frac{\partial \left[\frac{1}{r_{ij}^3} (\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_i) - \frac{3}{r_{ij}^5} [(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})] + 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} \right]}{\partial r} \right], \\
&= -\frac{dy}{r_{ij}} \left[\frac{-3}{r_{ij}^4} (\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_i) - \frac{(-15)}{r_{ij}^6} \frac{\partial}{\partial r} [(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})] + \frac{(-12)}{r_{ij}^{13}} 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} \right], \\
&= \left[\frac{3}{r_{ij}^5} (\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_i) - \frac{(15)}{r_{ij}^7} [(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})] + 48\epsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{r_{ij}^{14}} \right) \right] + \frac{3}{r_{ij}^5} [\mu_{jy}(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij}) + \mu_{iy}(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})].
\end{aligned} \tag{2.9}$$

Portanto, as equações de movimento para cada partícula é escrita como

$$m_i \left(\frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \right) = \sum_{j \neq i}^N (\vec{f}_{ij}) = \vec{F}_i, \tag{2.10}$$

no qual \vec{f}_{ij} constitui a força aplicada na partícula j pela partícula i .

No caso de corpos rígidos no formato de hastes, em conjunto com as forças, também devemos introduzir a análise dos torques. O torque em uma molécula do tipo linear (formato de

haste, por exemplo) pode ser escrito na forma de um somatório sob os sítios interagentes:

$$\begin{aligned}
 \vec{\tau} &= \sum_i (\vec{r}_i \times \vec{f}_i), \\
 &= \sum_i (d_i \hat{s} \times \vec{f}_i), \\
 &= \sum_i (\hat{s} \times d_i \vec{f}_i), \\
 &= \hat{s} \times \sum_i (d_i \vec{f}_i), \\
 &= \hat{s} \times \vec{G},
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

onde a orientação da molécula (eixo da molécula) é formada de acordo com o vetor unitário \hat{s} , e d_i denota uma distância do ponto onde ocorre a interação em relação ao centro de massa (CM) da molécula, onde aqui adotamos também como o ponto de rotação. A Fig. (2.1) mostra uma haste formada por três partículas, alinhadas e unidas (aspecto linear), bem como seus parâmetros pertinentes.

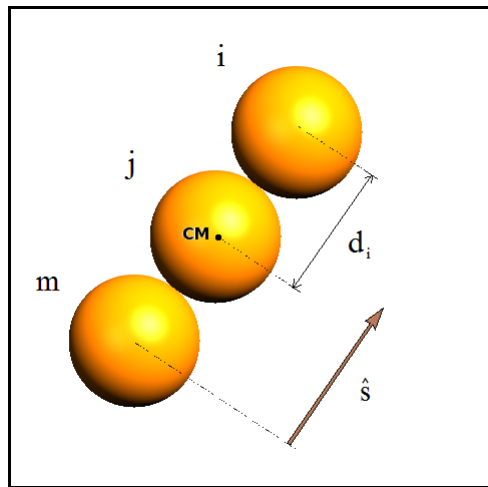


Figura 2.1 – Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração de uma haste formada por três partículas (i , j e m), com aspecto linear, onde pode-se ver o vetor unitário que representa o eixo da haste (\hat{s}) e d_i representa uma distância do ponto onde ocorre a interação em relação ao centro de massa (CM) da haste.

Nesse caso, o momento angular é dado por $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = I \cdot \vec{\omega}$, no qual I é o momento de inércia da referida haste e $\vec{\omega}$ a seu vetor velocidade angular. De acordo com a equação (2.11), temos as seguintes equações de movimento na rotação:

$$I \frac{d\vec{\omega}}{dt} = \hat{s} \times \vec{G}, \tag{2.12}$$

$$\frac{d\hat{s}}{dt} = \vec{\omega} \times \hat{s} = \vec{u}. \quad (2.13)$$

O vetor \vec{u} é denominado *velocidade tangencial* e tal quantidade fornece a informação de como a orientação da haste, \hat{s} , muda com o transcorrer do tempo. Dessa forma, a *aceleração tangencial* é obtida manipulando a Eq. (2.13) acima (derivando-a temporalmente):

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{u}}{dt} &= \frac{d}{dt}(\vec{\omega} \times \hat{s}), \\ \vec{\alpha} &= \left(\frac{d\vec{\omega}}{dt} \times \hat{s}\right) + (\vec{\omega} \times \frac{d\hat{s}}{dt}), \\ \vec{\alpha} &= \left(\frac{d\vec{\omega}}{dt} \times \hat{s}\right) + (\vec{\omega} \times \vec{u}). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Com a utilização da equação (2.12) em (2.14), teremos o seguinte:

$$\begin{aligned} \vec{\alpha} &= \left(\frac{d\vec{\omega}}{dt} \times \hat{s}\right) + (\vec{\omega} \times \vec{u}), \\ &= I^{-1} \left\{ [(\hat{s} \times \vec{G})] \times \hat{s} \right\} + \left\{ \vec{\omega} \times (\vec{\omega} \times \hat{s}) \right\}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Utilizamos duas propriedades do produto vetorial triplo ($(\vec{A} \times \vec{B}) \times \vec{C} = -\vec{C} \times (\vec{A} \times \vec{B})$) e $\vec{A} \times \vec{B} \times \vec{C} = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B})$). Assim, encontramos para $\vec{\alpha}$ o seguinte:

$$\begin{aligned} \vec{\alpha} &= I^{-1} \left\{ [(\hat{s} \times \vec{G})] \times \hat{s} \right\} + \left\{ \vec{\omega} \times (\vec{\omega} \times \hat{s}) \right\}, \\ &= I^{-1} \left\{ [\vec{G}(\hat{s} \cdot \hat{s}) - \hat{s}(\hat{s} \cdot \vec{G})] \right\} + \left\{ \underbrace{\vec{\omega}(\vec{\omega} \cdot \hat{s})}_{\vec{0}} - \hat{s} \underbrace{(\vec{\omega} \cdot \vec{\omega})}_{\omega^2} \right\}, \\ &= I^{-1} \left\{ \underbrace{[\vec{G} \|\hat{s}\|^2]}_1 - \hat{s}(\hat{s} \cdot \vec{G}) \right\} + \left\{ \vec{0} - \omega^2 \hat{s} \right\}, \\ &= I^{-1} [\vec{G} - \hat{s}(\vec{G} \cdot \hat{s})] - \omega^2 \hat{s}, \end{aligned} \quad (2.16)$$

com a consideração de que $\vec{\omega}$ é ortogonal a \hat{s} ($\vec{\omega} \cdot \hat{s} = 0$).

O termo multiplicando I^{-1} é $\vec{G} - \hat{s}(\vec{G} \cdot \hat{s})$. Vamos verificar se esse termo (cujo resultado é um vetor) e \hat{s} são ortogonais:

$$\begin{aligned} \hat{s} \cdot [\vec{G} - \hat{s}(\vec{G} \cdot \hat{s})] &= [\hat{s} \cdot \vec{G}] - \hat{s} \cdot \hat{s}(\hat{s} \cdot \vec{G}), \\ &= [\hat{s} \cdot \vec{G}] - \underbrace{\|\hat{s}\|^2}_1 (\hat{s} \cdot \vec{G}), \\ &= 0. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Assim, podemos definir a componente \vec{G}_\perp como sendo $\vec{G}_\perp = \vec{G} - \hat{s}(\vec{G} \cdot \hat{s})$.

No caso de hastes presentes em uma superfície bidimensional (2D), temos que a velocidade angular $\vec{\omega} = \omega \hat{z}$, bem como $\vec{s} = s_x \hat{x} + s_y \hat{y}$. Então,

$$\begin{aligned}
\vec{u} \cdot \vec{u} &= (\vec{\omega} \times \vec{s}) \cdot (\vec{\omega} \times \vec{s}), \\
&= [\omega \hat{z} \times (s_x \hat{x} + s_y \hat{y})] \cdot [\omega \hat{z} \times (s_x \hat{x} + s_y \hat{y})], \\
&= [\omega s_x \underbrace{(\hat{z} \times \hat{x})}_{\hat{y}} + \omega s_y \underbrace{(\hat{z} \times \hat{y})}_{-\hat{x}}] \cdot [\omega s_x \underbrace{(\hat{z} \times \hat{x})}_{\hat{y}} + \omega s_y \underbrace{(\hat{z} \times \hat{y})}_{-\hat{x}}], \\
&= (\omega s_x \hat{y} - \omega s_y \hat{x}) \cdot (\omega s_x \hat{y} - \omega s_y \hat{x}), \\
&= (\omega s_x)(\omega s_x) + (-\omega s_y)(-\omega s_y) \\
&= \omega^2 s_x^2 + \omega^2 s_y^2, \\
&= \omega^2 \underbrace{(s_x^2 + s_y^2)}_1, \\
&= \omega^2.
\end{aligned} \tag{2.18}$$

Portanto, aplicando as Eqs. (2.17) e (2.18) na Eq. (2.16), vem:

$$\begin{aligned}
\vec{\alpha} &= I^{-1} [\vec{G} - \hat{s}(\vec{G} \cdot \hat{s})] - \omega^2 \hat{s}, \\
&= I^{-1} \vec{G}_\perp - (\vec{u} \cdot \vec{u}) \hat{s},
\end{aligned} \tag{2.19}$$

o que define a aceleração tangencial para uma molécula de aspecto linear e bidimensional.

2.1.1 Condições periódicas de contorno

As simulações são, em sua maioria, realizadas, ainda, para um pequeno número de partículas. A razão disso consiste não pela falta de memória nos computadores, mas sim pelo poder computacional utilizado na avaliação das forças entre partículas (o qual é proporcional a N^2) [36, 37]. Como o nosso interesse nas simulações consiste em reproduzir as propriedades de fases em sistemas microscópicos, simular o sistema em uma caixa fechada não é nada satisfatório. Quando consideramos uma caixa de simulação de um sistema contendo 1000 partículas, sempre existe uma quantidade considerada de partículas que estão em contato com as paredes da caixa. Tais partículas sofrem forças bem diferentes do que as partículas centrais da caixa. Esse problema pode ser solucionado implementando as chamadas *condições periódicas de contorno* (PBC - *Periodic Boundary Conditions*). Um sistema de partículas é expandido indefinidamente, cercado a caixa de simulação *central* como o auxílio de **cópias** idênticas à caixa central até que uma matriz infinita de preenchimento de espaço seja obtida. Assim, se um determinado

punhado de partículas se direcionam para fora da caixa de simulação central, automaticamente entrará partículas imagens o mesmo montante de deslocamento pela face oposta.

Na Fig. (2.2), é ilustrado um sistema bidimensional submetido às PBC. Existe uma variedade de caixas de simulação com comprimento L , de forma idêntica à caixa central, o qual são distribuídas de forma *periódica* ao redor da caixa central. No caso de uma partícula localizada em r_i com respeito ao centro da caixa de referência, então o sistema reconhecerá, também, um conjunto de partículas *fantasmas* com localização dadas por $r_i + n.L$, no qual n é inteiro, e, assim, a energia potencial será escrita como

$$U(r_i, \dots, r_N) = \sum_{i < j} (u(r_{ij})) + \sum_n \sum_{i < j} (u(|r_{ij} + n.L|)). \quad (2.20)$$

A Eq. (2.20) apresenta um problema no caso de sistemas compostos por interações de longo alcance (como as interações coulombianas, por exemplo), e isso se deve pelo fato da Eq. (2.20) sofrer divergência ($+\infty$). Dessa forma, em termos de simulação, deve-se utilizar alguma técnica que gere uma **omissão** da parte divergente da energia do sistema. Não vamos entrar na discussão acerca das técnicas para interações de longo alcance pois no caso bidimensional (ao qual é um dos objetos de estudo dessa dissertação) a interação dipolar decresce de forma rápida (ou seja, cai com $1/r^3$) e, assim, podemos considerar a caixa de simulação grande o suficiente de modo que a energia de interação seja desprezível a separações próximas da metade do tamanho da caixa de simulação.

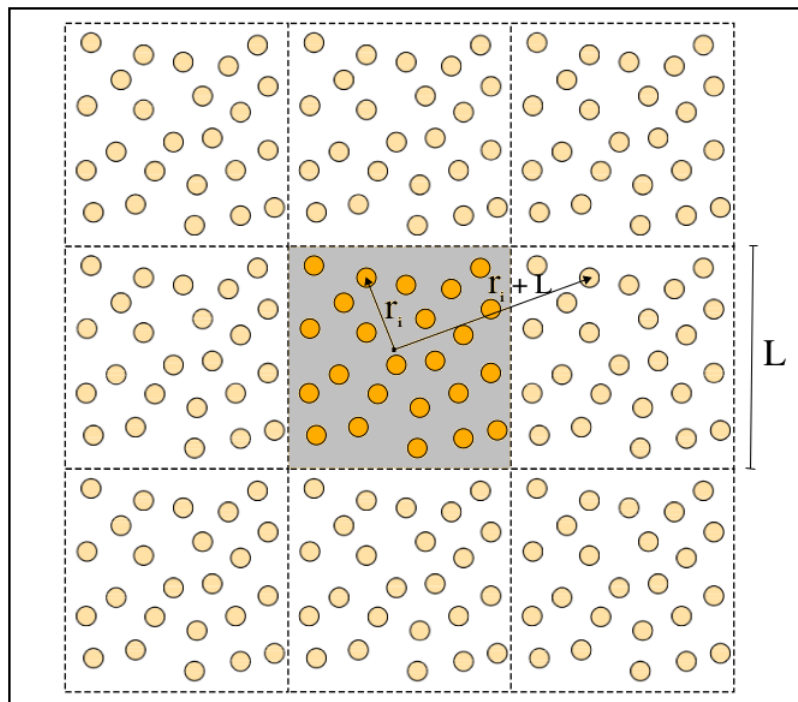


Figura 2.2 – Fonte: [35]. Ilustração de um sistema bidimensional sob condições periódicas de contorno (PBC) A caixa amarela central representa a caixa de simulação *real*.

2.1.2 Mecânica estatística e dinâmica molecular

As simulações de dinâmica molecular nos dão um entendimento acerca dos microestados do sistema. Sabemos que cada microestado é designado por um ponto no espaço de fase correspondente a um conjunto de coordenadas generalizadas q_i e momentos canonicamente conjugados p_i . O espaço de fase é escrito como $\Gamma = (q_1, \dots, q_{6N}, p_1, \dots, p_{6N})$. A Fig (2.3) ilustra bem a ideia de espaço de fase, no qual está compondo um espaço multidimensional.

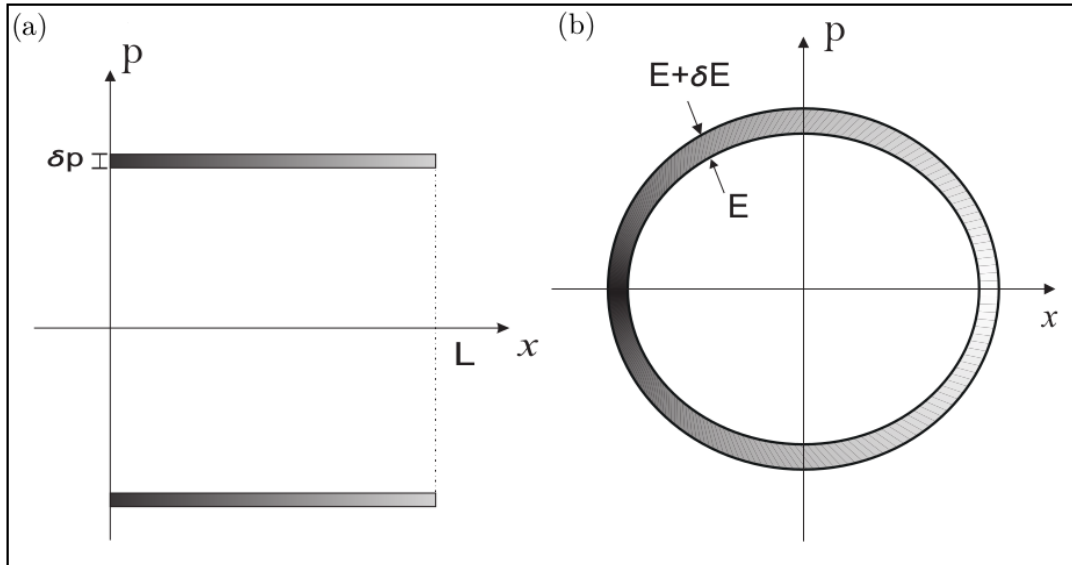


Figura 2.3 – Fonte: [35]. Alguns exemplos de espaços de fase clássicos. (a) Espaço de fase de uma partícula livre onde $0 < x < L$ bem como p e $p + \delta p$. (b) Espaço de fase de um oscilador harmônico com energias E e $E + \delta E$.

Um conjunto de pontos Γ no espaço de fase é denominado *ensemble*. Quando trabalhamos com uma simulação computacional, desejamos algumas informações do sistema em nível macroscópico (pressão, energia interna etc.). Assim, sempre precisamos consultar a mecânica estatística para converter as informações obtidas na simulação (nível microscópico), como as posições e velocidades dos átomos e/ou moléculas por exemplo. Na mecânica estatística, estamos interessados em sistemas onde o número de graus de liberdade é considerado grande. Para uma grandeza macroscópica M , de acordo com o microestado Γ , é fornecida a seguinte média do ensemble [39, 40]

$$\langle M \rangle = \frac{\int [M(\Gamma)\rho(\Gamma)] d\Gamma}{\int [\rho(\Gamma)] d\Gamma}, \quad (2.21)$$

no qual $\rho(\Gamma)$ é a densidade do espaço de fase Γ . Para medirmos a propriedade macroscópica observável da simulação, M_{obs} , precisamos determinar o tempo médio com o passar de um

período de tempo estabelecido, t_{obs} , no qual

$$\begin{aligned} M_{obs} &= \langle M(\Gamma(t)) \rangle \\ &= \lim_{t_{obs} \rightarrow +\infty} \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} [M\Gamma(t)] dt. \end{aligned} \quad (2.22)$$

De uma forma geral, a média temporal é feita ao longo de valores de tempo infinitos na tentativa de obter quantidades de cunho macroscópico. Porém, isso pode ser feito com valores de tempo finitos longos. Pelo fato da simulação de dinâmica molecular não apresentar um desenvolvimento contínuo de tempo no sistema em questão, então devemos somar os valores instantâneos da quantidade M em valores múltiplos dos passos de tempo (δt). No *ensemble canônico* (ou também conhecido como *ensemble NVT*), no qual o número de partículas, o volume e a temperatura são mantidos constantes, temos que a média do ensemble (em situação de equilíbrio) de M é expressada em função de integrais do espaço de fase Γ , considerando a energia potencial total do sistema em questão ($U = U(\vec{r}^N)$). Assim,

$$\langle M \rangle = \frac{\int [M(\vec{r}^N) e^{-\beta U(\vec{r}^N)}] d\vec{r}^N}{\int [e^{-\beta U(\vec{r}^N)}] d\vec{r}^N}, \quad (2.23)$$

no qual \vec{r}^N é um conjunto de coordenadas, o termo $\int [e^{-\beta U(\vec{r}^N)}] d\vec{r}^N$, que vamos denotar de \mathcal{Z} , é a conhecida *função de partição* para o ensemble canônico. A média do ensemble analisa o estado de todos os constituintes dos estados microscópicos (isto é, todos os pontos do espaço de fase Γ), no mesmo instante temporal, e, com isso, realiza uma média sobre todos esses estados. Sabemos, pelo *teorema de Liouville*, que a função de distribuição do espaço Γ não muda com o passar do tempo [38]. Consequentemente, se existir uma trajetória em Γ que intercepte todos os pontos desse Γ (de tal forma que a densidade do ensemble seja não-nula: $\rho_{ensemble} \neq 0$) então o sistema, de forma eventual, passará por todos os estados acessíveis. Sistemas com esse comportamento são denominados de *sistemas ergódicos*. Assim, vemos que o método computacional de dinâmica molecular parte da ideia de que o princípio da ergodicidade é mantida, e, consequentemente, o tempo gasto para uma partícula se manter na região do espaço Γ é *proporcional* ao volume da região. Dessa maneira, a média no tempo obtida na aplicação do método de dinâmica molecular deve ser igual à média do ensemble, ou seja,

$$\begin{aligned} \langle M \rangle &= \frac{1}{k} \left(\sum_{i=1}^k [M_i(\vec{r}^N)] \right) \\ &= M_{obs}, \end{aligned} \quad (2.24)$$

no qual k denota o número de medidas para aplicações independentes.

2.2 Dinâmica de Langevin

A dinâmica de Langevin (*Langevin Dynamics - LD*) basicamente reproduz o movimento de uma partícula em suspensão, imerso em um solvente. Com isso, a partícula estará submetida ao movimento do tipo *browniano*, o qual é a viscosidade do solvente. No caso da partícula do soluto possuir movimento em qualquer direção, é esperado que tal partícula encontre muitas colisões. A forma mais fundamental de abordar o movimento browniano consiste em utilizar a segunda lei de Newton do movimento dos corpos:

$$m_j \frac{d\vec{v}_j}{dt} = [-\Gamma \cdot \vec{v}_j] + \vec{\xi}_i(t), \quad (2.25)$$

onde \vec{v}_j é a velocidade da partícula j , Γ é o coeficiente de fricção (para esferas de raio r suspensas em um líquido de viscosidade η , Γ assume o valor $6\pi r\eta$). O termo $\vec{\xi}_i(t)$ é uma força errática (aleatória), o qual surge a partir de colisões das partículas do solvente e do soluto, e depende da temperatura T , o qual atua como um acoplamento de banho térmico [41]. Mais detalhes sobre as forças erráticas podem ser vista no Capítulo 3 e, principalmente, no Apêndice B desta dissertação.

