

Estudo de Sistemas clássicos *quasi*-unidimensionais
confinados

João Cláudio Nunes Carvalho

28 de outubro de 2007

João Cláudio Nunes Carvalho

*Estudo de sistemas clássicos
quasi-unidimensionais confinados*

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

Orientador:

Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira

Co-orientador:

Prof. Dr. Gil de Aquino Farias

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

Fortaleza – CE

16 de Julho de 2007

Dissertação de Mestrado sob o título Estudo de sistemas clássicos *quasi*-unidimensionais confinados , defendida por João Cláudio Nunes Carvalho e aprovada em 16 de julho de 2007, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

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

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

Prof. Dr. Liacir dos Santos Lucena
Departamento de Física - UFRN

Esse trabalho é dedicado a minha família e aos meus amigos.

Agradecimentos

- Inicialmente agradeço ao Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira, por sua imensa competência e dedicação na orientação deste trabalho, além de sua paciência e confiança depositada em mim durante o período de mestrado.
- Aos professores do Departamento de Física da UFC, em especial aos professores Gil de Aquino Farias, Raimundo Nogueira da Costa Filho, Murilo Pereira de Almeida, Nilson Sena de Almeida, José de Alexander King (*in memoriam*) e ao coordenador da pós graduação Prof. José Soares de Andrade Junior, por todo o suporte dado a esse trabalho.
- Aos professores do Departamento de Física da UECE, em especial aos professores Humberto de Andrade Carmona e João Bosco Verçosa Leal Junior, por terem me acompanhado em meus trabalhos de iniciação científica e principalmente por abrirem os caminhos para a pesquisa.
- Aos amigos(as) Paulo Wylliam, Jusciane, Aldilene, Andrey, Diego, Lucidalva, Cleilton, Bartolomeu, Carlos Alex, Glaydson Barros, Arian, Luciana, Francisco, Roberval, Saulo Davi, Ivan Carneiro (Brother), Ana Tereza, Roner, Nizomar, Cleidson Costa, Blima Maria, Saulo Carneiro (UFRN), Henrique (UECE), Paulo Henrique (UECE), Herbert (Computação-UFC) e todos os outros não citados aqui pelo apoio e amizade nas horas mais complicadas, e também pelas discussões científicas nos corredores e salas da universidade. Admito com sinceridade, que sem eles, o caminho até aqui teria sido muito mais complicado.
- A Felipe de Freitas Munarin, por sua grande ajuda no início desse trabalho.
- Aos examinadores da banca.
- Aos funcionários do Departamento de Física, em especial ao Elias, Rejane, Ana Cleide e Creuza.
- Aos meus pais Cláudio Carlos Carvalho e Terezinha Nunes Carvalho pela vida e dedicação em minha formação como cidadão.

- As minhas irmãs Taís Maria e Taiana Cláudia.
- A todos os meus amigos e amigas que me deram forças durante a caminhada até aqui.
- Ao CNPQ - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo suporte financeiro.

“Não sei como pareço aos olhos do mundo, mas eu mesmo vejo-me como um pobre garoto que brincava na praia e se divertia em encontrar uma pedrinha mais lisa uma vez por outra, ou uma concha mais bonita do que de costume, enquanto o grande oceano da verdade se estendia totalmente inexplorado diante de mim.”

Isaac Newton

Resumo

Neste trabalho, são analisados dois sistemas mesoscópicos bidimensionais sujeitos a um confinamento externo do tipo parabólico. Quanto ao primeiro analisam-se as propriedades estruturais e dinâmicas de um sistema binário de cargas, as quais interagem através de um potencial do tipo Coulombiano blindado. As energias do estado fundamental são calculadas analiticamente e numericamente, e dependendo da densidade e da razão entre as duas cargas existentes, o sistema cristaliza-se em um certo número de cadeias. Como função da densidade, as configurações do estado fundamental e suas transições estruturais são analisadas, tanto através de cálculos analíticos assim como por meio de simulações com Dinâmica Molecular. Em geral, mostra-se que uma segregação entre os diferentes tipos de partícula ocorre para valores críticos de densidade. As diferentes configurações do sistema podem ser resumidas num rico diagrama de fase. Transições de fase estruturais contínuas e descontínuas são observadas. Observa-se que a ordem da transição é determinada pela razão entre as cargas e densidade linear. O espectro dos modos normais foi cuidadosamente analisado para o caso no qual o sistema acomoda-se numa estrutura de 1 e 2 cadeias. Em relação ao segundo trabalho, apresentam-se resultados preliminares das propriedades estruturais de um sistema com interação competitiva, onde novamente variando-se a densidade do sistema, observa-se diversas estruturas na forma de linhas, aglomerados ou em camadas.