Do ponto de vista de simulação, o ensemble canônico é o ensemble mais adequado para reproduzir resultados experimentais, pois a temperatura é constante, ao contrário da energia. A vantagem do uso das simulações com base em dinâmica de Langevin é que este reproduz naturalmente o ensemble NVT.

**AUTO-ORGANIZAÇÃO DE HASTES
MAGNÉTICAS DE DIPOLOS
AJUSTÁVEIS CONDUZIDOS POR
CAMPOS OSCILANTES**

3 AUTO-ORGANIZAÇÃO DE FILAMENTOS RÍGIDOS MAGNÉTICOS BIDIMENSIONAIS DE DIPOLOS AJUSTÁVEIS CONDUZIDOS POR CAMPOS ROTACIONAIS

3.1 Motivação

A dinâmica envolvida no comportamento coletivo dessas partículas anisotrópicas presentes nesse estudo é um tópico de grande atenção nas pesquisas atuais de *soft matter* pois o campo magnético envolvido nessa dinâmica é uma ferramenta importante para o controle dos processos de auto-organização (o que gera diferentes estruturas os quais não existem nos processos dentro do equilíbrio) e ocasiona uma quebra de simetria induzida por esse campo (o que influencia nos processos de sincronização do sistema com o campo).

É interessante comentar que alguns autores diferenciam os termos *self-assembly* (*self-assembly* - auto-arranjo) de *self-organization* (*self-organization* - auto-organização), embora ainda não haja um consenso entre os pesquisadores [42]. A diferença entre os termos está relacionada à questão do sistema se encontrar ou não em processos *dentro* do equilíbrio. Sabe-se que o processo de *self-assembly* é de caráter espontâneo, em que as estruturas são auto-arranjadas a partir de resultados de interação no movimento browniano. Essas estruturas surgem de tal modo que o ordenamento torna-se hierarquicamente maior. Por outro lado, no processo de *self-organization* o sistema está em um processo *fora* do equilíbrio, ou seja, não é um processo espontâneo e, assim, necessita de um agente externo que ceda energia (pode ser um campo, rotacional ou não).

No aspecto referente ao processo de auto-organização, existem muitos estudos acerca da auto-organização de sistema conduzidos por campos rotacionais. Porém antes de existir esses estudos sobre tal tipo, os estudos anteriores de interesse eram basicamente analisar a resposta de colóides isolados na presença de campos rotacionais. Como exemplo, temos um experimento onde uma haste magnética é utilizada como um sensor que, a partir da resposta com o campo magnético rotacional, funciona como um indicador de pH (pH - potencial hidrogeniônico) local ou indicador de viscosidade [43]. além dos trabalhos experimentais com hastes magnéticas, como foi explicado anteriormente, também existem trabalhos onde são utilizadas cadeias (ou filamentos) de partículas magnéticas, no qual com a aplicação do campo rotacional podemos estudar diferentes informações a partir da interação dessas cadeias com o campo [44].

Até a pouco tempo atrás se estudava a relação entre uma única partícula magnética e o uso de um campo externo rotativo. O comportamento de uma única partícula se faz devido à interação com o campo externo [45, 46]. O estudo coletivo das partículas magnéticas ocorre devido a consideração não mais de uma única partícula, mas um sistema com várias partículas,

as quais além de interagirem com o campo, podem interagir entre si [47, 48, 49]. Os estudos acerca das respostas dadas pelo comportamento de partículas isoladas e conduzidas por campos rotacionais foram importantes para o avanço de trabalhos em atuadores (provocam a resposta nos sistemas), sensores (captam a resposta nos sistemas) e armadilhas de partículas [50, 51]. Contudo, o que torna mais interessante, no ponto de vista científico e, sobretudo, experimental, consiste na análise do comportamento coletivo de sistemas coloidais conduzidos por campos rotacionais.

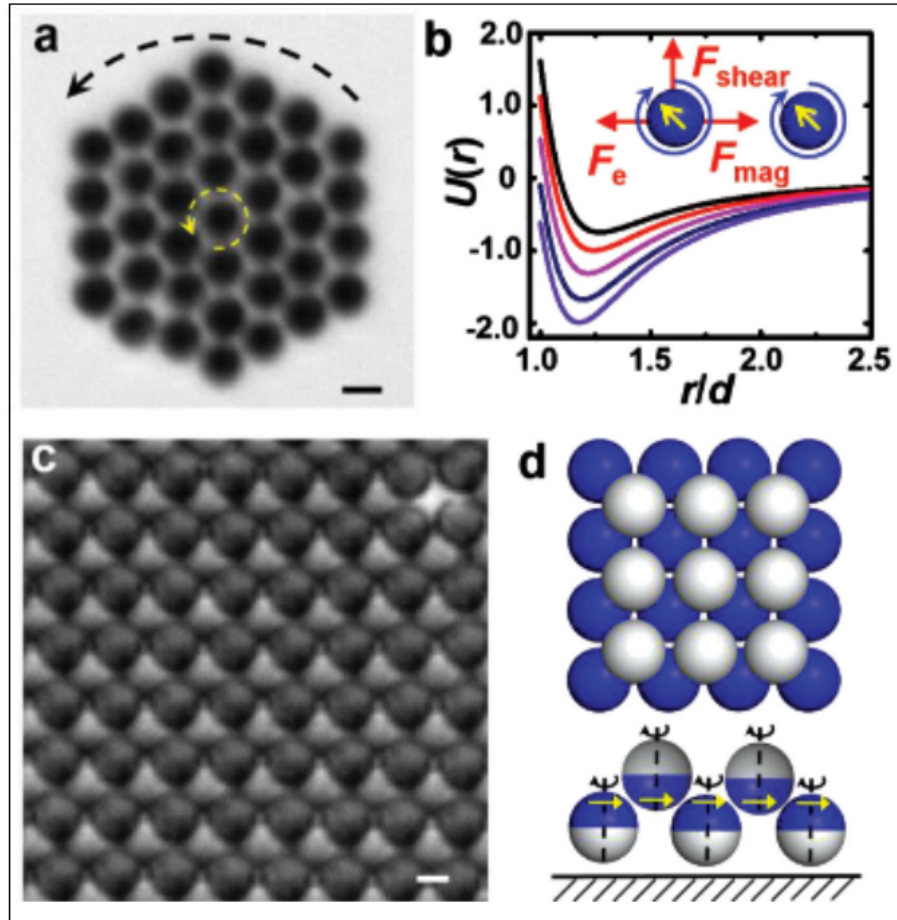


Figura 3.1 – Fonte: [52]. Ilustração bidimensional de partículas *Janus* em um campo magnético rotacional (a) Um cristal ordenado de forma hexagonal em um campo \vec{B} rotacional. A seta amarela denota a rotação das partículas e a seta preta indica a rotação de toda a peça de cristal; (b) Par de potencial $U(r)$ em unidades de $10^{-18}J$, calculada para $U(r) = \frac{\mu_0 m^2}{8\pi r^3} + 2\pi\epsilon\epsilon_0\zeta^2 R \ln[1 + e^{-\kappa(r-d)}]$, no qual ϵ é a constante dielétrica da água, ϵ_0 é a permissividade elétrica do espaço livre, μ_0 é a permeabilidade magnética do espaço livre, m é o módulo do dipolo magnético, ζ é o potencial-zeta da partícula ($-34 \pm 6mV$), e κ^{-1} é o comprimento de onda de Debye ($\approx 160nm$). A distância inter-partícula r é normalizada para o diâmetro da partícula d . De cima para baixo, as curvas correspondem a pares de potenciais em campos externos de 1, 2, 4, 10, 20mT. As forças relevantes são as seguintes: \vec{F}_e (força de repulsão eletrostática), \vec{F}_{mag} (força de atração magnética de tempo médio) e \vec{F}_{shear} (força de cisalhamento hidrodinâmico); (c) Fotografia instantânea de uma região pequena do cristal com simetria quadrada, formado por partículas em um campo rotacional de 5mT, 20Hz; (d) Ilustrações esquemáticas da estrutura mostrada em (c), como visto de cima (cima) e de lado (abaixo). Barras de escala: $2\mu m$.

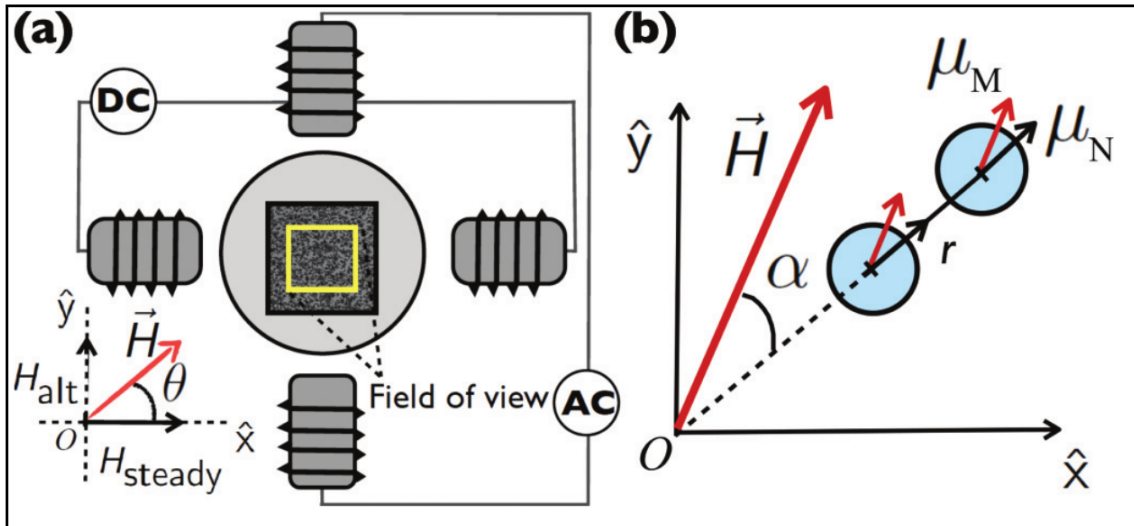


Figura 3.2 – Fonte: [53]. (a) Uma configuração experimental. Quatro eletromagnetos controlados por computador geram um campo magnético oscilante no plano das partículas; (b) Forças magnéticas entre duas partículas paramagnéticas para um campo magnético externo. Cada partícula possui um momento $\vec{\mu}_M$ na direção do campo magnético aplicado e um momento $\vec{\mu}_N$ ao longo do eixo que liga os centros de massa de cada esfera.

Isso se deve por dois motivos: (1) foram observados, nesse estudo, estruturas que não foram encontradas no regime de *campo externo nulo*, como, por exemplo, partículas *Janus* submetidas a um campo magnético, onde são formadas estruturas de simetria hexagonal e de simetria quadrada (Fig. (3.1))[52]; (2) O interesse acerca de como escrever o campo rotacional no sistema no ponto de vista experimental, como, por exemplo, a utilização de dois eletroímãs geradores de campos alternados (Fig. (3.2)) [53].

No que tange a relação entre partículas com dipolo induzido (polarizáveis) e campos externos rotacionais, houve um trabalho pioneiro no uso de campos rotacionais, visando os processos de auto-organização de partículas polarizáveis tridimensionais [47]. Um campo biaxial, como um campo rotacional, pode induzir a organização de partículas polarizáveis em camadas bidimensionais, em contrapartida com as colunas essencialmente bidimensionais formadas por campos uniaxiais. Com a presença do campo externo, para as partículas polarizáveis, elas adquirem um momento de dipolo induzido que acompanha o campo, isto é, $\vec{\mu}(t)$ é paralelo ao campo $\vec{B}(t)$ em todos os momentos (completamente sincronizáveis com o campo). Assim,

$$\vec{\mu}_i(t) = \vec{\mu}_j(t) = \mu(\hat{i} \cos(\omega_0 t) + \hat{j} \sin(\omega_0 t)), \quad (3.1)$$

com $\mu \propto B_0$.

O mecanismo físico acerca do sistema de partículas polarizáveis torna-se claro quando considera-se a *interação dipolar efetiva de tempo médio* [54], definido, em três di-

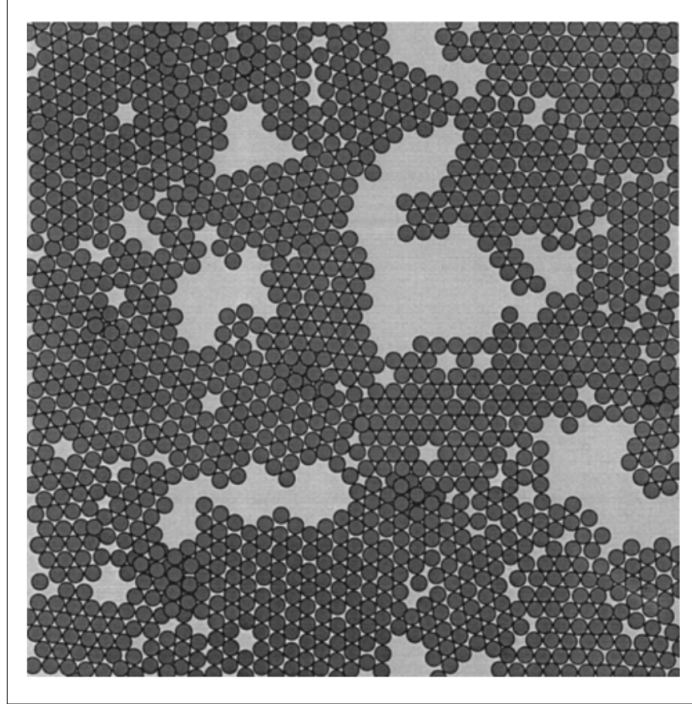


Figura 3.3 – Fonte: [47]. Uma seção delgada com 0,1 do volume de simulação é visualizada ao longo do eixo z para ilustrar os domínios de simetria hexagonal, bem como os limites desse domínio.

mensões, da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 U_{3D}^{ID} &= \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} u^D(\vec{r}_{ij}, \vec{\mu}_i(t), \vec{\mu}_j(t)) dt, \\
 &= -\mu^2 \left(\frac{1 - 3 \cos^2 \Theta_{z, \vec{r}_{ij}}}{2r_{ij}^3} \right). \tag{3.2}
 \end{aligned}$$

Na Eq. (3.2), u^D é o potencial dipolo-dipolo entre os momentos de dipolo induzidos (Eq. (3.1)), o termo $\tau = \frac{2\pi}{\omega_0}$ é o período de revolução (ω_0 é a frequência de oscilação do campo externo) e $\Theta_{z, \vec{r}_{ij}}$ é o ângulo formado entre a separação \vec{r}_{ij} das partículas i e j e a direção perpendicular ao plano do campo (direção z, como mostra a Fig. (3.4a)).

No caso bidimensional, temos a seguinte situação para o potencial dipolar efetivo (Fig. (3.4b)):

$$\begin{aligned}
 U_{3D}^{ID} &= -\mu^2 \left(\frac{1 - 3 \cos^2 \Theta_{z, \vec{r}_{ij}}}{2r_{ij}^3} \right), \\
 &= -\mu^2 \left(\frac{1 - 3 \cos^2(90^\circ)}{2r_{ij}^3} \right), \\
 &= -\left(\frac{\mu^2}{2r_{ij}^3} \right), \tag{3.3}
 \end{aligned}$$

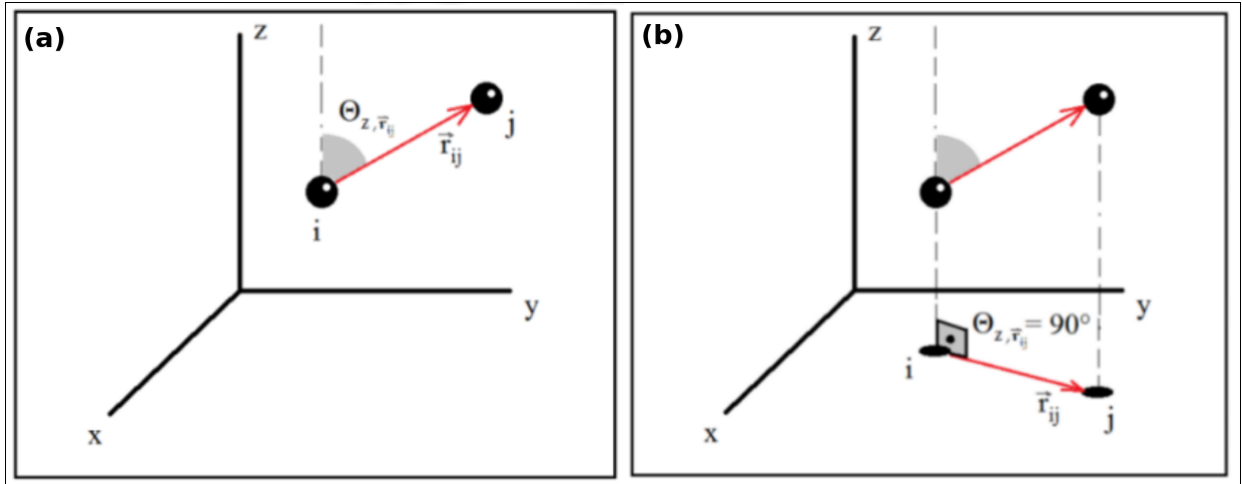


Figura 3.4 – Fonte: Elaborada pelo autor. Figura esquemática representando a interação entre partículas polarizáveis. (a) Ilustração de duas partículas polarizáveis i e j , que interagem de acordo com o potencial dipolar efetivo de tempo médio, no ponto de vista tridimensional. (b) Idem de (a), sendo que dessa vez o ponto de vista é bidimensional. Note que os ângulos $\Theta_{z, \vec{r}_{ij}}$ nas duas figuras mudam, refletindo na análise do potencial dipolar efetivo.

ou seja, uma análise bem mais simples. A Eq. (3.3) é conhecida como *interação dipolar invertida* ou *interação dipolar inversa*.

No caso de partículas ferromagnéticas, estas, por possuírem um momento de dipolo *permanente*, não necessariamente acompanham o campo externo, ou seja, $\vec{\mu}(t)$ *independe* da presença do campo $\vec{B}(t)$. Nesse caso, o comportamento dinâmico coletivo do sistema é, também, regido por quão $\vec{\mu}(t)$ é sincronizado com $\vec{B}(t)$ [55].

3.2 Modelo e Métodos de Simulação

Foram realizadas diversas simulações computacionais baseadas em dinâmica de Langevin (LD) para o estudo de um sistema bidimensional (2D) composto tipicamente por $N = 840$ hastes rígidas idênticas de razão de aspecto $l = 3$ (ou seja, a haste possui 3 partículas magnéticas alinhadas e unidas). No caso de suspensões estudadas experimentalmente, a razão de aspecto $l = 3$ se encontra no limite acessível mais baixo [56]. A natureza magnética da haste é simulada a partir da fixação de um dipolo pontual de momento magnético permanente μ , localizado no centro de massa de cada partícula magnética. A Fig. (3.5) mostra uma ilustração esquemática da interação entre as hastes magnéticas.

A orientação dos momentos de dipolo com respeito ao eixo da haste é denotada pelo *ângulo de desalinhamento* Ψ , de acordo com a Fig. (3.5a). Na modelagem das partículas dipolares, utilizamos um potencial de interação de esferas moles dipolares (Dipolar Soft Sphere

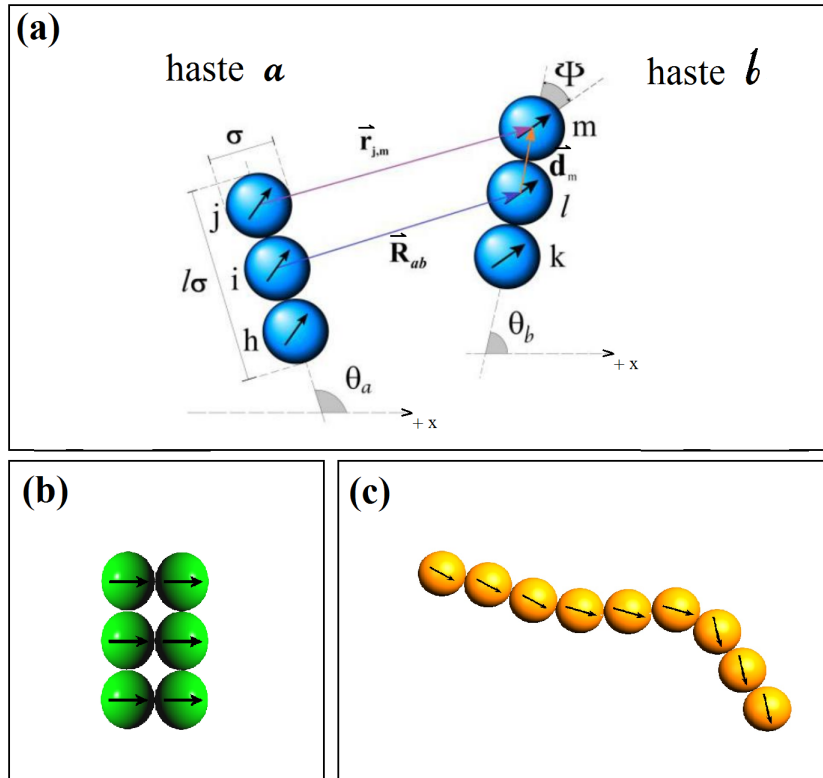


Figura 3.5 – Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração esquemática da interação entre duas hastes magnéticas com: (a) indicação de parâmetros importantes da interação de pares; (b) arranjo estilo "fita"; (c) arranjo estilo "cabeça-calda" ("head-to-tail").

– DSS) [57],

$$u_{jm} = u^{rep}(\vec{r}_{jm}^{ab}) + u^D(\vec{r}_{jm}^{ab}, \vec{\mu}_j^a, \vec{\mu}_m^b), \quad (3.4)$$

o qual consiste de duas partes de interação: (1) a parte repulsiva do potencial de Lennard-Jones (LJ),

$$u^{rep} = 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r_{jm}} \right)^{12}, \quad (3.5)$$

e (2) um potencial de interação tipo dipolo-dipolo (u^D),

$$u^D = \frac{1}{r_{jm}^3} (\vec{\mu}_j \cdot \vec{\mu}_m) - \frac{3}{r_{jm}^5} (\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{jm}) (\vec{\mu}_m \cdot \vec{r}_{jm}). \quad (3.6)$$

Na Eq. (3.5), σ representa o diâmetro de cada partícula magnética, ϵ é a constante do potencial repulsivo LJ e r_{jm} é o módulo do vetor separação entre as partículas j e m . Na Eq. (3.6), $\vec{\mu}_j$ e $\vec{\mu}_m$ são os vetores momento de dipolo das partículas j e m , respectivamente. A energia potencial de interação total entre as hastes a e b (U_{ab}) consiste no somatório dos termos

do par de interação entre suas respectivas esferas dipolares (*Dipolar Sphere – DS*):

$$\begin{aligned} U_{ab}(\vec{R}_{ab}, \theta_a, \theta_b) &= (u_{jm} + u_{jl} + u_{jk}) + (u_{im} + u_{il} + u_{ik}) + (u_{hm} + u_{hl} + u_{hk}), \\ &= \sum_{j \neq m} u_{jm}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

onde \vec{R}_{ab} ($=\vec{R}_b - \vec{R}_a$) é o vetor que liga o centro de massa da haste b com o centro de massa da haste a e θ_a, θ_b são os ângulos de inclinação das hastes a e b com relação à horizontal ($+x$). A força na partícula j devido a partícula m é dada da seguinte maneira:

$$\vec{f}_{jm} = -\vec{\nabla} u_{jm}. \quad (3.8)$$

Como nosso estudo enfatiza a auto-organização das hastes magnética, essas hastes serão corpos extensos, ou seja, estarão sujeitos a torques. O torque aplicado na partícula m é [57]:

$$\begin{aligned} \vec{\tau}_m &= (\vec{\tau}_m)_{magnetic} + (\vec{\tau}_m)_{mechanic}, \\ &= ([\vec{\mu}_m \times (\vec{B}_{jm} + \vec{B}(t))] + [\vec{d}_m \times \vec{f}_{jm}]), \\ &= (\vec{\mu}_m \times \sum_{j \neq m} (\vec{B}_{jm} + \vec{B}(t))) + (\vec{d}_m \times \sum_{j \neq m} \vec{f}_{jm}), \end{aligned} \quad (3.9)$$

no qual os somatórios são caracterizados *apenas* para os dipolos pertencentes a hastes distintas, \vec{d}_m é o vetor que liga o centro de massa da partícula m (partícula essa localizada na haste b) com o centro de massa da haste b (Fig. (3.5)), $\vec{B}(t)$ é o campo externo rotacional e \vec{B}_{jm} , dado por,

$$\vec{B}_{jm} = \frac{3}{r_{jm}^5} (\vec{\mu}_m \cdot \vec{r}_{jm}) \vec{r}_{jm} - \frac{1}{r_{jm}^3} \vec{\mu}_m, \quad (3.10)$$

representa o campo magnético gerado pelo momento de dipolo $\vec{\mu}_m$ na posição de $\vec{\mu}_j$. O campo externo $\vec{B}(t)$ é escrito da seguinte forma:

$$\vec{B}(t) = B_0 (\hat{i} \cos(\omega_0 t) + \hat{j} \sin(\omega_0 t)), \quad (3.11)$$

onde B_0 é a amplitude do campo, ω_0 é a frequência angular e t o tempo. $\vec{B}(t)$ será o agente externo no qual influenciará nas diferentes configurações auto-organização no sistema de hastes magnéticas. A orientação da haste é caracterizada pelo vetor unitário \hat{s} ($\hat{s} = \frac{\vec{d}_m}{|d_m|}$). No caso de uma partícula magnética possuir um desalinhamento em seu momento de dipolo (representado

por Ψ), então o torque total na haste b é escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 \vec{N}_b &= \sum_m^l (\tau_m), \\
 &= \sum_m^l \left[\vec{\mu}_m \times \sum_{j \neq m} (\vec{B}_{jm} + \vec{B}(t)) + (\vec{d}_m \times \sum_{j \neq m} \vec{f}_{jm}) \right], \\
 &= \sum_m^l \left[\hat{\mu}_m \times \underbrace{\sum_{j \neq m} (\mu_m \vec{B}_{jm} + \vec{B}(t))}_{\vec{G}_1} + (\hat{s}_m \times \underbrace{\sum_{j \neq m} d_m \vec{f}_{jm}}_{\vec{G}_2}) \right], \tag{3.12}
 \end{aligned}$$

onde $\hat{\mu}_m = \frac{\vec{\mu}_m}{|\vec{\mu}_m|}$ (isto é, $\vec{\mu}_m = \hat{\mu}_m |\mu_m|$) e $\hat{s} = \frac{\vec{d}_m}{|d_m|}$ (isto é, $\vec{d}_m = \hat{s} |d_m|$). De acordo com a Eq. (2.12), temos o seguinte:

$$I \frac{d\vec{\omega}}{dt} = (\hat{\mu} \times \vec{G}_1) + (\hat{s} \times \vec{G}_2), \tag{3.13}$$

$$\vec{u} = \vec{\omega} \times \hat{s}, \tag{3.14}$$

onde a orientação é definida pelo vetor unitário \hat{s} , vetor esse ao longo do eixo principal da haste, $\vec{u} = \frac{d\hat{s}}{dt}$.

Se derivarmos os dois membros da equação anterior (Eq. (3.14)) em relação ao tempo, teremos o seguinte (de acordo com a Eq. (2.14)):

$$\begin{aligned}
 \frac{d\vec{u}}{dt} &= \frac{d}{dt}(\vec{\omega} \times \hat{s}), \\
 \vec{\alpha} &= \left(\frac{d\vec{\omega}}{dt} \times \hat{s} \right) + (\vec{\omega} \times \frac{d\hat{s}}{dt}), \\
 \vec{\alpha} &= \left(\frac{d\vec{\omega}}{dt} \times \hat{s} \right) + (\vec{\omega} \times \vec{u}). \tag{3.15}
 \end{aligned}$$

A partir da Eq. (3.13) (isto é, $\frac{d\vec{\omega}}{dt} = I^{-1}[(\hat{\mu} \times \vec{G}_1) + (\hat{s} \times \vec{G}_2)]$), Eq. (3.14) e utilizando duas propriedades do produto vetorial triplo ($(\vec{A} \times \vec{B}) \times \vec{C} = -\vec{C} \times (\vec{A} \times \vec{B})$) e

$\vec{A} \times \vec{B} \times \vec{C} = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B})$, encontramos para $\vec{\alpha}$ o seguinte:

$$\begin{aligned}
\vec{\alpha} &= \left(\frac{d\vec{\omega}}{dt} \times \hat{s} \right) + (\vec{\omega} \times \vec{u}), \\
&= I^{-1} \left\{ [(\hat{\mu} \times \vec{G}_1) + (\hat{s} \times \vec{G}_2)] \times \hat{s} \right\} + \left\{ \vec{\omega} \times (\vec{\omega} \times \hat{s}) \right\}, \\
&= I^{-1} \left\{ [(\hat{\mu} \times \vec{G}_1) \times \hat{s} + (\hat{s} \times \vec{G}_2) \times \hat{s}] \right\} + \left\{ \vec{\omega} \underbrace{(\vec{\omega} \cdot \hat{s})}_{\vec{0}} - \hat{s} \underbrace{(\vec{\omega} \cdot \vec{\omega})}_{\omega^2} \right\}, \\
&= I^{-1} \left\{ [-\hat{s} \times (\hat{\mu} \times \vec{G}_1)] + \vec{G}_2(\hat{s} \cdot \hat{s}) - \hat{s}(\hat{s} \cdot \vec{G}_2) \right\} - \omega^2 \hat{s}, \\
&= I^{-1} \left\{ -[\hat{\mu}(\hat{s} \cdot \vec{G}_1) - \vec{G}_1(\hat{s} \cdot \hat{\mu})] + \vec{G}_2 \underbrace{\|\hat{s}\|^2}_1 - \hat{s}(\vec{G}_2 \cdot \hat{s}) \right\} - \omega^2 \hat{s}, \\
&= I^{-1} \left\{ (\cos \Psi) \vec{G}_1 - \hat{\mu}(\vec{G}_1 \cdot \hat{s}) + \vec{G}_2 \cdot 1 - \hat{s}(\vec{G}_2 \cdot \hat{s}) \right\} - \omega^2 \hat{s}, \\
&= I^{-1} \left\{ \vec{G}_2 - \hat{s}(\vec{G}_2 \cdot \hat{s}) + (\cos \Psi) \vec{G}_1 - \hat{\mu}(\vec{G}_1 \cdot \hat{s}) \right\} - \omega^2 \hat{s}. \tag{3.16}
\end{aligned}$$

Como $\vec{\omega} = \omega \hat{z}$ e $\vec{s} = s_x \hat{x} + s_y \hat{y}$, temos, de acordo com a Eq. (2.18), o seguinte:

$$\begin{aligned}
\vec{u} \cdot \vec{u} &= (\vec{\omega} \times \vec{s}) \cdot (\vec{\omega} \times \vec{s}), \\
&= [\omega \hat{z} \times (s_x \hat{x} + s_y \hat{y})] \cdot [\omega \hat{z} \times (s_x \hat{x} + s_y \hat{y})], \\
&= [\omega s_x \underbrace{(\hat{z} \times \hat{x})}_{\hat{y}} + \omega s_y \underbrace{(\hat{z} \times \hat{y})}_{-\hat{x}}] \cdot [\omega s_x \underbrace{(\hat{z} \times \hat{x})}_{\hat{y}} + \omega s_y \underbrace{(\hat{z} \times \hat{y})}_{-\hat{x}}], \\
&= (\omega s_x \hat{y} - \omega s_y \hat{x}) \cdot (\omega s_x \hat{y} - \omega s_y \hat{x}), \\
&= (\omega s_x)(\omega s_x) + (-\omega s_y)(-\omega s_y), \\
&= \omega^2 s_x^2 + \omega^2 s_y^2, \\
&= \omega^2 \underbrace{(s_x^2 + s_y^2)}_1, \\
&= \omega^2. \tag{3.17}
\end{aligned}$$

Dessa forma, a Eq. (3.16) passa a ser escrita da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
\vec{\alpha} &= I^{-1} \left\{ \vec{G}_2 - \hat{s}(\vec{G}_2 \cdot \hat{s}) + (\cos \Psi) \vec{G}_1 - \hat{\mu}(\vec{G}_1 \cdot \hat{s}) \right\} - \underbrace{\omega^2}_{\vec{u} \cdot \vec{u}} \hat{s}, \\
&= I^{-1} \left\{ \vec{G}_2 - \hat{s}(\vec{G}_2 \cdot \hat{s}) + (\cos \Psi) \vec{G}_1 - \hat{\mu}(\vec{G}_1 \cdot \hat{s}) \right\} - (\vec{u} \cdot \vec{u}) \hat{s}. \tag{3.18}
\end{aligned}$$

As equações de movimento de Langevin nas formas translacional e rotacional para a haste "b", com massa M_b e momento de inércia I_b são escritas como

$$M_b \frac{d\vec{v}_b}{dt} = \vec{F}_b - (\vec{\Gamma}_T \cdot \vec{v}_b) + \vec{\xi}_b^T(t), \tag{3.19}$$

$$I_b \frac{d\vec{\omega}_b}{dt} = \vec{N}_b - (\Gamma_R \vec{\omega}_b) + \vec{\xi}_b^R(t), \quad (3.20)$$

onde $\vec{v}_b = \frac{d\vec{R}_b}{dt}$, $\vec{\omega}_b$ é a velocidade angular, \vec{F}_b e \vec{N}_b são a força total e o torque atuando respectivamente na haste "b", $\vec{\Gamma}_T$ é um tensor de fricção translacional e Γ_R é uma constante de fricção rotacional. O tensor de fricção translacional surge na necessidade de descrever o movimento dependente da orientação relativa da haste frente ao seu vetor velocidade e, dessa forma, o produto interno (ou seja, $\vec{\Gamma}_T \cdot \vec{v}_b$, cujo resultado é um vetor) que é a força de fricção, em contraste com uma partícula esférica, *pode não ser colinear* com o vetor velocidade da haste (ver Apêndice B). Finalmente, $\vec{\xi}_b^T$ e $\vec{\xi}_b^R$ são forças erráticas (gaussianas), devido ao movimento browniano das hastes, onde obedecem às *condições de ruído branco*: $\langle \vec{\xi}_b^\alpha(t) \rangle = 0$ e $\langle \vec{\xi}_b^\alpha(t) \cdot \vec{\xi}_{b'}^\alpha(t') \rangle = 2\Gamma_\alpha k_B T \delta_{bb'} \delta(t - t')$, para $\alpha = T, R$ (ver Apêndice A).

No caso de partículas *não-esféricas*, como é o caso das hastes magnéticas, o tensor de fricção translacional deve ser representada como uma combinação das componentes paralela ($\vec{\Gamma}_T^\parallel$) e perpendicular ($\vec{\Gamma}_T^\perp$) em relação ao eixo da haste. A correlação temporal entre as componentes paralela e perpendicular da força errática translacional $\vec{\xi}_b^\alpha$ na haste "b" é escrita como

$$\langle \vec{\xi}_b^{T\parallel}(t) \cdot \vec{\xi}_{b'}^{T\perp}(t') \rangle = 0, \quad (3.21)$$

bem como a correlação temporal entre as componentes paralelas,

$$\langle \vec{\xi}_b^{T\parallel}(t) \cdot \vec{\xi}_{b'}^{T\parallel}(t') \rangle = 2\Gamma_T^\parallel k_B T \delta_{bb'} \delta(t - t'), \quad (3.22)$$

e a correlação temporal entre as componentes perpendiculares,

$$\langle \vec{\xi}_b^{T\perp}(t) \cdot \vec{\xi}_{b'}^{T\perp}(t') \rangle = 2\Gamma_T^\perp k_B T \delta_{bb'} \delta(t - t'), \quad (3.23)$$

onde a relação abaixo é satisfeita:

$$\Gamma_T^\perp = 2\Gamma_T^\parallel. \quad (3.24)$$

A unidade de tempo reduzida é escrita como $t^\dagger = t/\sqrt{\epsilon^{-1}M\sigma^2}$, no qual M denota a massa da haste. A unidade de energia reduzida é escrita como $U^\dagger = U/\epsilon$. A unidade de momento de dipolo reduzida (em unidades adimensionais) é escrita como $\mu^\dagger = \mu/\sqrt{\epsilon\sigma^3}$. Para o campo magnético, $B^\dagger = B\sqrt{\sigma^3/k_B T}$. A unidade de distância reduzida (em unidades adimensionais) é escrita como $r^\dagger = r/\sigma$. A relação entre a energia térmica ($k_B T$) e a constante de repulsão da esfera mole (ϵ) é escrita como $k_B T/\epsilon = 1, 0$, onde k_B é a conhecida constante de Boltzmann e o termo ϵ/k_B denota a unidade de temperatura. Em ambas as direções

espaciais, as condições periódicas de contorno são consideradas. No caso da interação do par dipolar *decrecer* com $1/r^3$, descrevendo mais rápido que a dimensionalidade do sistema (2D). Dessa forma, nenhuma técnica especial de correção de longo alcance deverá ser necessária [38]. Vamos definir a fração de empacotamento (ou fração de ocupação) a partir da seguinte expressão: $\eta = N_{hastes} (3\pi(\frac{\sigma}{2})^2)/L^2$, no qual nas simulações, vamos considerar $N_{hastes} = 840$, ou seja, 840 é o número total de hastes magnéticas do sistema, e L^2 denota a área da caixa de simulação. O passo de tempo está tipicamente considerado no intervalo δt^* , de 10^{-3} . Todas as esferas dipolares de todas as hastes contém o mesmo momento de dipolo, com magnitude igual a $\mu^\dagger = 4.4$. Este valor condiz experimentalmente com estudos realizados em temperatura ambiente ($T \approx 293 K$) com nanopartículas de ferro [32] de raio $r \approx 5 nm$ cuja magnetização de saturação $\mathcal{M}_s = 1700 kA/m$. Utilizaremos valores de B^\dagger compreendidos no intervalo de 10 a 50, correspondendo aos valores experimentais $33 mT$ e $165 mT$, referentes ao experimento [32]. Valores experimentais para campos magnéticos são da ordem de $0.1 T$ [32]. Contudo, observa-se que os ferrofluidos são susceptíveis à aplicação de campos baixos ($B < 10 mT$) [32].

O estudo dessas configurações bidimensionais será realizado com base em 2 (dois) aspectos, aos quais vamos discutir ao longo dessa seção.

3.2.1 Aspectos estruturais

Apresenta-se, de forma conceitual, os aspectos estruturais aos quais pretende-se obter de tais configurações a partir da simulação computacional. Esses aspectos serão abordados de forma teórica, de acordo com 2 (dois) quesitos: (1) a formação de aglomerados (clusters) na presença de campos rotacionais e (2) o parâmetro mecânico-estatístico $g(r)$, denominado função de correlação de pares.

3.2.1.1 Formação de aglomerados (clusters)

O caráter atrativo da interação dipolar promove a formação de aglomerados. Do ponto de vista computacional, precisamos estabelecer uma análise do perfil de curva de interação de pares de partículas. Assim, teremos uma ideia da separação crítica em que duas ou mais partículas pertencem a um aglomerado. A Fig. (3.6) expõe um gráfico da energia do par de interação como uma função da separação inter-haste (r') minimizada em relação aos parâmetros geométricos α e θ [31]. Para uma maior separação inter-haste relacionada ao mínimo global, ela se localiza em torno de $\approx 3,4\sigma$ (para $\Psi = 15^\circ$) e $1,4\sigma$ (para $\Psi = 90^\circ$). No caso de $\Psi = 15^\circ$, as hastes estão em um arranjo de simetria *cabeça-cauda*, enquanto que no caso de $\Psi = 90^\circ$ as hastes estão em um arranjo do tipo *fita*. Pelo fato da atração entre as hastes se tornar mais forte para Ψ maior, espera-se que as configurações do tipo fita tornam-se *mais estáveis*. Isso implica

na formação facilitada de aglomerados no que diz respeito a muitos corpos [31].

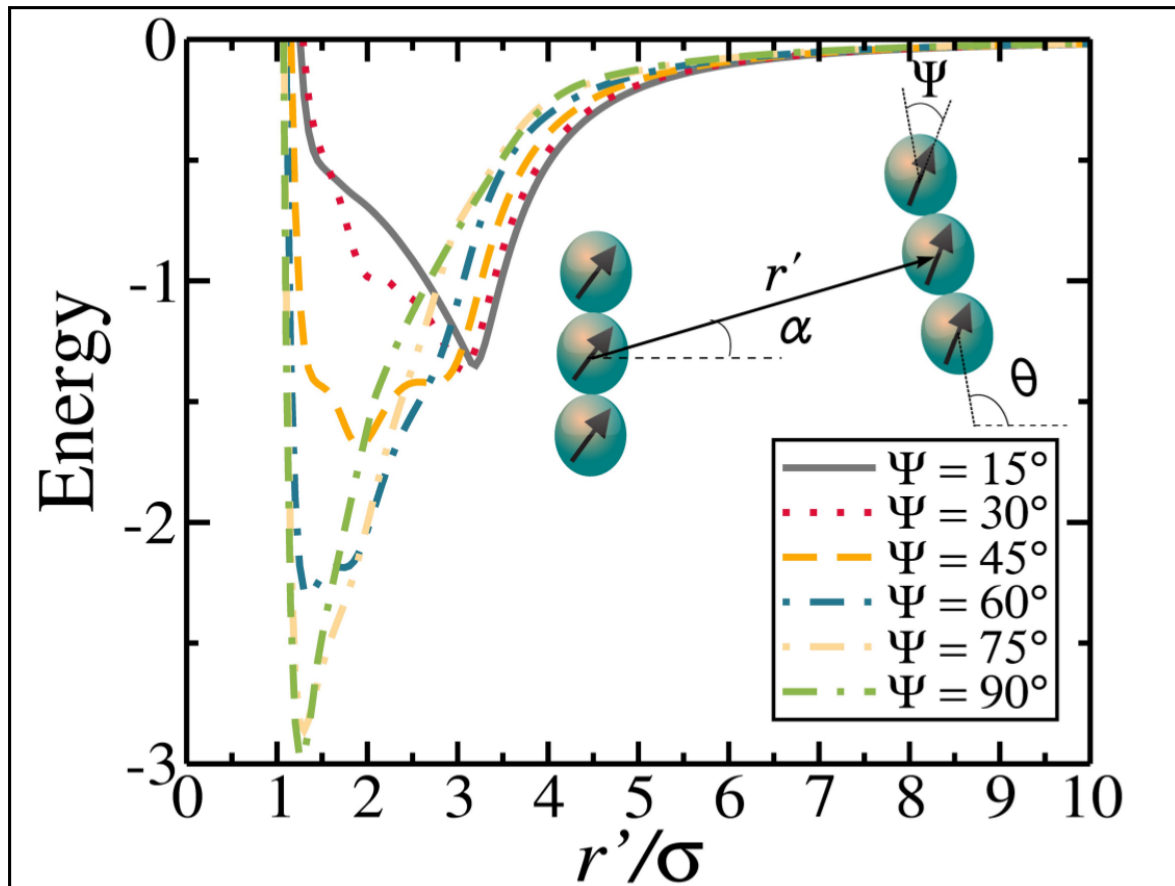


Figura 3.6 – Fonte: [31]. Gráfico que relaciona a energia do par de interação como uma função da separação inter-haste (r') com respeito aos parâmetros α e θ .