Abstract

We study, in this work, two mesoscopic classical quasi-unidimensional systems under an external parabolic confinement potential. In the first, which is the main part of their thesis, we analyze the structural and the dynamical properties of a binary system of charged particles, which interact with each other through a repulsive screened Coulomb potential. The ground state energies are calculated analytically and numerically. Depending on the density and on the ratio (α) between the charges of the types of particle the system crystallizes in a certain number of chains. We carefully study how the ground state configuration changes as the density is increased (for different values of α). Numerical molecular dynamics simulation are also used as a complementary technique. In general, we show the different types of particles become segregated as the density increases. Such a separation of charges leads the system to a symmetrical or to asymmetrical state. Continuous as discontinuous structural transition are found, and the order of such transitions depends on α and on the density. The normal modes spectrum is analyzed for the one and two-chains cases. In the second system considered here, we show preliminary results for the structure of a classical system of particles interacting through a competitive short-range attractive and long-range repulsive potential. The structure of the system is studied as a function of the density. We find several non-trivial and rather interesting ground state configurations such as stripes, bubbles and concentric rings.

Sumário

Lista de Figuras	p. xii
1 Introdução	p. 17
1.1 Elétrons na superfície do hélio líquido	p. 20
1.2 Plasmas Complexos	p. 21
1.3 Sistemas Coloidais	p. 23
1.4 Sistemas auto-organizados	p. 27
1.5 Estrutura da Dissertação	p. 27
2 Modelos e Métodos Numéricos	p. 29
2.1 Modelos Uni e Bidimensionais	p. 29
2.2 Simulação Computacional	p. 34
2.2.1 Breve Histórico	p. 34
2.3 Dinâmica Molecular	p. 35
2.3.1 Relação com a Mecânica Estatística	p. 36
2.3.2 Condições Iniciais das Simulações	p. 38
2.3.3 Mecânica Clássica e Algoritmos de Integração	p. 38
2.3.4 Condições de contorno periódicas	p. 43
2.4 Dinâmica molecular em outros ensembles	p. 45
2.4.1 Método Estocástico	p. 46
2.5 Propriedades estruturais e térmicas	p. 47
2.5.1 Temperatura	p. 47

2.5.2	Função de Distribuição Radial	p. 47
3	Resultados e Discussões	p. 49
3.1	Introdução	p. 49
3.2	Sistema Binário de cargas	p. 49
3.2.1	Modelo do Sistema	p. 50
3.2.2	Resultados obtidos através de Dinâmica Molecular	p. 52
3.2.3	Configurações de Equilíbrio	p. 52
3.2.4	Transições Estruturais	p. 58
3.2.5	Cálculo Analítico dos Modos Normais - Aproximação Harmônica	p. 64
3.2.5.1	Configuração Linear com um tipo de Partícula ($\alpha = 1.0$)	p. 64
3.2.5.2	Sistema Binário - Configuração de uma Cadeia	p. 70
3.2.6	Modos Normais do Sistema	p. 75
3.3	Sistema <i>quasi</i> -unidimensional com interação competitiva	p. 79
3.3.1	Modelo do Sistema	p. 80
3.3.2	Configurações de Equilíbrio	p. 82
4	Conclusões e perspectivas	p. 89
Apêndice A – Energia por partícula para diversas estruturas na forma de cadeias		p. 91
A.1	1 Cadeia	p. 91
A.2	2 Cadeias - Caso 1	p. 93
A.3	2 Cadeias - Caso 2	p. 94
A.4	2 Cadeias - Caso 3	p. 94
A.5	2 Cadeias - Caso 4	p. 96
A.6	3 Cadeias - Caso 1	p. 97
A.7	3 Cadeias - Caso 2	p. 97