Na ausência de um campo magnético externo é sabido que partículas magnéticas formam aglomerados em forma, principalmente de cadeias e anéis, cujas microestruturas são compostas por um arranjo do tipo em que as extremidades dos dipolos estejam dispostas ao longo das ligações da forma “cabeça-calda” (head-to-tail). Tal característica pode ser mudada na presença de um campo externo rotacional.

3.2.1.2 Função de correlação de pares ($g(r)$)

A função de correlação de pares ou função de distribuição radial (denotada por $g(r)$) em um sistema de partículas (átomos, moléculas, colóides etc.) é um parâmetro mecânico-estatístico o que descreve o comportamento de variação da densidade de partículas, variação essa como função da distância de uma partícula de referência. Ela é, basicamente, uma medida para a estrutura da matéria e fornece a probabilidade de encontrar um par de partículas a uma

distância r . Obtém-se a função de distribuição de pares radiais pela seguinte definição [58]:

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle, \quad (3.25)$$

onde V é o volume, N o número de partículas, r_{ij} é a separação entre as partículas i e j do sistema e a média é feita sobre as realizações. De acordo com a mecânica estatística, no qual normalmente o número de graus de liberdade é grande, a função $g(r)$ representa uma medida física importante no que concerne a caracterização das propriedades estruturais de sistemas moleculares (líquidos, vidros e líquidos super-resfriados, por exemplo) [60]. Como $r_{ij} = r_{ji}$, então a Eq. (3.25) será reduzida para a seguinte forma:

$$g(r) = \frac{2V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j < i} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle. \quad (3.26)$$

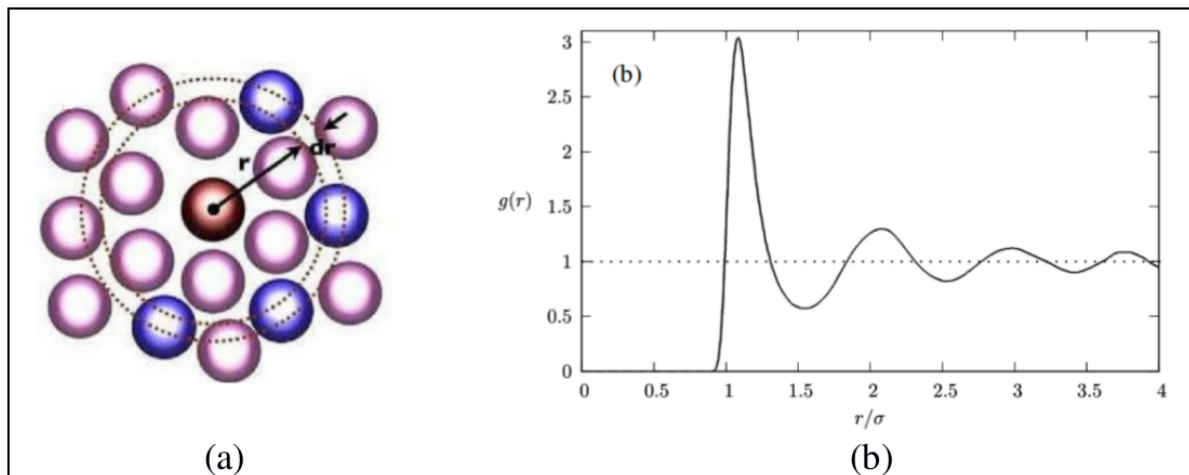


Figura 3.7 – Fonte: [60]. (a) No centro existe uma partícula de referência (círculo escuro central). Os círculos ao redor representam outras partículas no sistema. Um anel centrado é desenhado como referência e possui raio r , e largura dr . (b) Mostramos a típica função de distribuição radial no caso de um sistema de Lennard-Jones na fase líquida.

3.2.2 Aspectos dinâmicos

Apresenta-se, também de forma conceitual, os aspectos dinâmicos ao qual pretende-se obter de tais configurações a partir da simulação computacional. Esses aspectos serão abordados de forma teórica, de acordo com 2 (dois) quesitos: (1) a análise do deslocamento quadrático médio (*MSD*); (2) a análise da função de auto- correlação de orientação de dipolos.

3.2.2.1 Deslocamento quadrático médio (*MSD*)

O deslocamento quadrático médio (denotado por *MSD*) é um parâmetro físico-estatístico que representa uma medida da distância no qual uma determinada partícula viaja em

média (em vários ensaios, por exemplo) em um determinado momento. Tal medida é particularmente importante no que concerne à descrição da dinâmica browniana e de outros movimentos erráticos, pois normalmente não existe uma direção perfeita ao longo da qual se poderia medir uma distância percorrida. De uma forma ilustrativa, o *MSD* fornece uma medida do volume que uma partícula (de movimento errático) percorre em um determinado momento. Considere, por exemplo, um movimento browniano puro em 2D. No caso de considerar várias partículas individuais, elas se afastam do ponto de partida, porém em diferentes direções. Além disso, cada partícula pode retornar ao ponto de partida. Supomos que consideremos, agora, a média em todas as posições das partículas, depois de um tempo τ . As posições médias serão próximas ao ponto de partida, de forma que as partículas não se deslocaram em média. Contudo, se as partículas possuísssem uma direção preferencial, o seu deslocamento mudará, também, nesta direção preferencial em uma determinada velocidade.

O *MSD* é definido da seguinte maneira:

$$MSD \equiv \Delta(\bar{r}(t))^2 = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]^2 \right\rangle, \quad (3.27)$$

onde N é o número de partículas a serem calculados a média, $\vec{r}_i(0)$ ($=\vec{r}_0$) constitui a posição de referência para cada partícula e $\vec{r}_i(t)$ denota a posição de cada partícula em um determinado instante t .

O comportamento do *MSD* em um determinado sistema classifica os chamados *processos difusivos*. No que concerne a vários casos, o formato funcional do *MSD* pode ser expressada como uma função do tempo:

$$\Delta(\bar{r}(t))^2 \sim t^\alpha, \quad (3.28)$$

onde α é uma constante não-nula e não-negativa, chamada de *expoente difusivo*. Dependendo do valor de α , podemos ter os seguinte regimes difusivos [60]

- (i) regime de difusão normal (para $\alpha = 1$);
- (ii) regime superdifusivo (para $\alpha > 1$), no qual temos como exemplo o regime balístico (quando $\alpha = 2$);
- (iii) regime subdifusivo (para $\alpha < 1$), no qual temos como exemplo, para o caso unidimensional, o *SFD* (*Single-File Diffusion*).

3.2.2.2 Função de auto-correlação de orientação de dipolos

A função de auto-correlação de orientação de dipolos, denotada por

$$C_{\mu}(t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i(t) \cdot \vec{\mu}_i(t=0) \right\rangle, \quad (3.29)$$

mede a correlação da orientação do dipolo em cada haste, ou seja, ela calcula a correlação de uma orientação de um instante de tempo $t = 0$, e, em seguida, analisa a correlação com outras orientações à medida que o tempo transcorre (isso para cada dipolo, e, conseqüentemente, cada haste magnética) [59]. Essa função de auto-correlação dipolar vai informar o quão o sistema está sincronizado com o campo magnético externo. Dependendo do decaimento da função $C_{\mu}(t)$, visualizaremos se o sistema está sincronizado ou não.

3.3 Resultados e Discussão

Os resultados obtidos das configurações bidimensionais com base na análise dos aspectos estruturais e dinâmicas serão abordados de acordo com quatro quesitos:

- (1) Análise das configurações auto-organizadas;
- (2) Análise do parâmetro estrutural $g(r)$;
- (3) Análise dos aspectos difusivos, com base no parâmetro dinâmico MSD ;
- (4) Análise dos efeitos de sincronização, relacionando a amplitude do campo externo, B_0 , com a frequência de oscilação desse campo, ω_0 , com base no parâmetro dinâmico chamada função de auto-correlação entre dipolos, $C_{\mu}(t)$.

As configurações auto-organizadas obtidas a partir das simulações computacionais se classificam em três (3) tipos, a saber:

(I) Agregação dinâmica: Esse tipo de configuração é resultante das interações do tipo *haste-campo* (interação entre as hastes e o campo externo). Sabe-se da literatura (acerca do comportamento coletivo de um sistema de partículas polarizáveis) que quando o sistema está perfeitamente sincronizado, podemos substituir o potencial de interação entre os dipolos pelo potencial inverso [55, 49]. Essa novo tipo de configuração é diferente pois como ela é originária da interação haste-campo, não existindo a necessidade de que as hastes estejam conectadas entre si, ou seja, basta elas estarem em uma determinada região onde a separação média entre elas seja *menor* que um valor crítico (ou seja, 1,6 unidades de σ). Esse tipo de comportamento (estarem em uma determinada região) ocorre justamente devido à sincronização com o campo externo. Dessa forma, quanto maior a amplitude do campo (B_0) e menor a frequência de oscilação (ω_0), maior é a tendência da formação de agregados dinâmicos seguirem uma constituição de aglomerado único [55], de simetria hexagonal.(Fig. (3.8a)).

(II) Configuração dispersa: A diminuição da sincronização resultante do aumento da frequência e/ou da diminuição da intensidade do campo externo promove um *desfavorecimento* das interações haste-haste consequentemente, uma diminuição das interação haste-campo entre as hastes, porém esse desfavorecimento ainda **não é forte o suficiente** para formar os esperados *clusters* (Fig. (3.8b)).

(III) Formação de Aglomerados (*clusters*): Esse tipo de configuração é resultante do favorecimento da interação haste-haste consequente da queda da sincronização do sistema com o campo, culminando na formação de estruturas com simetria cabeça-calda (*head-to-tail*) e de estruturas com simetria do tipo fita (simetria essa bem mais estável que a simetria cabeça-calda) (Fig. (3.8c)).

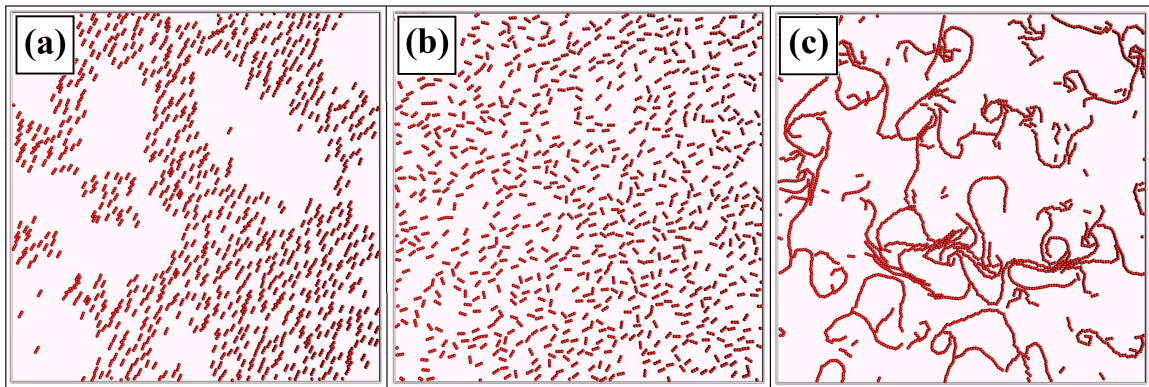


Figura 3.8 – Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração mostrando os três tipos de configurações auto-organizadas presentes nos resultados. (a) aglomeração dinâmica ($B_0 = 50; \omega_0 = 5$). (b) configuração dispersa ($B_0 = 30; \omega_0 = 15$). (c) *cluster* ($B_0 = 10; \omega_0 = 15$). Essas três configurações são obtidas para um ângulo de desalinhamento do dipolo $\Psi = 15^\circ$.

Na Fig. (3.9) temos os diagramas de fase, construído a partir das relações dos valores da amplitude do campo B_0 e a frequência de oscilação desse campo ω_0 , para ângulos Ψ em regime crescente de 15° até 90° . Podemos ver, no ponto de vista **qualitativo** através da análise das configurações, que, pelos diagramas, ocorre o surgimento de três tipos de configurações auto-organizadas, isto é, agregação dinâmica (representado pelo quadrado de borda vermelha na figura), configuração dispersa (representado pelo triângulo de borda verde na figura), e *clusters* (representado pelo círculo de borda azul na figura). para valores baixos de Ψ , ocorre uma predominância da configuração dispersa. A medida que os valores de Ψ vão aumentando, ocorre um aumento da predominância de *clusters*, já que com o aumento do Ψ temos um aumento na atração entre as hastes (conforme Fig. (3.9)), de modo que as estruturas formadas são *mais estáveis* à aplicação do campo magnético externo. Isso mostra um favorecimento à interação haste-haste presente na competição entre as interações haste-haste e haste-campo. Dessa forma, vemos pela Fig. (3.9) que a tendência (com o aumento de Ψ) é a predominância das interações

haste-haste (o que ocasiona a formação de *clusters*) com respeito às interações haste-campo (o que ocasiona a formação de agregados dinâmicos). Observa-se também uma não alteração na região correspondente aos agregados dinâmicos em relação ao aumento de Ψ , mostrando uma não sensibilidade deste parâmetro quando o sistema está submetido a valores altos de B_0 e valores baixos de ω_0 .

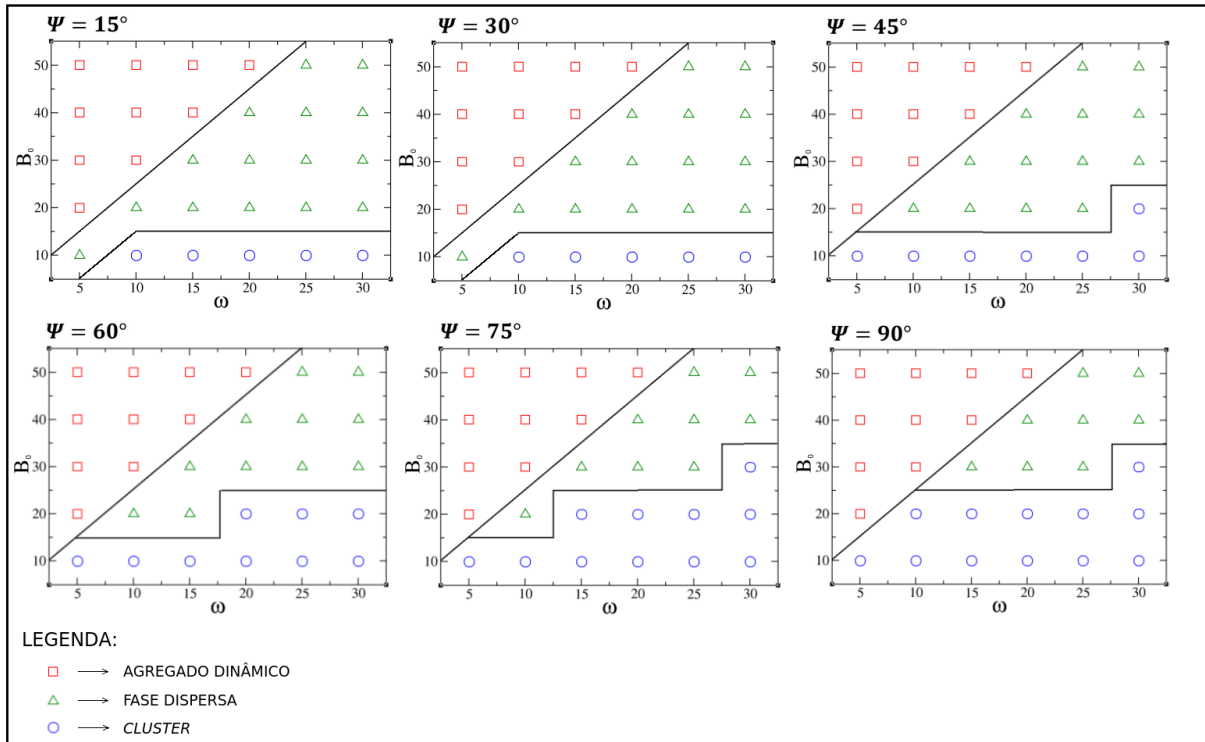


Figura 3.9 – Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração no qual mostra os diagramas de fase, relacionando os valores da amplitude do campo B_0 e a frequência de oscilação desse campo ω_0 , para ângulos Ψ variando de 15° até 90° . O símbolo quadrado com contorno vermelho indica agregação dinâmica, o símbolo triangular com contorno verde indica a fase dispersa e o símbolo circular com contorno azul indica a fase *cluster*.

Nas Figs. (3.10), (3.11) e (3.12) ilustramos as funções de auto-correlação de orientação de dipolos para diferentes valores de campo, frequência e ângulo de desalinhamento do dipolo. Essa função informa o grau de sincronização coletiva do sistema com o campo magnético rotacional. De um modo geral, vemos que com o aumento da amplitude do campo B_0 ou da frequência de oscilação do campo ω_0 , ocorre uma tendência do sistema em sincronizar-se com o campo externo. Portanto, a ocorrência do agregado dinâmico é consequência direta do surgimento de efeitos de tal sincronização com o campo. Pois ocasiona, naturalmente, um aumento das interações haste-campo em comparação com as interações haste-haste. Em relação ao aumento da frequência, verificamos para todos os casos uma perda desta sincronização evidenciada pelas funções de auto-correlação (Figs. (3.10b), (3.11b) e (3.12b)). Como consequência, é observado outros tipos de estrutura, como configurações dispersas e *clusters* resultantes do

desfavorecimento da interação haste-campo. Outro resultado interessante surge quando aumentamos o ângulo de desalinhamento do dipolo Ψ , no qual com este aumento, vemos que ocorre uma maior resistência do sistema em sincronizar com o campo. No caso de Ψ crescente, sabe-se que a intensidade de atração aumenta [31], tornando os *clusters* mais estáveis. Assim, a interação haste-haste é predominante frente à interação haste-campo.

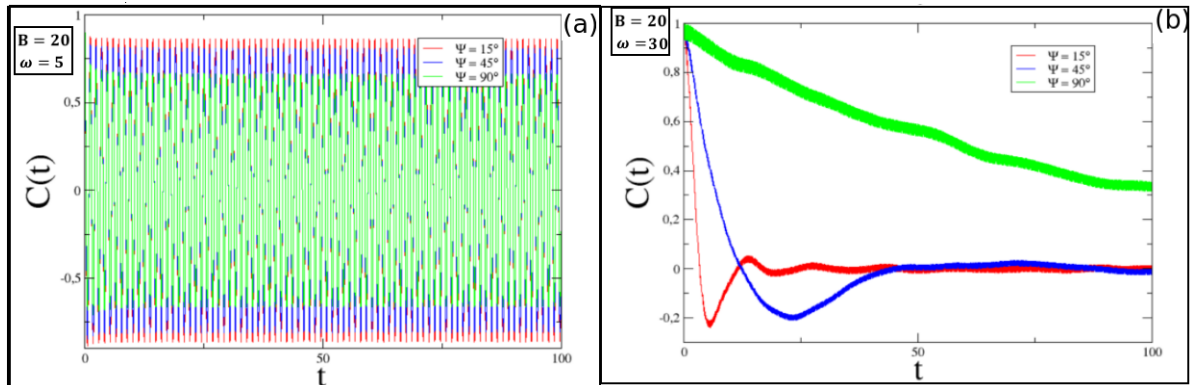


Figura 3.10 – Fonte: Elaborada pelo autor. Gráficos de função de auto - correlação de orientação de dipolos para $B_0 = 20$, com ângulos $\Psi = 15^\circ, 45^\circ, 90^\circ$, nas situações (a) $\omega_0 = 5$ (b) $\omega_0 = 30$.

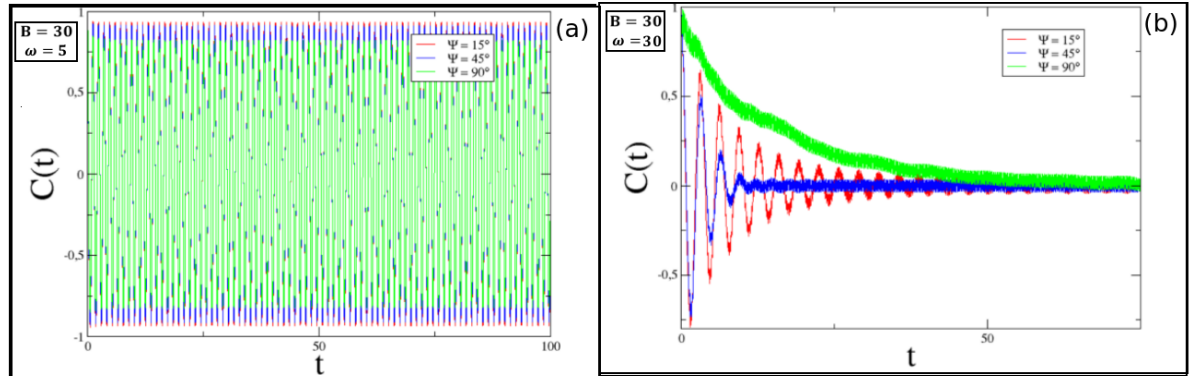


Figura 3.11 – Fonte: Elaborada pelo autor. Gráficos de função de auto - correlação de orientação de dipolos para $B_0 = 30$, com ângulos $\Psi = 15^\circ, 45^\circ, 90^\circ$, nas situações (a) $\omega_0 = 5$ (b) $\omega_0 = 30$.