A.8 4 Cadeias - Caso 1 p. 98

A.9 4 Cadeias - Caso 2 p. 101

A.10 4 Cadeias - Caso 3 p. 104

A.11 7 Cadeias - Caso 1 p. 105

A.12 7 Cadeias - Caso 2 p. 109

Referências

p. 112

Lista de Figuras

- 1 Formação de *dimples* na superfície do hélio líquido. As figuras mostram as deformações na superfície aproximadamente após (a)2s,(b)6s e (c) depois do campo elétrico ter aumentado e atingido um valor crítico. Na figura (c) os pontos brancos correspondem ao centro dos dimples. Figura retirada da referência [18]. p. 21
- 2 Configuração de (a)2, (b)8 e (c)20 ondulações (pontos escuros) dentro de uma parede cilíndrica simétrica numa superfície de hélio. Figura retirada da referência [18]. p. 22
- 3 Matéria no estado gasoso e no estado de plasma. Note que antes havia uma gás de átomos neutros e em seguida um gás de íons e elétrons livres (Adaptado de <http://www.ipp.mpg.de/ippcms/eng/pr/fusion21/plasma/index.html>). . . p. 22
- 4 (a) Esquema experimental de um sistema de partículas microscópicas entre dois eletrodos. (b) Configuração do sistema com $N=3,7,12,19,34$ e 145 partículas. Figuras retirada da referência [26]. (c) Visão esquemática de um *dusty* plasma. p. 23
- 5 (a) Esquema de uma suspensão de colóide MR não sujeitos a um campo magnético. (b) Formação de aglomerados de colóides devido a aplicação de um campo magnético p. 25
- 6 (a)Visão lateral da geometria do experimento. (b) Fotografia de um compartimento que é ocupado por um sistema coloidal. Trajetórias das partículas ($N = 29$) em um confinamento circular para diferentes fatores de acoplamento Γ (razão entre o potencial e a energia cinética do sistema): (c) 152; (d) 38; (e) 30; (f) 7.5. Figuras retiradas da referência [22] p. 26
- 7 Sistema de partículas confinadas através de um potencial (a) coulombiano e (b) parabólico. p. 30

8	(a) Energia por partícula como função da densidade para $\kappa = 1$. (b) Diagrama estrutural de fase para temperatura zero. (c) Derivada da energia em relação a densidade para $\kappa = 1$. Somente a transição de uma para duas cadeias é contínua (segunda ordem), todas as outras transições são de primeira ordem. Figuras retiradas da referência [43].	p. 32
9	Estruturas do estado fundamental para $N = 10$ e $\kappa = 4$. Figura retirada da referência[44].	p. 33
10	Conforme uma partícula move-se para fora por um lado da caixa de simulação, uma imagem dessa mesma partícula entra pelo lado oposto desta caixa. Nos cálculos de interação entre as partículas dentro do alcance do potencial, tanto as imagens como as partículas reais são consideradas.	p. 44
11	A partícula escurecida no centro é a de referência, e os círculos em torno dela representam as outras partículas. Um anel centrado é desenhado como referência, o qual possui raio r e espessura dr , neste exemplo outras três partículas são posicionadas dentro deste anel e destacados.	p. 48
12	Configurações obtidas através de Dinâmica Molecular, para diversos valores de densidade e α	p. 53
13	Testes efetuados em $\alpha = 0.1$ com as configurações propostas no Apêndice A.	p. 54
14	(a) Energia por partícula em função da densidade para $\alpha = 0.1$. (b) Transição de segunda ordem de 1 para 3 cadeias. (c) Transição de primeira ordem de 3 para 4 cadeias. (d) Transição de primeira ordem de 4 cadeias (caso 1) para 4 cadeias (caso 2).	p. 56
15	(a) Energia por partícula em função da densidade para $\alpha = 3.0$. (b) Transição de segunda ordem de 1 para 2 cadeias (c) Transição de primeira ordem de 2 para 4 cadeias (d) Transição de primeira ordem de 4 cadeias (caso 1) para 4 cadeias (caso 2). (e) Transição de primeira ordem de 4 cadeias (caso 2) para 7 cadeias (caso 1).	p. 57
16	(a) Diagrama estrutural de fases para $T=0$. (b) Para $\alpha < 1$, observa-se uma região em que têm-se a formação de 3 cadeias.	p. 59
17	Diagrama estrutural de fases para $T=0$, no caso em que $\kappa = 1.0$.. Figura retirada da referência [43].	p. 60
18	Posição lateral das partículas em função da densidade.	p. 61

- 19 Derivada da energia com relação a densidade para $\kappa=1$. Observe que apenas a transição de 1 para 3 cadeias é contínua (segunda ordem), o restante das transições são descontínuas (primeira ordem). p. 62
- 20 Derivada da energia com relação a densidade para $\kappa=1$. Observe que apenas a transição de 1 para 2 cadeias é contínua (segunda ordem), o restante das transições são descontínuas (primeira ordem). p. 63
- 21 Mecanismos de transições estruturais de 1 para 2 cadeias e de 2 para 4 cadeias. Figura retirada da referência [8]. p. 63
- 22 Arranjo linear para apenas 1 tipo de partícula. p. 64
- 23 Relação de dispersão. p. 67
- 24 Ramo ótico e ramo acústico da relação de dispersão. p. 69
- 25 Configuração de 1 cadeia. Observe que as partículas com cargas distintas se arrajam de forma alternada. p. 70
- 26 Relação de dispersão para $\alpha = 0.5$ e $\alpha = 1.5$ considerando diversas densidades. p. 76
- 27 Relação de dispersão para $\alpha = 2.0$ e $\alpha = 3.0$ considerando diversas densidades. p. 77
- 28 Esquema para densidade n_a^* e n_b^* ($n_a^* < n_b^*$). Observe que a força de repulsão eletrostática resultante em (a) é menor que em (b). p. 78
- 29 Configurações estáticas do sistema em função da intensidade da parte atrativa potencial B, mantendo-se a densidade fixa.(a) Cristalização de Wigner em B=0. (b) Fase intermediária na forma de linhas de partículas para B=0.3. (c) Formação de aglomerados para B=0.4 p. 80
- 30 Configurações estáticas do sistema em função da densidade mantendo-se a parte atrativa do potencial fixa. (a) 18 partículas. (b) 100 partículas. (c) 400 partículas. (d) 1050 partículas. p. 81
- 31 Energia potencial em função da distância entre as partículas para diversos valores de B, no caso em que $\kappa_1 = 0.5$, $\kappa_2 = 1.0$ p. 82
- 32 Alcance do Potencial de Yukawa para diversos valores de κ p. 83

33	Configurações estáticas do sistema em função da intensidade da parte atrativa potencial B , mantendo-se a densidade fixa em $n = 0.5$.(a) Cristalização de Wigner em $B=0$. (b) Fase intermediária na forma de linhas de partículas para $B=2.0$. (c) Formação de linhas e aglomerados de partículas para $B=2.5$. (d) Formação de aglomerados de partículas para $B=7.0$	p. 84
34	Configurações estáticas do sistema em função da intensidade da parte atrativa potencial B , mantendo-se a densidade fixa em $n = 1.0$.(a) Cristalização de Wigner em $B=0$. (b) Fase intermediária na forma de linhas de partículas para $B=2.0$. (c) Formação de linhas e aglomerados de partículas para $B=5.0$ (d) Formação de aglomerados de partículas para $B=50.0$	p. 85
35	Configurações estáticas do sistema em função da intensidade da parte atrativa potencial B , mantendo-se a densidade fixa em $n = 0.5$.(a) Cristalização de Wigner em $B=0$. (b) Fase intermediária na forma de linhas de partículas para $B=1.5$. (c) Formação de aglomerados de partículas para $B=5.0$ (d) Formação de aglomerados de partículas para $B=15.0$	p. 86
36	Configurações estáticas do sistema em função da intensidade da parte atrativa potencial B , mantendo-se a densidade fixa em $n = 0.5$.(a) Cristalização de Wigner em $B=0$. (b) Fase intermediária na forma de linhas de partículas para $B=1.5$. (c) Formação de aglomerados de partículas para $B=5.0$ (d) Formação de aglomerados de partículas para $B=15.0$	p. 87
37	Energia por partícula em função de B . (a) $\kappa_1 = 0.05$. (b) $\kappa_2 = 0.5$	p. 88
38	Configuração de 1 cadeia.	p. 91
39	Configuração de 2 cadeias - caso 1.	p. 93
40	Configuração de 2 cadeias - caso 2.	p. 95
41	Configuração de 2 cadeias - caso 3.	p. 95
42	Configuração de 2 cadeias - caso 4.	p. 96
43	Configuração de 3 cadeias - caso 1.	p. 97
44	Configuração de 3 cadeias - caso 2.	p. 98
45	Configuração de 4 cadeias-caso 1.	p. 99
46	Configuração de 4 cadeias-caso 2.	p. 102

47	Configuração de 4 cadeias - caso 3.	p. 104
48	Configuração de 7 cadeias - caso 1.	p. 105
49	Configuração de 7 cadeias - caso 2.	p. 110