Vamos analisar as correlações entre as hastes a partir do estudo do $g(r)$ nos caso $B_0 = 10, B_0 = 20, B_0 = 30$ e $B_0 = 50$, bem como relacioná-las com a física envolvida do comportamento coletivo em tais casos.

CASO $B_0 = 10$

Para ângulos baixos, no caso $\Psi = 15^\circ$, o pico maior (em todos os caso de ω_0 , de acordo com a Fig. (3.13)) é relacionado ao tamanho da haste (calculado desde o centro de massa

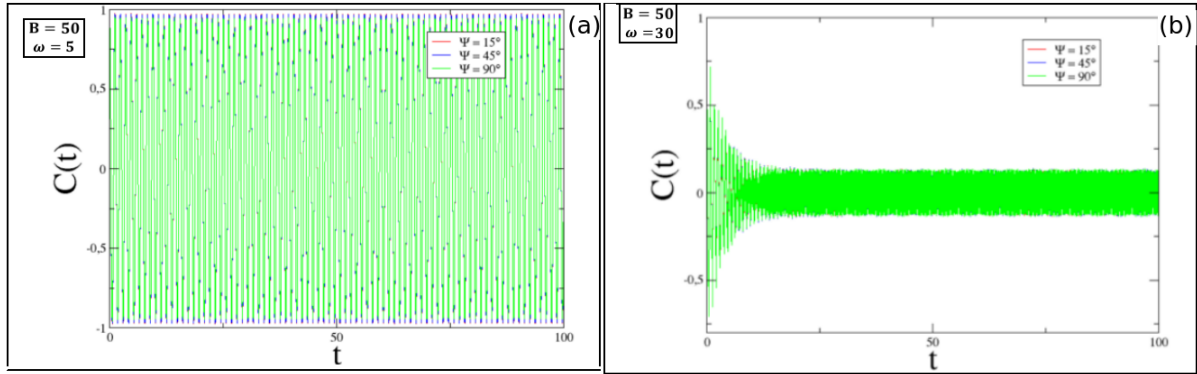


Figura 3.12 – Fonte: Elaborada pelo autor. Gráficos de função de auto-correlação de orientação de dipolos para $B_0 = 50$, com ângulos $\Psi = 15^\circ, 45^\circ, 90^\circ$, nas situações (a) $\omega_0 = 5$ (b) $\omega_0 = 30$.

da haste de referência até o centro de massa da haste seguinte), no qual o gráfico mostra que a configuração mais predominante (para Ψ e ω_0 assumindo valores de 5 até 30) é a estrutura de simetria cabeça-calda (pois o tamanho é igual a 3, o que mostra que as hastes estão sendo ligadas de uma ponta à outra). Os outros picos intermediários são consequências dos formatos de espiral observados para diferentes valores de ω_0 e no caso seguinte ($\Psi = 30^\circ$). Essas espirais formam-se justamente pelo fato da interação haste-haste sobressaírem em relação a interação haste-campo, as hastes conectadas; porém começam a rotacionar como um todo por causa do campo e assim surgem as aglomerações cabeça-calda espiralizadas em pontos aleatoriamente colocados ao longo da caixa de simulação.

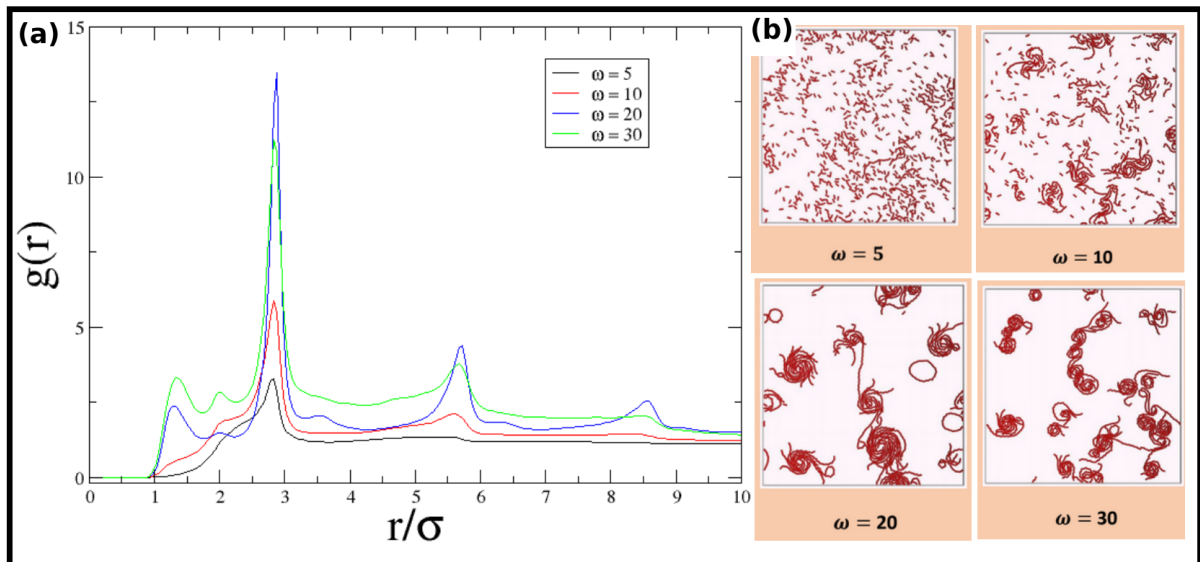


Figura 3.13 – Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração do caso $B_0 = 10$, onde (a) diagrama de $g(r)$ para $\Psi = 15^\circ$; (b) configurações auto-organizadas correspondentes ao item (a).

Para ângulos maiores, foi observado a formação de aglomerados mais estáveis que a simetria cabeça-calda, dificultando a formação de espirais. Isso ocorre pois a interação haste-

haste se sobressai em relação a formação haste-campo, o que torna a estrutura *mais correlacionada* e isso é refletido nas análises dos picos de $g(r)$ na Fig. (3.14), picos esses bem mais correlacionados, dando um caráter *que lembra* uma estrutura sólida.

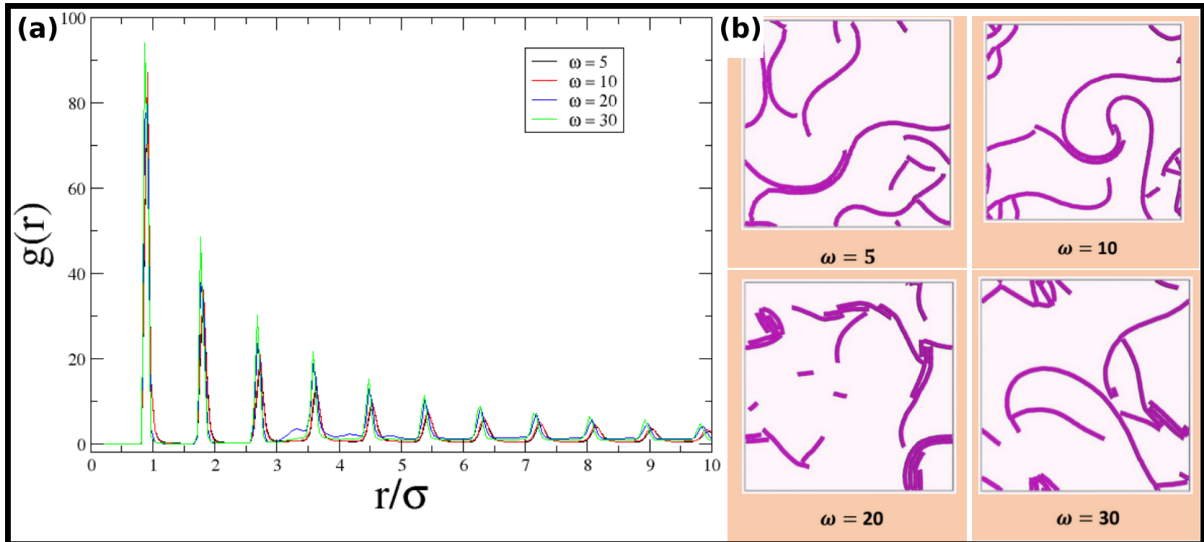


Figura 3.14 – Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração do caso $B_0 = 10$, onde (a) diagrama de $g(r)$ para $\Psi = 90^\circ$; (b) configurações auto-organizadas correspondentes ao item (a).

A Fig. (3.15) faz uma comparação no comportamento da função de auto-correlação de orientação de dipolos para ângulos $\Psi = 15^\circ$ e $\Psi = 90^\circ$, ambos no caso $B_0 = 10$. Podemos perceber que para $\omega_0 = 5$, com o aumento de Ψ ocorre um aumento na correlação entre as hastes. Para valores altos de ω_0 , a correlação cai mais lentamente, o que é associado à formação de *clusters*.

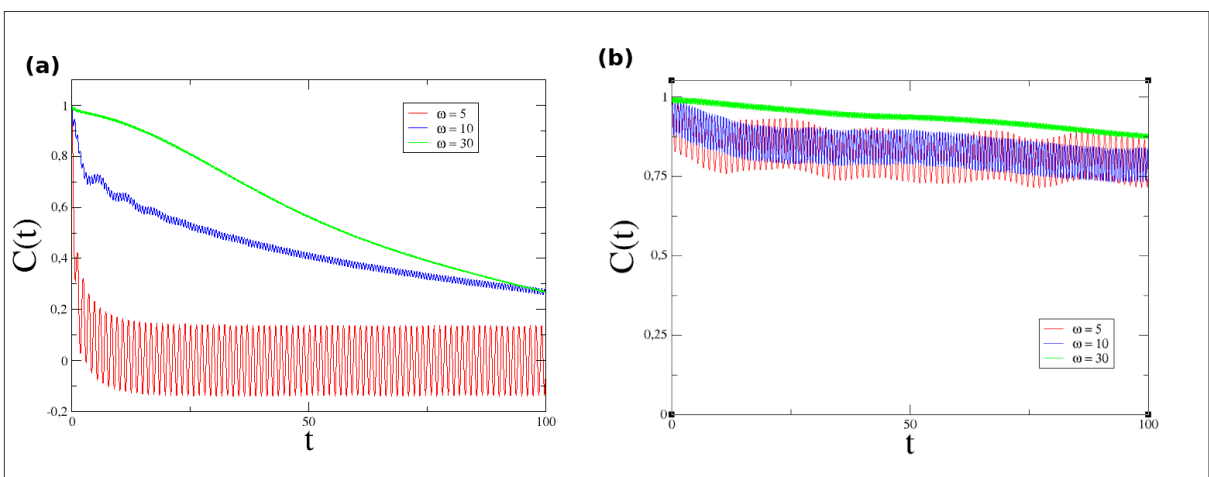


Figura 3.15 – Fonte: Elaborada pelo autor. Comparação dos gráficos da função de auto-correlação de orientação de dipolos para $B_0 = 10$ nas situações (a) $\Psi = 15^\circ$ e (b) $\Psi = 90^\circ$.

CASO $B_0 = 20$

O comportamento do $g(r)$ nesse caso é similar ao que acontece no caso $B_0 = 10$, porém, vemos que com o aumento do campo ocorre uma diminuição na correlação da estrutura (ver Fig. 3.16), em outras palavras, com o aumento do campo, a tendência é que o sistema sincronize com a oscilação do campo, evidenciado pelas agregações dinâmicas e das configurações dispersas.

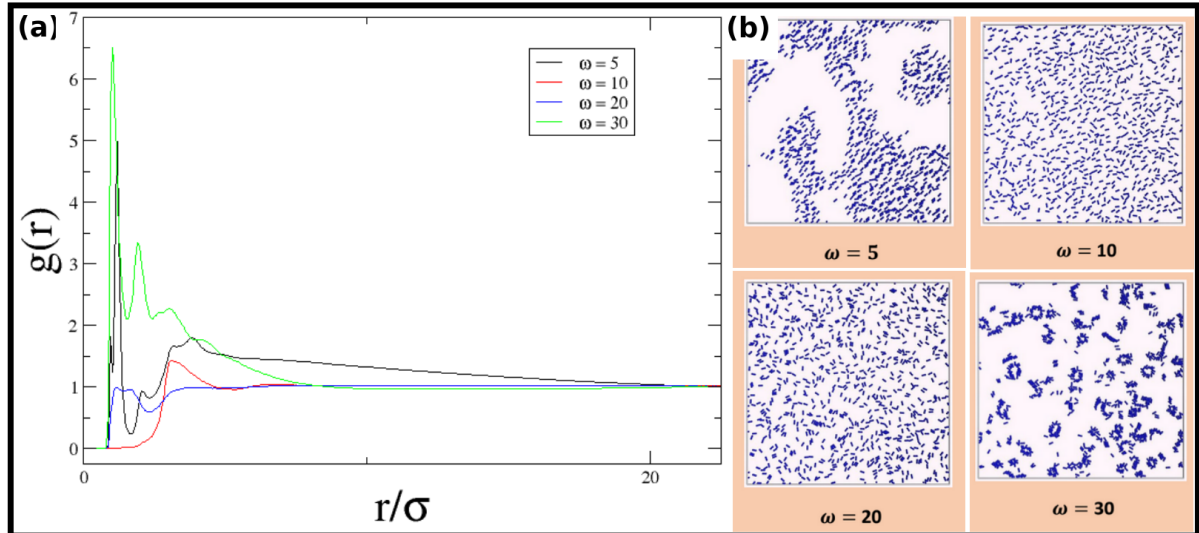


Figura 3.16 – Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração do caso $B_0 = 20$, onde (a) diagrama de $g(r)$ para $\Psi = 45^\circ$; (b) configurações auto-organizadas correspondentes ao item (a).

A Fig. (3.17) mostra um gráfico de auto-correlação para $B_0 = 20$ e $\Psi = 15^\circ, 90^\circ$. Ilustrando o fato de que o grau de sincronização do sistema com $\vec{B}(t)$ é fundamental para o surgimento de diferentes estruturas. Quando aumentamos ω_0 , diminuímos a interação do sistema com $\vec{B}(t)$. Consequentemente a interação entre as hastes fica preponderante, culminando no surgimento de *clusters*. Para $\Psi = 90^\circ$, a interação entre as hastes é bem maior, aumentando a tendência de surgimento de estruturas do tipo *cluster*.

CASO $B_0 = 30$

Na situação de $\Psi = 30^\circ$ a análise de $g(r)$ mostra que para $\omega_0 = 5$ os picos no diagrama (Fig. (3.18)) são característicos de um agregado dinâmico. Porém a partir de $\omega_0 = 10$, os picos revelam uma estrutura que lembra um estado líquido. Quando ocorre uma diminuição na interação haste-campo, proporcionando um favorecimento à interação haste-haste. Assim, as estruturas ficam bem mais correlacionadas e, dessa forma, temos um $g(r)$ específico de um estado que lembra um líquido. Para frequências maiores, a interação haste-campo diminui mais ainda, porém o campo é forte para desestabilizar as ligações, mas não o suficiente para gerar agregados dinâmicos (a estrutura resultante lembra o estado gasoso). Nesse caso, podemos dizer que para frequência crescentes, a tendência consiste no aumento da correlação entre as

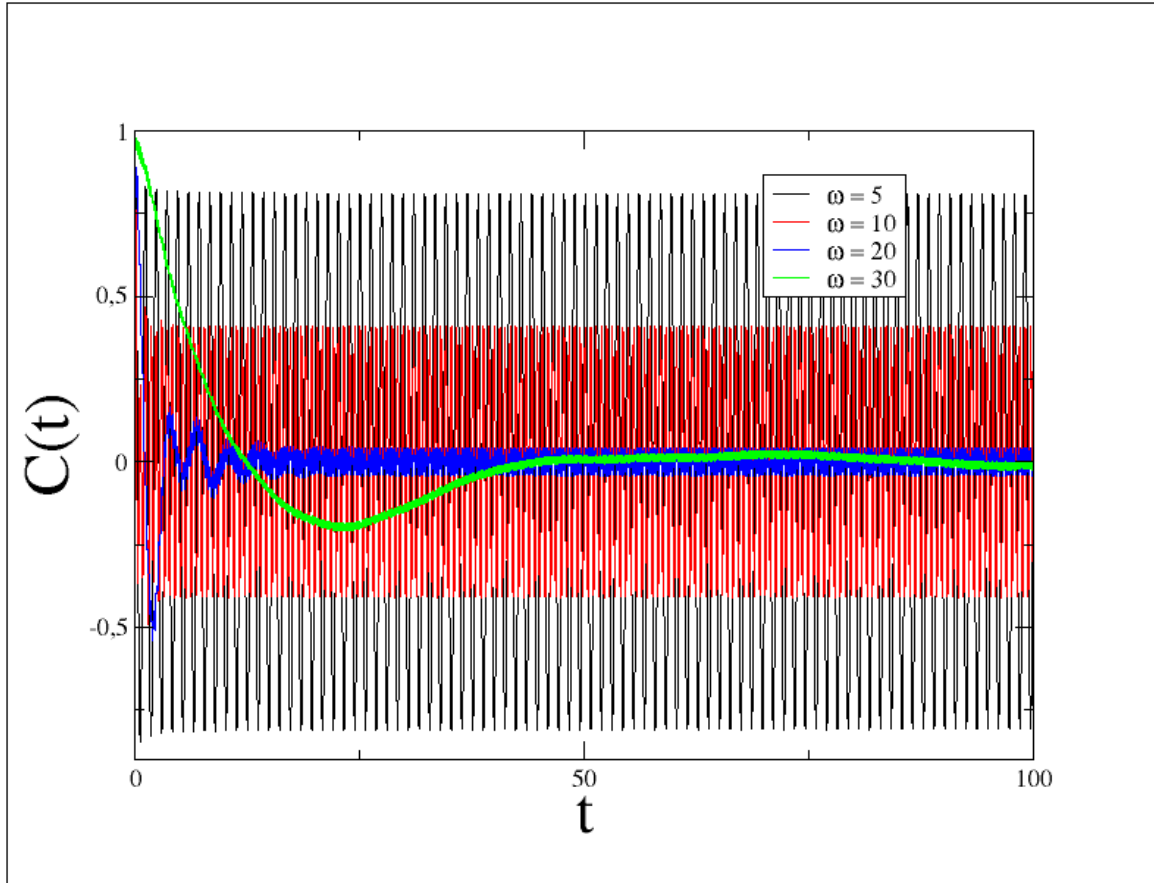


Figura 3.17 – Fonte: Elaborada pelo autor. Gráfico da função de auto - correlação de orientação de dipolos para $B_0 = 20$ na situação. Com o aumento de ω_0 , a correlação cai mais lentamente, consequente da baixa sincronização do sistema com o campo.

estruturas.

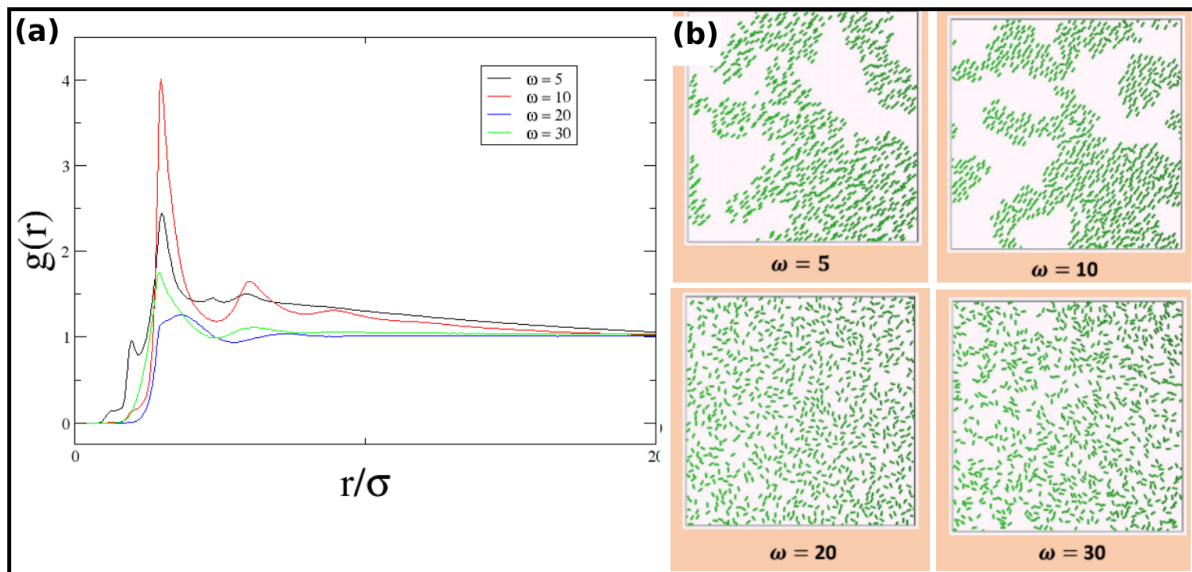


Figura 3.18 – Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração do caso $B_0 = 30$, onde (a) diagrama de $g(r)$ para $\Psi = 30^\circ$; (b) configurações auto-organizadas correspondentes ao item (a).