1 Introdução

Uma grande número de trabalhos teóricos e experimentais têm sido largamente estudado, acerca de sistemas que apresentam um número reduzido de dimensões. Uma das razões é devido às propriedades peculiares advindas do confinamento eletrônico e, principalmente devido ao fato de que as novas tecnologias de fabricação de materiais têm permitido a confecção desses sistemas com dimensões cada vez mais reduzidas. É justamente para essa escala que estão convergindo os atuais processos de mininaturização na eletrônica, trazendo crescentes melhorias em termos de desempenhos, funcionalidades e portabilidades para processadores, dispositivos de armazenamento de dados, aparelhos de comunicação, dentre outros. Diante deste cenário, percebe-se o surgimento de uma nova era tecnológica, denominada era da nanotecnologia.

Um aspecto interessante do sistema de baixa dimensionalidade é a simplicidade dos modelos que se utilizam para descrevê-los. O número reduzido de dimensões espaciais faz com que a matemática destes sistemas seja, em geral, mais simples que a de sistemas com maior número de dimensões. Sistemas físicos de diversas escalas de tamanho, levam em consideração o fator dimensionalidade. Como exemplo, podem-se mencionar os átomos reais, os quais só podem ser descritos corretamente apenas com o uso da mecânica quântica. Contudo, outros sistemas de tamanho bastante reduzido, quando comparados à nossa escala cotidiana, porém grandes quando comparados aos átomos reais, por exemplo, podem ter algumas de suas características corretamente descritas por meio de uma descrição clássica.

Em 1934, Eugene Wigner previu teoricamente que, sistemas tridimensionais constituídos por elétrons poderiam cristalizar-se em um arranjo ordenado quando valores críticos de densidade e temperatura são atingidos (baixa densidade e temperatura)[11]. Os elétrons num cristal de Wigner formam um arranjo espacial que minimiza a repulsão Coulombiana e a energia. Diminuindo a temperatura, a interação Coulombiana aumenta

com relação a energia cinética e efeitos de correlação tornam-se dominantes. Para um gás de elétrons em um sistema tridimensional, tal cristalização é esperada para densidades muito baixas.[8]

Embora a cristalização de Wigner esteja relacionada a elétrons, atualmente define-se e observa-se o cristal de Wigner em outros sistemas nos quais existe uma interação extremamente forte entre seus constituintes. Esses sistemas normalmente estão num estado de gás ou líquido e sobre condições específicas de temperatura e densidade, além de estarem submetidos a uma transição de fase através de um estado ordenado (estrutura cristalina periódica). Assim, os cristais de Wigner podem ser encontrados tanto em sistemas quânticos como em sistemas clássicos.

No regime clássico, a importância da interação coulombiana é determinada por um **parâmetro de acoplamento** $\Gamma = \langle V \rangle / \langle K \rangle$, o qual é definido pela razão entre a energia potencial $\langle V \rangle = e^2 \langle 1/r \rangle$ e a energia cinética $\langle K \rangle = k_b T$, onde k_b é a constante de Boltzmann. De acordo com o parâmetro Γ , diferentes regimes podem ser observados. Quando $\Gamma < 1$, que ocorre em geral em sistemas que se encontram em uma temperatura bem elevada, a interação coulombiana passa a ter pouca importância no sistema, e o sistema torna-se quase um gás de férmions ¹. Para $1 < \Gamma < 100$, os elétrons estão correlacionados e o sistema se comporta como um líquido. Para $\Gamma > 100$, que é um regime de alta-densidade e baixa temperatura, a energia potencial coulombiana é maior que a energia cinética, fazendo-se com que o sistema seja levado, normalmente através de transições estruturais de fase, para um estado ordenado.

No regime quântico a situação é diferente. As partículas do sistema formam um cristal quando a energia potencial média for maior que a energia cinética média. Porém em um cristal quântico existe uma energia finita no ponto zero: pois quando a densidade aumenta as partículas ficam mais localizadas, assim seus momentos são maiores, de acordo com o princípio da incerteza, resultando em uma energia maior no ponto-zero. Isto significa que é possível “derreter” o cristal aumentando a densidade em $T = 0$. Isto explica porque baixas temperaturas e densidades são necessárias para formar um cristal quântico. À procura da observação de cristais de Wigner tem sido objeto de intenso e contínuo trabalho.

Experimentalmente, análises de uma rede de Wigner tridimensional ainda não foram

¹Em um gás de férmions (partículas com spin 1/2) à alta densidade, como acontece em anãs brancas (massa de elétrons e prótons) ou estrelas de nêutrons (massa de nêutrons), a separação entre as partículas é muito pequena. Pelo princípio de incerteza de Heisenberg, a diferença de momentum entre elas deve ser de no mínimo maior do que $\frac{\hbar/2}{\Delta x_i}$. Como Δx_i é muito pequeno, a diferença de momentum é muito grande, como ocorre no caso dos elétrons, em que a massa é pequena

observadas. Um dos fatores é que os elétrons nos materiais, tais como metais e semicondutores, além de sentirem a repulsão mútua entre eles, são também influenciados pelas imperfeições na estrutura espacial em que se encontram. Esses defeitos, acabam destruindo a estrutura do cristal de Wigner 3D. Portanto, procuram-se sistemas alternativos em que tal cristalização de Wigner possa ser realizada. Em 1971 Crandall e Williams [16] propuseram procurar tal estrutura de Wigner num sistema bidimensional de *elétrons acima da superfície do hélio líquido*. Nesse caso as condições de cristalização podem ser obtidas com mais facilidade devido principalmente ao caráter quase ideal do sistema, ou seja, sem imperfeições ou impurezas.

Após a predição teórica da cristalização de Wigner na superfície de hélio líquido, a primeira observação experimental pode ser verificada em 1979, por Grimes e Adams [17]. Desde então, as análises experimentais têm apresentado um considerável progresso levando a descoberta de novos sistemas, que podem exibir estruturas ordenadas na forma de cristais de Wigner. Como exemplo temos os elétrons em ponto quântico [20], partículas em suspensões coloidais [21, 22] e partículas carregadas em um plasma confinado [23, 24, 25, 26]. Alguns destes sistemas serão discutidos nas próximas seções deste capítulo.

Teoricamente, sistemas bidimensionais de partículas carregadas têm mostrado estruturas interessantes, que dependem fortemente da forma e da intensidade do confinamento. No caso de um potencial de confinamento com simetria circular, as partículas se arranjam em uma configuração triangular ou em uma configuração de camadas, dependendo do número de partículas do sistema [42, 40]. A estrutura triangular deve-se a interação entre as partículas carregadas, enquanto que a estrutura de camadas é consequência do efeito do potencial de confinamento sobre as partículas.

Sistemas bidimensionais apresentam também outros arranjos estruturais os quais estão associados a diferentes propriedades físicas. Em geral, as diversas estruturas observadas podem ser classificadas como aglomerados (*bubbles*), linhas (*stripes*) e camadas (*rings*). Diversos sistemas reais apresentam esses tipos de estruturas, como por exemplo, cristais moleculares, cristais coloidais e colônia de bactérias [46]. Recentes simulações mostraram que muitos resultados experimentais, a respeito dessas estruturas, podem ser descritos através de um modelo de partículas interagindo com um *potencial competitivo*, onde existe uma disputa entre um potencial repulsivo de longo alcance e um potencial atrativo de curto alcance [51, 52, 55]. Ultimamente, estudos analisaram a dinâmica dessas partículas com potencial de interação competitivo em sistemas infinitos [53] e a influência da intensidade do potencial de interação em sistemas finitos [44].

Elétrons e ions cristalinos são cristais na escala atômica, enquanto plasmas complexos são cristais macroscópicos, com o tamanho das partículas variando de μm até mm. Existem uma série de vantagens em utilizar-se cristais macroscópicos para estudo das propriedades gerais dos Cristais de Wigner: eles são relativamente fáceis de controlar, e acima de tudo, medidas exatas de suas posições e a visualização direta dos mesmos é possível.

Nessa dissertação faz-se um estudo acerca das propriedades gerais de sistemas bidimensionais infinitos confinados por um potencial do tipo parabólico numa direção. Aqui as partículas estão fortemente correlacionadas e ocorrem transições para a forma de cristais de Wigner. Na próxima Seção mostram-se exemplos de sistemas reais onde podem ser encontrados diversos tipos de estruturas.

1.1 Elétrons na superfície do hélio líquido

O hélio líquido devido as suas propriedades únicas, fornece um substrato quase ideal para o estudo de sistemas bidimensionais de elétrons. O acoplamento entre as cargas e as excitações devido ao substrato são praticamente inexistentes [18]. Elétrons na superfície do hélio líquido constituem um sistema excepcional, na medida que exibe diversas propriedades interessantes, já que sua superfície é livre de impurezas. O estudo desse sistema tem permitido importantes progressos teóricos no campo da física de dimensionalidade espacial reduzida em áreas como transição de fase. Da perspectiva experimental, pode-se citar a observação do cristal de Wigner e sua fusão.