A situação de $\Psi = 90^\circ$ é considerada uma **situação notável**. Até $\omega_0 = 10$ ainda temos a presença da agregação dinâmica, porém pelo fato de aumentarmos a frequência de $\omega_0 = 5$ para $\omega_0 = 10$, ocorre uma diminuição na interação haste-campo e com isso ocorre uma perda de correlação entre as estruturas (estado que lembra líquido para estado que lembra gás). Isso é observado pela análise dos picos nas frequências presentes no diagrama de $g(r)$ (Fig. (3.19)). Com o aumento da frequência, ocorre uma diminuição da interação haste-campo no caso de $\omega_0 = 30$, os picos caracterizam a formação de um estado semelhante ao sólido (*clusters* do tipo *fita*), mostrando o agora aumento da correlação resultante da interação haste-haste.

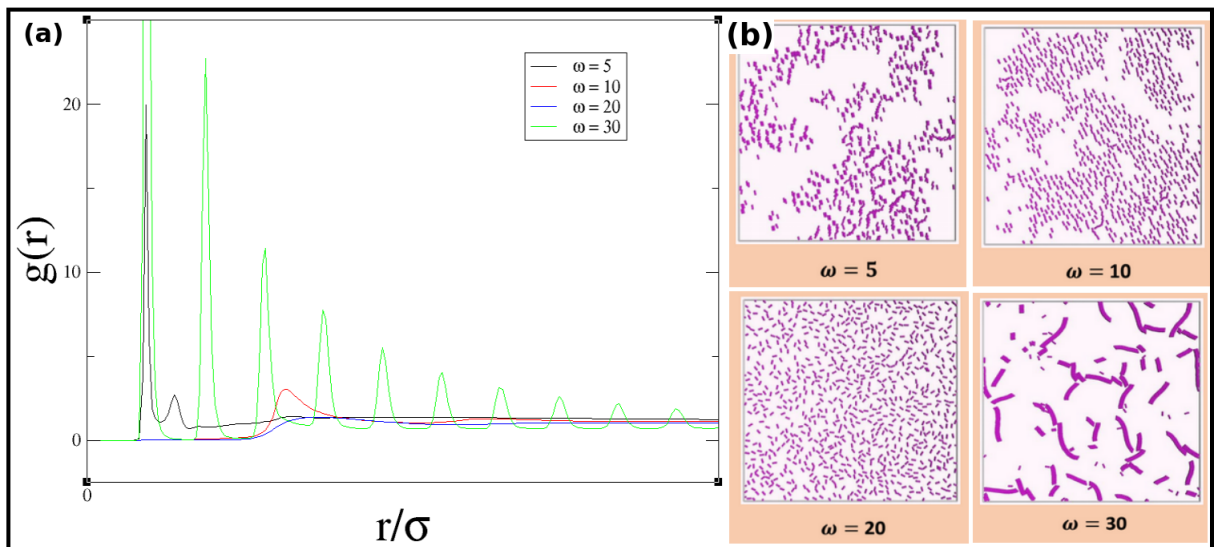


Figura 3.19 – Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração do caso $B_0 = 30$, onde (a) diagrama de $g(r)$ para $\Psi = 90^\circ$; (b) configurações auto-organizadas correspondentes ao item (a), mostrando uma coexistência entre os três tipos de agregados.

Em resumo, temos dois tipos de correlação : o tipo dinâmico e o tipo estrutural. A medida que aumentamos a frequência de oscilação (para um valor de campo fixo), seguimos das estruturas de agregado dinâmico, para uma configuração dispersa (que pode ser um estado semelhante a um líquido, ou semelhante a um gás, dependendo do $g(r)$) e por fim, para frequência mais alta temos um $g(r)$ que caracteriza um estado semelhante a um sólido (onde o sistema está bem correlacionado e bem estável).

CASO $B_0 = 50$

Nesse caso, ocorre uma maior predominância nos agregados dinâmicos para $\omega \leq 20$ e configurações dispersas com o aumento da frequência de oscilação. Nas análises de $g(r)$, Fig. (3.20), é ilustrado esse comportamento. A partir dos valores crescentes de ω_0 , ocasiona a diminuição da interação do sistema com o campo, de tal modo que o sistema tende a ir para a

configuração dispersa. Mesmo que para a situação de $\Psi = 90^\circ$, não há a formação de *clusters* para ω_0 alto pois o campo é alto o suficiente para impedir que as hastes se conectam. Dessa forma, o sistema parte do agregado dinâmico para a configuração dispersa. Para $\omega_0 = 5$, de acordo com o diagrama de $g(r)$ na Fig. (3.20), os picos mostram uma certa correlação dinâmica característico de líquido.

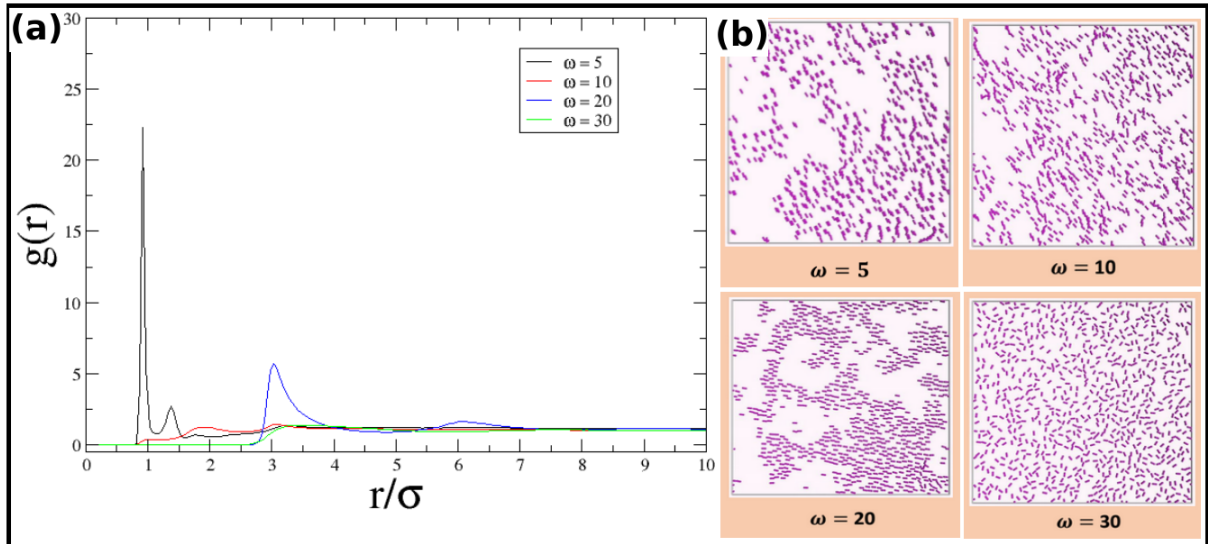


Figura 3.20 – Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração do caso $B_0 = 50$, onde (a) diagrama de $g(r)$ para $\Psi = 90^\circ$; (b) configurações auto-organizadas correspondentes ao item (a), mostrando a evolução das estruturas de agregados dinâmico para configurações dispersas com a frequência crescente.

Como já ilustrado nos diagramas de fase (Fig. (3.9)), para valores maiores de B_0 , observamos uma predominância de agregados dinâmicos resultantes do aumento das interações haste-campo, e uma predominância também das configurações dispersas resultantes da competição balanceada das interações haste-campo e haste-haste, consequentes do aumento do ω_0 .

Na Fig. (3.21), ilustramos $C_\mu(t)$ para diferentes valores de ω_0 . Ao aumentarmos ω_0 , identificamos o aumento da defasagem da sincronização do sistema com o campo $\vec{B}(t)$, identificado pelo decréscimo da amplitude de oscilação de $C_\mu(t)$. Como B_0 é alto, tal efeito produziu agregados dinâmicos até $\omega_0 = 20$. Para $\omega_0 = 30$, observamos um estado disperso.

· Dinâmica de translação

Vamos analisar as mudanças de agregação do sistema através dos resultados difusivos obtidos pelo *MSD* a partir do gráfico da Fig. (3.22), no qual estamos considerando a amplitude de campo $B_0 = 20$ e ângulo $\Psi = 15^\circ$ para valores de frequência $\omega_0 = 5, 10, 20, 30$. As inclinações t^α , com $\alpha = 2$ e t^α com $\alpha = 1$ sugerem que o sistema (analisados para cada ω_0) passa do regime *balístico* para o regime difusivo (ou de difusão normal), respectivamente.

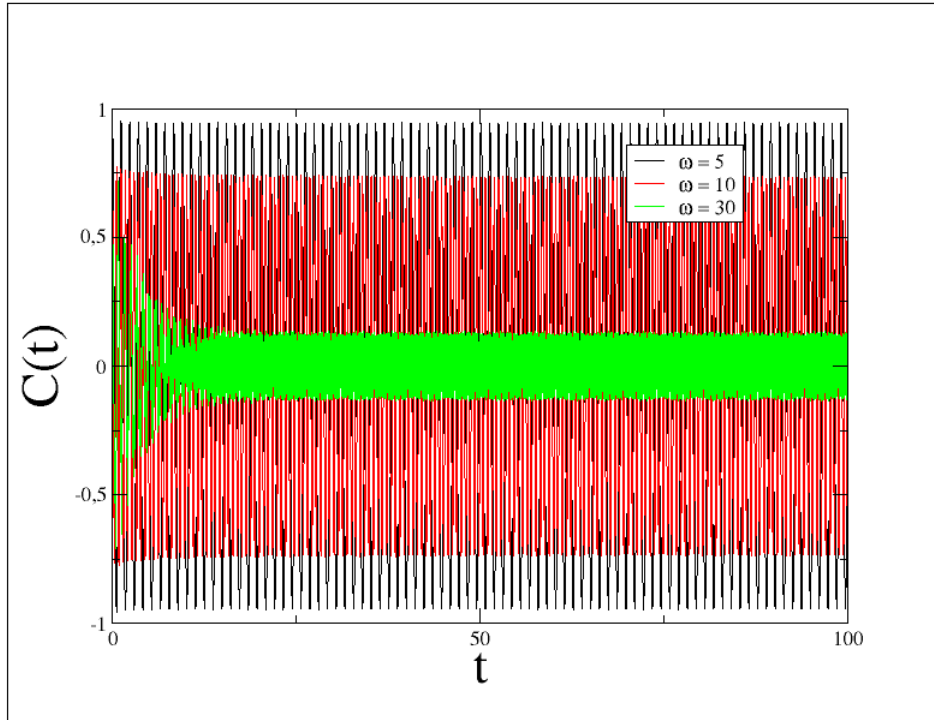


Figura 3.21 – Fonte: Elaborada pelo autor. Gráfico da função de auto-correlação de orientação de dipolos para o caso $B_0 = 50$, $\Psi = 90^\circ$, para diferentes valores de ω_0 .

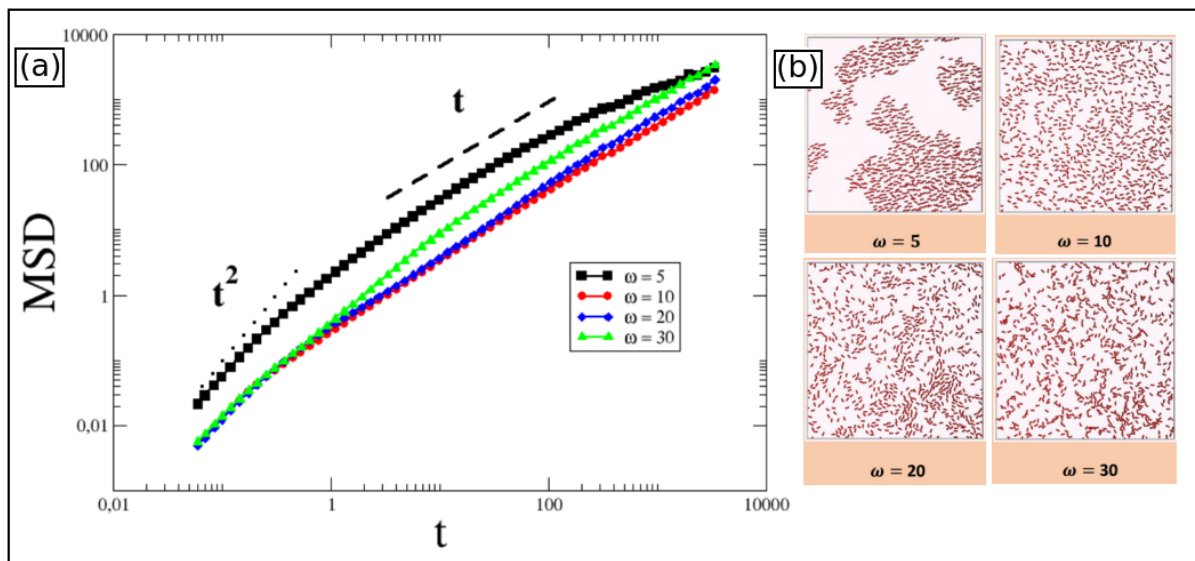


Figura 3.22 – Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração do caso $B_0 = 20$ e $\Psi = 15^\circ$, onde podemos analisar os resultados difusivos (a) via MSD ; (b) com base nas mudanças de agregação.

Na Fig. (3.23) estamos considerando a amplitude de campo $B_0 = 20$ e ângulo $\Psi = 75^\circ$ para valores de frequência $\omega_0 = 5, 10, 20, 30$. Observamos três estados agregados (agregação dinâmica, configuração dispersa e aglomerados). Novamente, as inclinações t^α , com $\alpha = 2$ e t^α com $\alpha = 1$ sugerem que o sistema passa do regime *balístico* para o regime difusivo (ou de difusão normal). A queda na inclinação entre balístico e difusivo pode ser jus-

tificado devido ao estado de agregação (mais especificamente o estado de agregação dinâmica, como mostra a Fig. (3.22b), onde mostra ser mais evidente do que no caso da Fig. (3.20). Comparando com as curvas de MSD da Fig. (3.23), o surgimento de degraus entre o regime balístico e o regime difusivo associada ao retardo da dinâmica do sistema sugere-se que tal retardo é consequente da formação de aglomerados. No caso de $\omega_0 = 10$, dentre os valores de ω_0 esse é o que possui um menor degrau, o que pode ser explicado pela presença de uma configuração dispersa, como ilustrado na Fig. (3.22b). Nos outros valores de ω_0 os degraus são evidentes, mostrando que na passagem do regime balístico para o difusivo ocorreu um estado de agregação (quando as hastes se ligam) para que, com a evolução do sistema, os aglomerados possam se difundir normalmente como um todo.

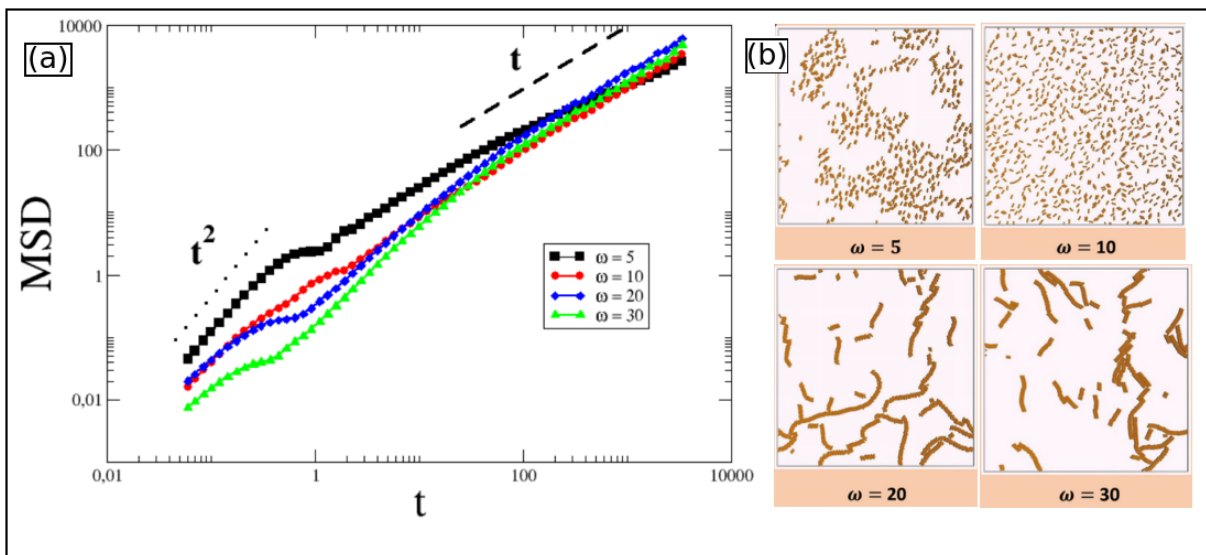


Figura 3.23 – Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração do caso $B_0 = 20$, comparando as situações onde (a) $\Psi = 15^\circ$ e (b) $\Psi = 75^\circ$, onde podemos perceber que o coeficiente de difusividade depende para valores altos de campo.

Nota-se que o coeficiente de difusividade na região para Ψ alto *não depende* dos valores de ω_0 . Contudo esse comportamento muda para um campo suficientemente alto, como ilustrado na Fig. (3.24). Para valores altos de B_0 o coeficiente de difusão aumenta para valores de ω_0 baixos, o que significa dizer que embora a agregação dinâmica seja alta o sistema possui uma boa mobilidade, isto é, o sistema como todo possui uma mobilidade de difusão normal.

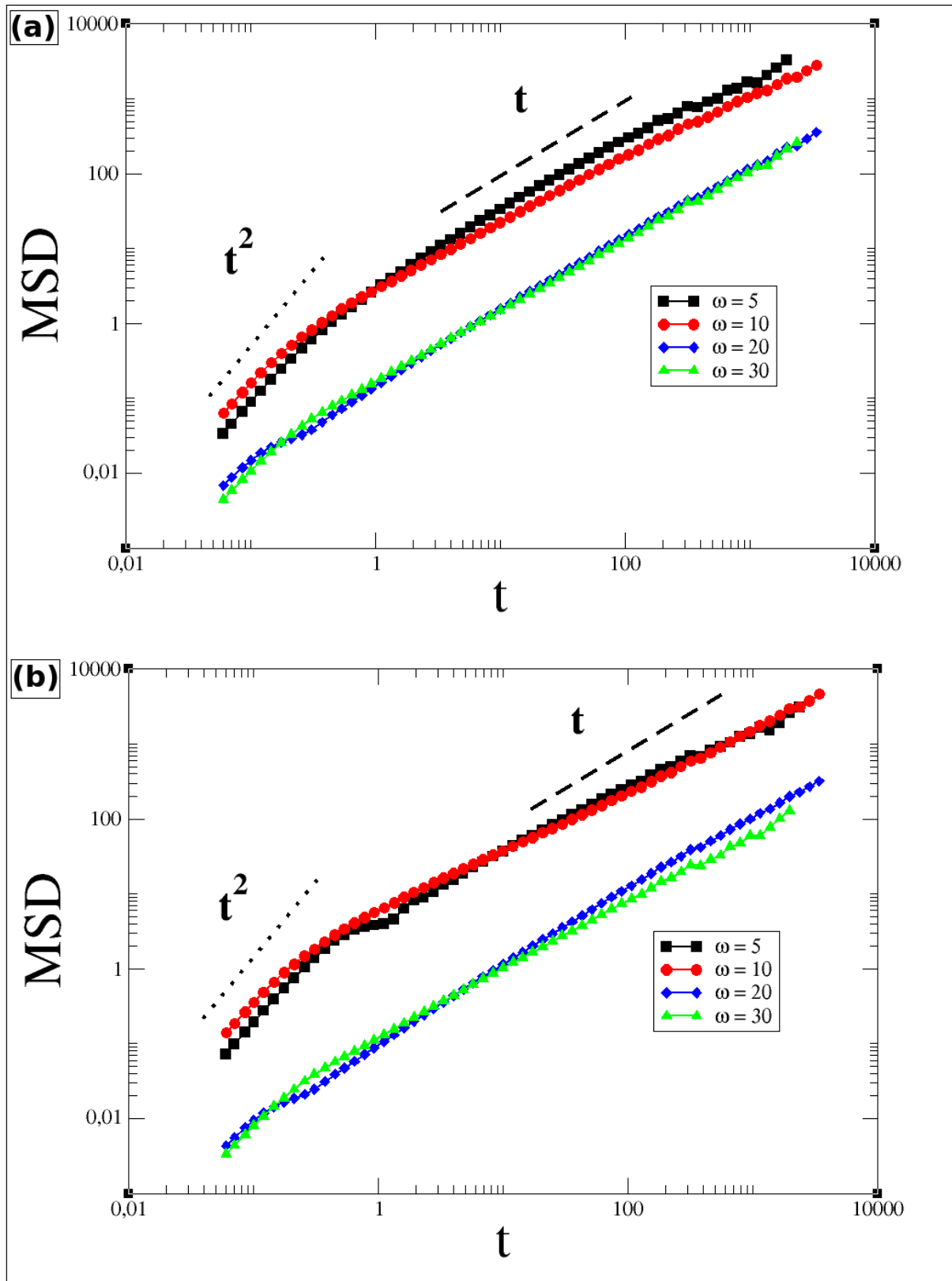


Figura 3.24 – Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração do caso $B_0 = 50$, onde (a) $B_0 = 50$ e $\Psi = 15^\circ$ e (b) $B_0 = 50$ e $\Psi = 75^\circ$.

OBSERVAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

4 OBSERVAÇÕES FINAIS

Como perspectiva para o desenvolvimento dessa pesquisa, estamos analisando os resultados de simulação, com análises mais detalhadas acerca do comportamento difusivo do sistema, a partir do estudo do *MSD*, bem como um estudo minucioso acerca da função de autocorrelação de orientação de dipolos e sua relação com os efeitos de sincronização do sistema com o campo.