Elétrons depositados acima da superfície de hélio líquido flutuam numa camada que está aproximadamente a 100 \AA da superfície. Os elétrons são atraídos em direção à superfície devido a uma pequena polarização induzida na mesma, sendo impedidos de adentrarem no líquido devido a uma alta barreira de energia potencial na superfície. Se aplicarmos um forte campo elétrico perpendicular a superfície do hélio, o sistema começa a ficar instável e a distribuição homogênea de elétrons é destruída [?]. Os elétrons passam a aglomerar-se em pequenas bolsas. Nessas bolsas podemos encontrar até 10^7 elétrons, que juntos tornam o diâmetro médio das mesmas aproximadamente igual a 1 mm [18]. As bolsas de elétrons podem ser consideradas partículas macroscópicas clássicas interagindo através do potencial coulombiano, levando o sistema para uma configuração em forma de anéis, como podemos perceber na Figura 2(a,b,c).

Não apenas é possível “prender” os elétrons sobre a superfície, mas também é possível

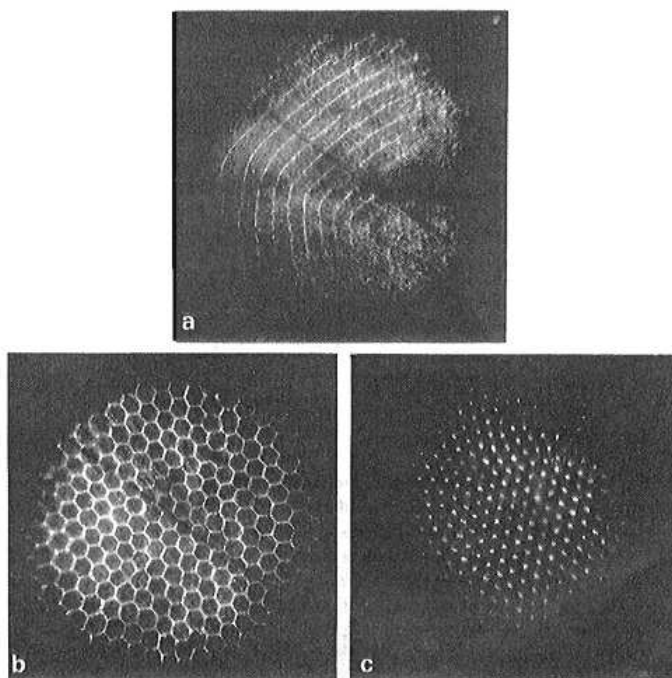


Figura 1: Formação de *dimples* na superfície do hélio líquido. As figuras mostram as deformações na superfície aproximadamente após (a)2s,(b)6s e (c) depois do campo elétrico ter aumentado e atingido um valor crítico. Na figura (c) os pontos brancos correspondem ao centro dos dimples. Figura retirada da referência [18].

“prender” partículas carregadas ou íons abaixo dessa superfície [19]. Esses íons são criados removendo-se (resultando-se num íon positivo) ou adicionando-se (resultando-se num íon negativo) um elétron da superfície do hélio líquido. Do mesmo modo como os elétrons permanecem sobre essa superfície, os íons também se agregam a ela, formando sistemas bidimensionais de partículas carregadas através da bem conhecida interação coulombiana. Vale ressaltar, que existem duas diferenças essenciais entre esses casos: a massa efetiva do íon é muito grande (sistema de íons está sempre no limite clássico); e o movimento dos elétrons é extremamente amortecido devido com líquido existente. Tais sistemas são modelos que nos permitem realizar experimentos bidimensionais análogos em física de plasma, assim como analisar o comportamento da matéria condensada em tais condições.

1.2 Plasmas Complexos

Diferentemente dos outros estados da matéria mais conhecidos como o sólido, o líquido e o gasoso, a matéria no estado de plasma, nada mais é que um gás ionizado constituído de elétrons livres, íons e átomos neutros (Figura 3), sendo usualmente chamado de quarto estado da matéria.