Ainda não temos as faixas exatas correspondentes às fases intermediárias entre agregação dinâmica-configuração dispersa e configuração dispersa-aglomerados. Porém, iremos utilizar um parâmetro chamado *polimerização* como uma ferramenta para quantificar (refinar no ponto de vista matemático) essas transições de agregação no diagrama de fase.

Para uma relação entre os tipos de configurações auto-organizadas e a análise de polimerização, esperamos que para as configurações de *cluster* a polimerização seja alta; nas fases de coexistência (*cluster*-monômeros dispersos) um valor intermediário de polimerização, bem como uma queda desta quantidade para a fase dispersa e finalmente um aumento novamente para a fase de agregados dinâmicos.

5 CONCLUSÃO

Desenvolvemos neste trabalho de dissertação uma discussão sobre o estudo teórico acerca de um conjunto bidimensional de nanohastes magnéticas formadas por partículas dipolares (*Dipolar Soft Sphere - DSS*), as quais são conduzidas por um campo magnético rotacional dependente do tempo ($\vec{B}(t)$).

No Capítulo 1 abordamos uma visão geral acerca de sistemas coloidais e alguns tipos de interações entre as partículas. Foi discutido sobre nanopartículas magnéticas e, principalmente, sobre nanohastes magnéticas.

No capítulo 2 abordamos os métodos numéricos utilizados para o estudo de sistemas de hastes magnéticas.

No capítulo 3 expomos os resultados das simulações computacionais, onde abordamos com ênfase as relações de sincronização com o campo externo, análises difusivas e a formação de estruturas auto-organizadas. Com relação às estruturas auto-organizadas, vemos, a partir das manipulações dos parâmetros amplitude do campo (B_0), frequência de oscilação do campo (ω_0) e ângulo de desalinhamento do dipolo (Ψ) o surgimento de três (3) tipos de estruturas: agregados dinâmicos, configuração dispersa e *clusters*. Analisamos de forma qualitativa o comportamento de fase envolvendo esses três tipos de agregações, relacionamos essas estruturas com a análise dos aspectos estruturais via diagramas de $g(r)$, o comportamento difusivo é feito com base nas análises de MSD nas estruturas e os efeitos de sincronização foram abordados e discutidos com base nos diagramas da função de auto-correlação de orientação de dipolos $C_\mu(t)$ (onde relacionamos essa função com as variações do ângulo Ψ e com as variações da frequência ω_0).

Observamos que o aparecimento de três tipos de estruturas ilustradas nos diagramas de fase é resultado da competição entre as interações entre as hastes a interação das mesmas com o campo externo. No regime em que a interação haste-campo é superior à interação haste-haste, observamos agregados dinâmicos. Tal regime, evidenciado pela função de auto-correlação, é característico de sistemas com amplitude de campo alto e frequência de oscilação do campo baixa. Observamos que valores altos do ângulo de desalinhamento do dipolo atrapalham a agregação dinâmica, já que a sincronização do sistema com o campo é comprometida. Foi observado que as estruturas dispersas são resultados do equilíbrio da competição entre as interações haste-haste e haste-campo externo. Já a fase de *clusters* foi observada como resultado do favorecimento da interação haste-haste.

APÊNDICES

APÊNDICE A - ESTUDO DE FORÇAS ERRÁTICAS SOBRE UMA HASTE MAGNÉTICA

A.1 Forças de Flutuação

As equações de Langevin para partículas do tipo *haste*, o qual foram apresentadas no Capítulo 3, Seção 3.2, são escritas da seguinte forma (de acordo com as Eqs. (3.19) e (3.20)):

$$M_b \frac{d\vec{v}_b}{dt} = \vec{F}_b - (\overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_T \cdot \vec{v}_b) + \vec{\xi}_b^T(t), \quad (\text{A.1})$$

e

$$I_b \frac{d\vec{\omega}_b}{dt} = \vec{N}_b - (\Gamma_R \vec{\omega}_b) + \vec{\xi}_b^R(t), \quad (\text{A.2})$$

onde

- $\vec{v}_b = \frac{d\vec{R}_b}{dt}$ é a velocidade linear da haste b ;
- $\vec{\omega}_b$ é a velocidade angular da haste b
- M_b é a massa da haste b ;
- I_b é o momento de inércia da haste b ;
- \vec{F}_b é a força total atuando na haste b ;
- \vec{N}_b é o torque total (em relação ao centro de massa) atuando na haste b ;
- $\overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_T$ é o tensor de fricção translacional;
- Γ_R é um coeficiente (uma constante) de fricção rotacional;
- $\vec{\xi}_b^T(t)$ é a força errática de translação devido ao movimento browniano na haste b ;
- $\vec{\xi}_b^R(t)$ é o torque errático de rotação devido ao movimento browniano na haste b ;
- T denota a translação;
- R denota a rotação.

A força errática $\vec{\xi}_b^T(t)$ é uma força flutuante, ou seja, ela satisfaz o teorema da flutuação-dissipação. De forma similar, o torque errático $\vec{\xi}_b^R(t)$ também é um torque flutuante. Assim como as forças flutuantes, os torques flutuantes obedecem a uma distribuição gaussiana, e satisfaz às seguintes propriedades mecânico-estatísticas:

$$\left\langle \vec{\xi}_b^R(t) \right\rangle = 0, \quad (\text{A.3})$$

e

$$\left\langle \vec{\xi}_b^R(t) \cdot \vec{\xi}_{b'}^R(t') \right\rangle = \vec{G}_R \delta_{bb'} \delta(t - t'), \quad (\text{A.4})$$

onde \vec{G}_R constitui uma força de flutuação rotacional.

As soluções gerais para as Eqs. (A.1) e (A.2), para ambas as componentes de \vec{v}_b (ou seja, \vec{v}_b^{\parallel} e \vec{v}_b^{\perp}) são escritas como

$$\vec{v}_b^{\parallel}(t) = \vec{v}_b^{\parallel}(0) e^{\frac{-\Gamma_{\parallel}}{M_b} t} + \frac{1}{M_b} \int_{t'=0}^{t'=t} e^{\frac{-\Gamma_{\parallel}}{M_b} (t-t')} \xi_b^{T\parallel}(t') dt', \quad (\text{A.5})$$

e

$$\vec{v}_b^{\perp}(t) = \vec{v}_b^{\perp}(0) + e^{\frac{-\Gamma_{\perp}}{M_b} t} + \frac{1}{M_b} \int_{t'=0}^{t'=t} e^{\frac{-\Gamma_{\perp}}{M_b} (t-t')} \xi_b^{T\perp}(t') dt'. \quad (\text{A.6})$$

Elevamos os dois membros das Eqs. (A.5) e (A.6) ao quadrado. Temos o seguinte:

$$\begin{aligned} [v_b^{\parallel}(t)]^2 &= \left[\left(v_b^{\parallel}(0) e^{\frac{-\Gamma_{\parallel}}{M_b} t} \right) + \left(\frac{1}{M_b} \int_{t'=0}^{t'=t} e^{\frac{-\Gamma_{\parallel}}{M_b} (t-t')} \xi_b^{T\parallel}(t') dt' \right) \right]^2, \\ &= (v_b^{\parallel}(0))^2 e^{\frac{-2\Gamma_{\parallel}}{M_b} t} + 2 \frac{v_b^{\parallel}}{M_b} e^{\frac{-\Gamma_{\parallel}}{M_b} t} \int_{t'=0}^{t'=t} e^{\frac{-\Gamma_{\parallel}}{M_b} (t-t')} \xi_b^{T\parallel}(t') dt' + \\ &\quad \frac{1}{M_b^2} \int_{t'=0}^{t'=t} e^{\frac{-\Gamma_{\parallel}}{M_b} (t-t')} \xi_b^{T\parallel}(t') dt' \int_{t''=0}^{t''=t} e^{\frac{-\Gamma_{\parallel}}{M_b} (t-t'')} \xi_b^{T\parallel}(t'') dt'', \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

$$\begin{aligned} [v_b^{\perp}(t)]^2 &= \left[\left(v_b^{\perp}(0) + e^{\frac{-\Gamma_{\perp}}{M_b} t} \right) + \left(\frac{1}{M_b} \int_{t'=0}^{t'=t} e^{\frac{-\Gamma_{\perp}}{M_b} (t-t')} \xi_b^{T\perp}(t') dt' \right) \right]^2, \\ &= \left(v_b^{\perp}(0) + e^{\frac{-\Gamma_{\perp}}{M_b} t} \right)^2 + \left(\frac{1}{M_b} \int_{t'=0}^{t'=t} e^{\frac{-\Gamma_{\perp}}{M_b} (t-t')} \xi_b^{T\perp}(t') dt' \right)^2, \\ &= \left[(v_b^{\perp}(0))^2 + 2v_b^{\perp}(0) e^{\frac{-\Gamma_{\perp}}{M_b} t} + e^{\frac{-2\Gamma_{\perp}}{M_b} t} \right] + \frac{1}{M_b^2} \int_{t'=0}^{t'=t} e^{\frac{-\Gamma_{\perp}}{M_b} (t-t')} \xi_b^{T\perp}(t') dt' \\ &\quad \int_{t''=0}^{t''=t} e^{\frac{-\Gamma_{\perp}}{M_b} (t-t'')} \xi_b^{T\perp}(t'') dt'', \\ &= (v_b^{\perp}(0))^2 + e^{\frac{-2\Gamma_{\perp}}{M_b} t} + 2v_b^{\perp}(0) \left[e^{\frac{-\Gamma_{\perp}}{M_b} t} + \frac{1}{M_b} \int_{t'=0}^{t'=t} e^{\frac{-\Gamma_{\perp}}{M_b} (t-t')} \xi_b^{T\perp}(t') dt' \right] + \\ &\quad \frac{1}{M_b} \left[2e^{\frac{-\Gamma_{\perp}}{M_b} t} \int_{t'=0}^{t'=t} e^{\frac{-\Gamma_{\perp}}{M_b} (t-t')} \xi_b^{T\perp}(t') dt' + \frac{1}{M_b} \int_{t'=0}^{t'=t} e^{\frac{-\Gamma_{\perp}}{M_b} (t-t')} \xi_b^{T\perp}(t') dt' \right] \\ &\quad \int_{t''=0}^{t''=t} e^{\frac{-\Gamma_{\perp}}{M_b} (t-t'')} \xi_b^{T\perp}(t'') dt''. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Vamos aplicar a média nas Eqs. (A.7) e (A.8) e em seguida fazemos o limite quando

$t \rightarrow +\infty$. Vamos considerar também que, durante a resolução, devemos usar as condições de ruído branco para $\alpha = T, R$. Assim,

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow +\infty} \langle [v_b^{\parallel}(t)]^2 \rangle &= \lim_{t \rightarrow +\infty} \left\langle \left[\left(v_b^{\parallel}(0) e^{\frac{-\Gamma_{\parallel}}{M_b} t} \right) + \left(\frac{1}{M_b} \int_{t'=0}^{t'=t} e^{\frac{-\Gamma_{\parallel}}{M_b}(t-t')} \xi_b^{T\parallel}(t') dt' \right) \right]^2 \right\rangle, \\ 0 &= \lim_{t \rightarrow +\infty} \left\langle v_b^{\parallel}(0)^2 e^{\frac{-2\Gamma_{\parallel}}{M_b} t} \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow +\infty} \langle [v_b^{\perp}(t)]^2 \rangle &= \lim_{t \rightarrow +\infty} \left\langle \left[\left(v_b^{\perp}(0) + e^{\frac{-\Gamma_{\perp}}{M_b} t} \right) + \left(\frac{1}{M_b} \int_{t'=0}^{t'=t} e^{\frac{-\Gamma_{\perp}}{M_b}(t-t')} \xi_b^{T\perp}(t') dt' \right) \right]^2 \right\rangle, \\ 0 &= \lim_{t \rightarrow +\infty} \left\langle 2v_b^{\perp}(0) e^{\frac{-2\Gamma_{\perp}}{M_b} t} \int_{t'=0}^{t'=t} e^{\frac{-\Gamma_{\perp}}{M_b}(t-t')} \xi_b^{T\perp}(t') dt' \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Vamos nos referir as quantidades v , Γ e $\vec{\xi}_b^{\alpha}(t)$ como velocidade geral, coeficiente de fricção geral e força flutuante geral, respectivamente, nas Eqs. (A.7) e (A.8):

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{1}{M_b^2} \int_{t''=t}^{t''=0} \int_{t'=0}^{t'=t} e^{\frac{-\Gamma_{\alpha}}{M_b}(t-t')} e^{\frac{-\Gamma_{\alpha}}{M_b}(t-t')} \langle \vec{\xi}_b^{\alpha}(t) \cdot \vec{\xi}_b^{\alpha}(t') \rangle dt' dt'', \\ &= \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{1}{M_b^2} \int_{t''=t}^{t''=0} \int_{t'=0}^{t'=t} e^{\frac{-\Gamma_{\alpha}}{M_b}(t-t')} e^{\frac{-\Gamma_{\alpha}}{M_b}(t-t')} \vec{G}_{\alpha} \delta_{bb'} \delta(t-t') dt' dt''. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Usamos as expressões $\langle \vec{\xi}_b^{T\parallel}(t) \rangle = 0$ e $\langle \vec{\xi}_b^{T\perp}(t) \rangle = 0$ (primeira condição de ruído branco):

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{1}{M_b^2} \int_{t''=t}^{t''=0} \int_{t'=0}^{t'=t} e^{\frac{-\Gamma_{\alpha}}{M_b}(t-t')} e^{\frac{-\Gamma_{\alpha}}{M_b}(t-t')} \vec{G}_{\alpha} \delta_{bb'} \delta(t-t') dt' dt'', \\ &= \lim_{t \rightarrow +\infty} \left[\frac{1}{M_b^2} \int_{t'=0}^{t'=t} e^{\frac{-2\Gamma_{\alpha}}{M_b} t} \vec{G}_{\alpha} \underbrace{\delta_{bb'}}_{=1} dt' \right] \underbrace{\left[\lim_{t \rightarrow +\infty} \int_{t''=0}^{t''=t} \delta(t-t'') dt'' \right]}_{=1}, \\ &= \lim_{t \rightarrow +\infty} \vec{G}_{\alpha} \left[\frac{1}{M_b^2} \int_{t'=0}^{t'=t} e^{\frac{-2\Gamma_{\alpha}}{M_b} t} \vec{G}_{\alpha} dt' \right], \\ &= \frac{1}{2M_b \overleftrightarrow{(\Gamma_{\alpha})}} \vec{G}_{\alpha}. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

e, assim, em termos de componentes, temos o seguinte:

$$\langle (v_b^{\parallel})^2 \rangle = \frac{G_{\parallel}}{2M_b \Gamma_{\parallel}^T}, \quad (\text{A.13})$$

e

$$\langle (v_b^\perp)^2 \rangle = \frac{G_\perp}{2M_b\Gamma_T^\perp}. \quad (\text{A.14})$$

Pelo teorema da equipartição, para um sistema de hastes bidimensionais, temos que

$$\langle (v_b^\parallel)^2 \rangle = \frac{k_B T}{M_b}, \quad (\text{A.15})$$

e

$$\langle (v_b^\perp)^2 \rangle = \frac{k_B T}{M_b}. \quad (\text{A.16})$$

Logo,

$$G_\parallel = 2k_B T \Gamma_T^\parallel, \quad (\text{A.17})$$

e

$$G_\perp = 2k_B T \Gamma_T^\perp. \quad (\text{A.18})$$

A obtenção da força de flutuação rotacional é similar ao procedimento apresentado no caso translacional. Usando o fato de que $\langle \omega_b^2 \rangle = \frac{k_B T}{I_b}$. Assim,

$$G_R = 2k_B T \Gamma_R. \quad (\text{A.19})$$

A.2 Discussão sobre as Condições de Ruído Branco

As forças erráticas $\vec{\xi}_b^\alpha(t)$, onde $\alpha = T, R$, para uma haste b , representam as interações em que uma haste sofre devido ao *movimento browniano* dessas hastes do solvente. Em termos de simulação para sistemas coloidais, considera-se que as partículas do solvente possuem tamanho bem menor que as hastes do sistema coloidal. Assim, quando colocamos esse sistema coloidal em um meio (líquido), as hastes do colóide começam a se movimentar de forma errática (dependendo do tamanho das hastes do colóide). Esse movimento é consequência das colisões que as hastes do solvente sofrem. Em geral, as forças erráticas flutuam em uma escala de tempo da ordem de $10^{-12}s$. Em outras palavras, esse fato tem a ver com a frequência de colisões dos colóides com o meio. Pelo fato de haver essa frequência de colisões características nos sistemas coloidais, se fôssemos medir a função de auto-correlação das forças erráticas de um tempo t para um tempo t' (isto é, medir $\langle \vec{\xi}_b^\alpha(t) \cdot \vec{\xi}_b^\alpha(t') \rangle$), tal função cairá muito rapidamente (na escala de picossegundos) pois a frequência de colisões torna-se muito alta. Assim, em termos matemáticos, representamos essa quebra na correlação com uma *função delta de Dirac* para os

tempos t e t' (isto é, $\delta(t - t')$).

Em outras palavras, a representação da queda da função de auto-correlação temporal entre as forças erráticas como uma função delta de Dirac para os tempo t e t' explica o fato de que a função $\langle \vec{\xi}_b^\alpha(t) \cdot \vec{\xi}_{b'}^\alpha(t') \rangle$ **não possui memória**. O que queremos dizer é que a força errática $\vec{\xi}_b^\alpha(t)$ não *está relacionada* com a força errática $\vec{\xi}_{b'}^\alpha(t')$ (a força errática originada no tempo t não tem nenhuma relação com a força errática originada no tempo t'). Logo, dizemos que a força *não possui memória*. Isso é uma das características das condições de ruído branco.

Além de essas forças erráticas não terem relações nos tempos t e t' , essas forças também não possuem relações se caso essas forças forem aplicadas em colóides diferentes (hastes diferentes). É por isso que, em termos matemáticos, representamos essa não relação das forças com respeito a colóides diferentes por uma *função delta de Kronecker* para as hastes b e b' . Dessa forma,

- As forças erráticas não possuem memória no tempo;
- As forças erráticas não possuem memória entre as hastes.

Sabe-se que a frequência de colisões das hastes do solvente nas hastes do colóide possui uma alta dependência com a temperatura. Dessa forma, quanto maior a temperatura, maior será a frequência de colisões. Assim, em termos de correlação, aumentamos a correlação entre as forças erráticas se aumentarmos a temperatura do sistema. No caso da auto-correlação entre uma componente paralela da força errática translacional, $\vec{\xi}_b^{T\parallel}$, e uma componente perpendicular da força errática translacional, $\vec{\xi}_b^{T\perp}$, essa auto-correlação **é nula**, o que significa dizer que tanto $\vec{\xi}_b^{T\parallel}$ quanto $\vec{\xi}_b^{T\perp}$ não possuem qualquer correlação, independente da temperatura, do tempo ou das hastes ($\langle \vec{\xi}_b^{T\parallel} \cdot \vec{\xi}_b^{T\perp} \rangle$). A média temporal de cada componente da força errática (seja paralela ou perpendicular) deve ser nula, pois como ocorre várias colisões entre as hastes do colóide ao mesmo tempo, em média, essas hastes, se isolados individualmente, possuiriam um deslocamento resultante nulo ($\langle \vec{\xi}_b^\alpha \rangle$).

APÊNDICE B - TENSOR DE FRICÇÃO TRANSLACIONAL PARA UMA HASTE MAGNÉTICA

Vamos considerar um sistema de coordenadas cartesianos ortogonais xy , onde uma haste b está ao longo de um vetor bidimensional \vec{A} , onde

$$\vec{A} = A_x \hat{x} + A_y \hat{y}. \quad (\text{B.1})$$

A Fig. B.1(a) mostra como a haste está representada no sistema cartesiano. Devido à transformação do sistema de coordenadas, o vetor \vec{A} passa a possuir componentes ao longo dos eixos gerados pelos versores \hat{s} e \hat{e}_\perp . Assim, de acordo com a Fig. B.1(b),

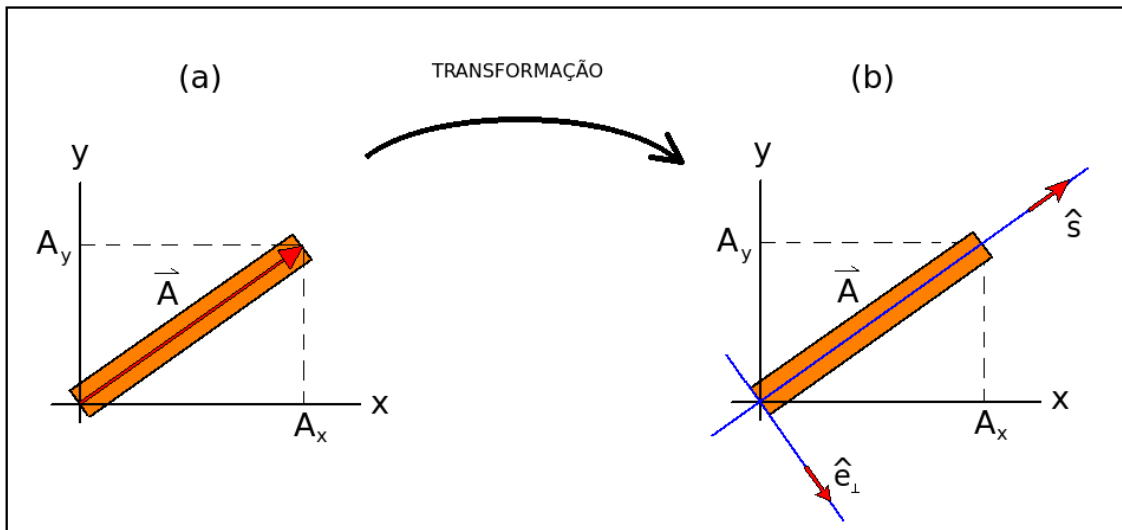


Figura B.1 – Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração de uma transformação de coordenadas, onde (a) o vetor \vec{A} está colocado sob uma haste no sistema velho xy e (b) o mesmo vetor \vec{A} agora descrito em termos do sistema novo.

$$\vec{A} = A_\perp \hat{e}_\perp + A_s \hat{s}. \quad (\text{B.2})$$

Para partículas esféricas, sabe-se que a força de fricção é escrita como

$$\vec{f} = -\gamma \cdot \vec{v}, \quad (\text{B.3})$$

onde γ é o coeficiente de fricção para a partícula esférica, \vec{v} é a velocidade da partícula esférica e sua atuação é mostrada na Figura B.2.

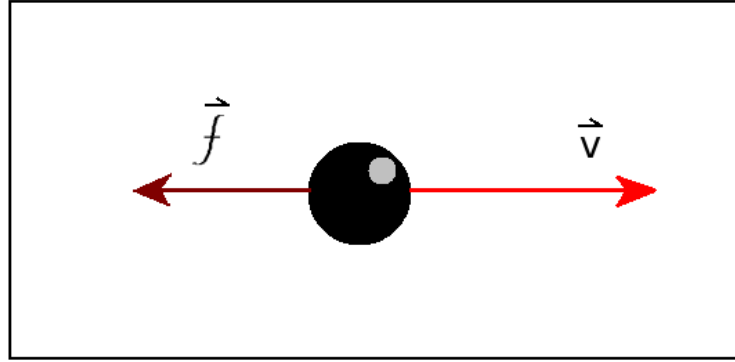


Figura B.2 – Fonte: Elaborada pelo autor. Para partículas esféricas, a força de fricção atua **sempre** na mesma direção de \vec{v} , porém em sentido contrário ao de \vec{v} .

No caso de uma partícula de formato anisotrópico (como uma haste magnética, por exemplo), a força de fricção é escrita como

$$\vec{f} = -(\overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_T \cdot \vec{v}_b) \quad , \quad (\text{B.4})$$

onde $\overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_T$ é um tensor de fricção translacional, \vec{v}_b é a velocidade da partícula e o produto interno $\overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_T \cdot \vec{v}_b$ pode **não** ser colinear com \vec{v}_b , como mostra a Fig. B.3.

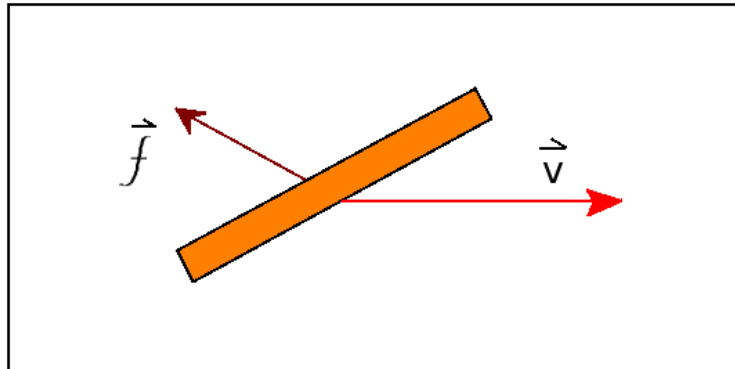


Figura B.3 – Fonte: Elaborada pelo autor. Para partículas de formato anisotrópico, como no caso de uma haste, a força de fricção *pode* atuar em qualquer direção, de tal forma que ela não necessariamente é colinear com a direção da velocidade da haste \vec{v} .

O tensor de fricção translacional $\overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_T$ é escrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_T &= \Gamma_{\parallel}(\hat{s}\hat{s}) + \Gamma_{\perp}(\hat{e}_{\perp}), \\ &= \Gamma_{\parallel}(\hat{s}\hat{s}) + \Gamma_{\perp}(\hat{1} - \hat{s}\hat{s}), \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

no qual $\hat{s}\hat{s}$ é um produto diádico e $\hat{e}_{\perp} = \hat{1} - \hat{s}\hat{s}$, onde $\hat{1}$ é a matriz identidade de ordem 2

($\hat{1} = \hat{1}_{2 \times 2}$). O produto diádico é escrito, matricialmente, como

$$\hat{s}\hat{s} = \begin{bmatrix} s_x s_x & s_x s_y \\ s_y s_x & s_y s_y \end{bmatrix}, \quad (\text{B.6})$$

no qual $\hat{s} = s_x \hat{x} + s_y \hat{y}$.

Os versores \hat{s} e \hat{e}_\perp satisfazem a condição de ortonormalidade, ou seja,

$$\begin{aligned} \hat{e}_\perp \cdot \hat{s} &= (\hat{1} - \hat{s}\hat{s}) \cdot \hat{s}, \\ &= (\hat{1} \cdot \hat{s}) - (\hat{s}\hat{s} \cdot \hat{s}), \\ &= \hat{s} - \hat{s}, \\ &= 0. \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Assim, \hat{e}_\perp é escrito matricialmente como

$$\hat{e}_\perp = \hat{1} - \hat{s}\hat{s} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} s_x s_x & s_x s_y \\ s_y s_x & s_y s_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 - s_x s_x & -s_x s_y \\ -s_y s_x & 1 - s_y s_y \end{bmatrix}. \quad (\text{B.8})$$

Vamos analisar caso especial, isto é, quando \vec{v}_b é perpendicular a \hat{s} (Fig. B.4). Neste caso, temos

$$\vec{v}_b = v \cdot \hat{e}_\perp = v(\hat{1} - \hat{s}\hat{s}). \quad (\text{B.9})$$

Assim, a força de fricção é escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \vec{f} &= -[\overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_T \cdot \vec{v}_b], \\ &= -[\Gamma_\parallel(\hat{s}\hat{s}) + \Gamma_\perp(\hat{1} - \hat{s}\hat{s})] \cdot [v(\hat{1} - \hat{s}\hat{s})], \\ &= -[\Gamma_\parallel v(\hat{s}\hat{s} \cdot \hat{1}) + \Gamma_\perp v(\hat{1} \cdot \hat{1}) - \Gamma_\perp v(\hat{s}\hat{s} \cdot \hat{1}) - \Gamma_\perp v(\hat{1} \cdot \hat{s}\hat{s}) + \Gamma_\perp v(\hat{s}\hat{s} \cdot \hat{s}\hat{s}) \\ &\quad + \Gamma_\parallel v(\hat{s}\hat{s} \cdot \hat{s}\hat{s})], \\ &= -\Gamma_\perp v(\hat{1} - \hat{s}\hat{s}), \\ &= -\Gamma_\perp v \hat{e}_\perp. \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Vamos analisar o outro caso especial quando \vec{v}_b é paralelo a \hat{s} (Fig. B.5). Neste caso, temos

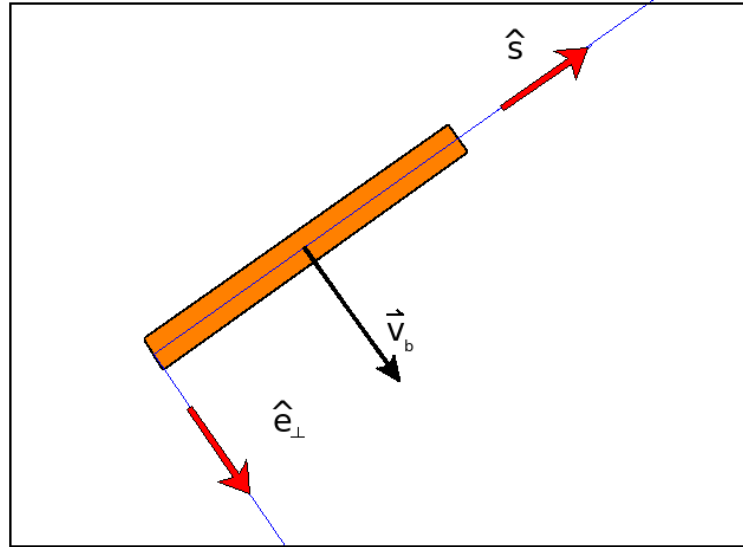


Figura B.4 – Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração esquemática de uma haste para a análise das forças de fricção no caso especial onde \vec{v}_b é perpendicular ao vetor \hat{s} .

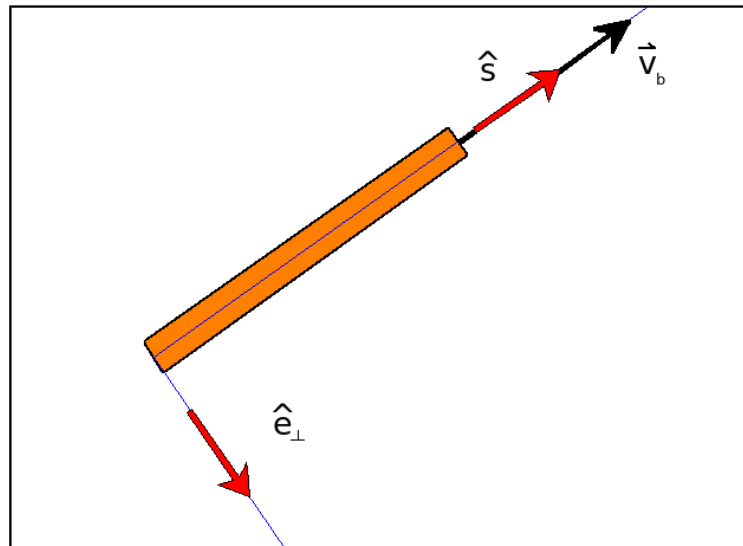


Figura B.5 – Fonte: Elaborada pelo autor. Ilustração esquemática de uma haste para a análise das forças de fricção no caso especial onde \vec{v}_b é paralelo ao vetor \hat{s} .

$$\vec{v}_b = v\hat{s}. \quad (\text{B.11})$$

Assim, a força de fricção é escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \vec{f} &= -[\overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_T \cdot \vec{v}_b], \\ &= -[\Gamma_{\parallel}(\hat{s}\hat{s}) + \Gamma_{\perp}(\hat{1} - \hat{s}\hat{s})] \cdot (v\hat{s}), \\ &= -[\Gamma_{\parallel}v(\hat{s}\hat{s} \cdot \hat{s}) + \Gamma_{\perp}v(\hat{1} \cdot \hat{s}) - \Gamma_{\perp}v(\hat{s}\hat{s} \cdot \hat{s})], \\ &= -\Gamma_{\parallel}v\hat{s}. \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

REFERÊNCIAS

- [1] P. M. Chaikin e T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, (2000).
- [2] G. Gompper, J. K. G. Dhont e D. Richter, *A Unified View of Soft Matter Systems?* The European Physical Journal E **26**, 1 (2008).
- [3] S. Kmiecik, D. Gront, M. Kolinski, L. Wieteska, A. E. Dawid e A. Kolinski, *Coarse-Grained Protein Models and Their Applications* American Chemical Society **116**, 14 (2016).
- [4] H. I. Ingólfsson, C. A. Lopez, J. J. Uusitalo, D. H. de Jong, S. M. Gopal, X. Periole e S. J. Marrink, *The Power of Coarse-Graining in Biomolecular Simulations*. Willey Interdisciplinary Reviews **4**, 3 (2014).
- [5] A. Einstein, *Über Die Von der Molekularkinetischen Theorie der Wärme Geforderte Bewegung Von in Ruhenden Flüssigkeiten Suspendierten Teilchen*, Annalen der Physik **322**, 8 (1905).
- [6] M. Doi, *Soft Matter Physics* Oxford University Press (2013).
- [7] R. A. L. Jones, *Soft Condensed Matter* Oxford University Press (2002).
- [8] J. H. Dymond e B. J. Alder, *Pair Potential for Argon*, The Journal of Chemical Physics **51**, 1 (1969).
- [9] W. B. Russel, A. D. Saville e R. W. Schowalker, *Colloidal dispersions* Cambridge University Press (1989).
- [10] J. J. Edward, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Cambridge University Press, **106**, 738 (1924).
- [11] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press (2004).
- [12] M. E. wan Leeuwen e B. Smit, *What makes a polar liquid a liquid?*, Physical Review Letters **71**, 3991 (1993).
- [13] B. Groh e S. Dietrich, *Ferroelectric phase in Stockmayer fluids*, Physical Review E **50**, 3814 (1994).
- [14] R. P. Sear, *Low-Density Fluid Phase of Dipolar Hard Spheres*, Physical Review Letters **76**, 13 (1996).
- [15] H. W. Stockmayer, *Second Virial Coefficients of Polar Gas Mixtures*, The Journal of Chemical Physics **9**, 863 (1941).
- [16] M. J. Stevens e G. S. Grest, *Phase Coexistence of a Stockmayer Fluid in an Applied Field*, Physical Review E **51**, 6 (1995).

- [17] P. I. C. Teixeira, J. M. Tavares e M. M. T. da Gama, *The effect of Dipolar Forces on the Structure and Thermodynamics of Classical Fluids*, Journal of Physics: Condensed Matter **12**, 33 (2000).
- [18] T. Albrecht, C. Bühner, M. Fähnle, K. Maier, D. Platzek e J. Reske, *First Observation of Ferromagnetism and Ferromagnetic Domains in a Liquid Metal*, Applied Physics **65**, 215 (1997).
- [19] T. Hyeon, *Chemical Communications*, 927 (2003).
- [20] E. Duguet, S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, P. Veverka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier e E. Pollert, *Magnetic Nanoparticle Design for Medical Applications*, Progress in Solid State Chemistry **34**, 237 (2006).
- [21] A. K. Gupta e M. Gupta, *Biomaterials*, **26**, 3995 (2005).
- [22] S. Gubin, *Magnetic Nanoparticles*, John Wiley and Sons (2009).
- [23] N. A. Frey, Peng, Sheng, Cheng, Kai, Sun e Shouheng, *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Functionalization, and Applications in Bioimaging and Magnetic Energy Storage*, Chemical Society Review **38**, 2532 (2009).
- [24] M. Klokkenburg, B. H. Ern , J. D. Meeldijk, A. Wiedenmann, A. V. Petukhov, R. P. A. Dullens e A. P. Philipse, *In Situ Imaging of Field-Induced Hexagonal Columns in Magnetite Ferrofluids*, Physical Review Letters **97**, 18 (2006).
- [25] P. Bender, A. Tsch pe e R. Birringer *Determination of the Shear Modulus of Ggelatine Hydrogels by Magnetization Measurements Using Dispersed Nickel Nanorods as Mechanical Probes*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **346**, 152 (2013).
- [26] R. Colin, L. Chevy, J. F. Berret e B. Abou, *Rotational Microrheology of Maxwell Fluids Using Micron-Sized Wires*, Soft Matter **10**, 1167 (2014).
- [27] T. Petit, L. Zhang, K. E. Peyer, B. E. Kratochvil e B. J. Nelson, *Selective Trapping and Manipulation of Microscale Objects Using Mobile Microvortices*, Nano Letters **12**, 156 (2011).
- [28] C. E. Sing, L. Schmid, M. F. Schneider, T. Franke e A. Alexander-Katz, *Controlled Surface-Induced Flows From The Motion of Self-Assembled Colloidal Walkers*, Proceedings of the National Academy of Sciences **107**, 535 (2010).
- [29] O. Bomati-Mighel, A. F. Rebolledo e P. Tartaj, *Chemical Communications*, **36** (2008).
- [30] S. Jäger, H. Schmidle e S. H. L. Klapp, *Nonequilibrium Condensation and Coarsening of Field-Driven Dipolar Colloids*, Physical Review E **86**, 011402 (2012).
- [31] J. L. C. Domingos, F. M. Peeters e W. P. Ferreira, *Self-assembly and Clustering of Magnetic Peapod-Like Rods with Tunable Directional Interaction*, PloS One **13**, e0195552, (2018).
- [32] C. E. Alvarez e S. H. L. Klapp, *Percolation and Orientational Ordering in Systems of Magnetic Nanorods*, Soft Matter **8**, 7480 (2012).
- [33] S. H. Lee and C. M. Liddell, *Anisotropic Magnetic Colloids: A Strategy to Form Complex Structures Using Nonspherical Building Blocks* Small **5**, 17 (2009).

- [34] H. Singh, P. E. Laibinis and T. A. Hatton, *Rigid, Superparamagnetic Chains of Permanently Linked Beads Coated with Magnetic Nanoparticles. Synthesis and Rotational Dynamics under Applied Magnetic Fields*, *Langmuir* **21**, 11500 (2005).
- [35] J. L. C. Domingos, *Study of colloidal systems of anisotropic magnetic particles*, PhD Thesis (2018).
- [36] L. Verlet, *Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*, *Physical Review Journals Archive* **159**, 1 (1967).
- [37] D. J. Auerbach, W. Paul, A. F. Bakker, C. Lutz, W. E. Rudge and F. F. Abraham, *A Special Purpose Parallel Computer for Molecular Dynamics: Motivation, Design, Implementation, and Application*, *Journal of Chemical Physics* **91**, 19 (1987).
- [38] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, (1989).
- [39] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill, (1965).
- [40] R. K. Pathria and Beale, *Statistical Mechanics*, Elsevier Science, (2011).
- [41] G. Bussi, e M. Parrinello, *Accurate Sampling Using Langevin Dynamics*, *Physical Review E* **75**, 056707 (2007).
- [42] J. D. Halley e D. A. Winkler, *Consistent Concepts of Self-Organization and Self-Assembly*, *Complexity* **14.2**, 10-17 (2008).
- [43] B. H. McNaughton, K. A. Kehbein, J. N. Anker e R. Kopelman, *Sudden Breakdown in Linear Response of a Rotationally Driven Magnetic Microparticle and Application to Physical and Chemical Microsensing*, *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 38 (2006).
- [44] N. Casic, S. Schreiber, P. Tierno, W. Zimmerman e T. M. Fischer, *Friction-Controlled Bending Solitons as Folding Pathway Toward Colloidal Clusters*, *Europhysics Letters* **90**, 5 (2010).
- [45] S. H. Klapp, *Materials Science: Synchronized Tumbling Particles*, *Nature (News and Views)* **491**, 530 (2012).
- [46] J. Yan, M. Bloom, S. C. Bae, E. Luijten e S. Granick, *Linking Synchronization to Self-Assembly Using Magnetic Janus Colloids*, *Nature* **491**, 578 (2010).
- [47] J. E. Martin, R. A. Anderson e C. P. Tigges, *Simulation of the Athermal Coarsening of Composites Structured by a Biaxial Field*, *The Journal of Chemical Physics* **108**, 18 (1998).
- [48] J. E. Martin, R. A. Anderson e C. P. Tigges, *Collective Dynamics of Dipolar and Multipolar Colloids: from Passive and Active Systems*, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **21**, 76 (2016).
- [49] S. Jäger, H. Schmidle e S. H. Klapp, *Nonequilibrium Condensation and Coarsening of Field-Driven Dipolar Colloids*, *Physical Review E* **86**, 1 (2012).
- [50] N. Coq, S. Ngo, O. Du Roune, M. Fermingier e D. Bartolo, *Three-Dimensional Beating of Magnetic Microrods*, *Physical Review E* **82**, 041503 (2010).

- [51] W. A. Shelton, K. D. Bonin e T.G. Walker, *Nonlinear Motion of Optically Torqued Nanorods*, Physical Review E **71**, 036204 (2005).
- [52] S. Yan, S. C. Bae e S. Granick, *Colloidal Super-Structure Programmed into Magnetic Janus Particles*, Advanced Materials **27**, 874 (2015).
- [53] A. E. Koser, N. C. Klein e P. E. Arratia, *Structure and Dynamics of Self-Assembling Colloidal Monolayers in Oscilating Magnetic Fields*, Advanced Materials **88**, 6 (2013).
- [54] T. C. Halsey, R. A. Anderson e J. E. Martin, *The Electrorheological Effect*, International Journal of Modern Physics B **10**, 23 (1996).
- [55] S. Jäger e S. H. L. Klapp, *Pattern Formation of Dipolar Colloids in Rotating Fields: Layering and Synchronization*, Soft Matter **7**, 6606 (2011).
- [56] K. May, R. Stannarius, S. Klein e A. Eremin, *Electric-Field-Induced Phase Separation and Homogenization Dynamics in Colloidal Suspensions of Dichroic Rod-Shaped Pigment Particles* Langmuir **30**, 7070 (2014).
- [57] J. L. C. Domingos, F. M. Peeters e W. P. Ferreira, *Self-Assembly of Rigid Magnetic Rods Consisting of Single Dipolar Beads in Two Dimensions* Physical Review E **96**, 012603 (2017).
- [58] P. Tierno, J. Claret, F. Sagués e A. Cēbers, *Overdamped Dynamics of Paramagnetic Ellipsoids in a Precessing Magnetic Field* Physical Review E **79**, 021501 (2009).
- [59] C. E. Alvarez e S. H. L. Klapp, *Translational and Rotational Dynamics in Suspensions of Magnetic Nanorods* Soft Matter **9**, 36 (2013).
- [60] D. Lucena, *Diffusive Properties of Soft Condensed Matter Systems Under External Confinement*, PhD Thesis (2014).