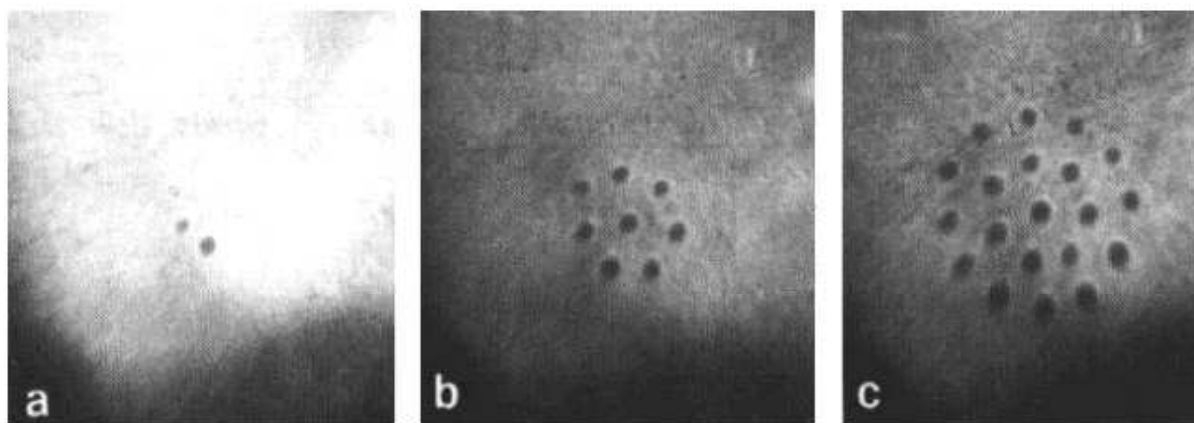


Figura 2: Configuração de (a)2, (b)8 e (c)20 ondulações (pontos escuros) dentro de uma parede cilíndrica simétrica numa superfície de hélio. Figura retirada da referência [18].

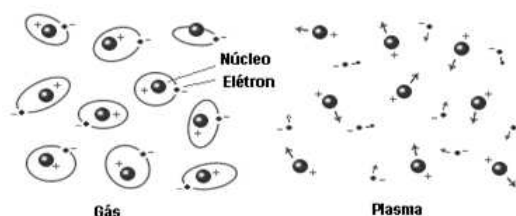


Figura 3: Matéria no estado gasoso e no estado de plasma. Note que antes havia uma gás de átomos neutros e em seguida um gás de íons e elétrons livres (Adaptado de <http://www.ipp.mpg.de/ippcms/eng/pr/fusion21/plasma/index.html>).

Um *dusty* plasma é composto de partículas microscópicas (com tamanho variando entre 10^{-9} m e 10^{-4} m) imersas em um meio onde coexistem elétrons, íons e outras partículas neutras (Figura 3). Desse modo, as partículas microscópicas ficam altamente carregadas (com carga da ordem de 10^4 cargas elementares) devido a existência de um fluxo contínuo de elétrons e íons, que são adsorvidos nas partículas microscópicas (*dusty*). Devido ao elevado valor de carga, a interação coulombiana entre as partículas microscópicas excede bastante o valor da energia cinética, de modo que o sistema é dito fortemente acoplado. Quando este acoplamento excede um limiar crítico, as partículas arranjam-se numa estrutura cristalina, fato este que relaciona o estudo do *dusty* plasma com pesquisas em física da matéria condensada [23, 24, 26, 27]. Uma das vantagens observadas nesse sistema é que processos dinâmicos são fracamente amortecidos e as escalas espacial e temporal típicas envolvidas são perfeitas para o uso de vídeo-microscopia. Um exemplo disso, pode ser observado através da análise de um sistema finito de micropartículas (microesferas), imersas em um plasma, que foi desenvolvida por Melzer *et al.* [26]. Nesse sistema, as microesferas carregadas são confinadas entre dois eletrodos por um campo elétrico, que gera uma força

nessas microesferas em direção contrária à força gravitacional, fazendo as partículas levitarem e formando assim, um arranjo bidimensional. Uma pequena depressão no eletrodo de baixo, na forma de círculo, faz com que as partículas sejam efetivamente confinadas por um potencial parabólico. O aglomerado é iluminado por um feixe de laser e observado através de uma câmera localizada acima do eletrodo superior (Figura 4(a)). Melzer *et al.* [27], realizaram experimentos no mesmo sistema com o objetivo de estudar também os modos normais. Conforme observado, o aglomerado arranjou-se em camadas regulares como previsto através de simulação numérica por Bedanov e Peeters [42], o qual será comentado com mais detalhes no próximo capítulo

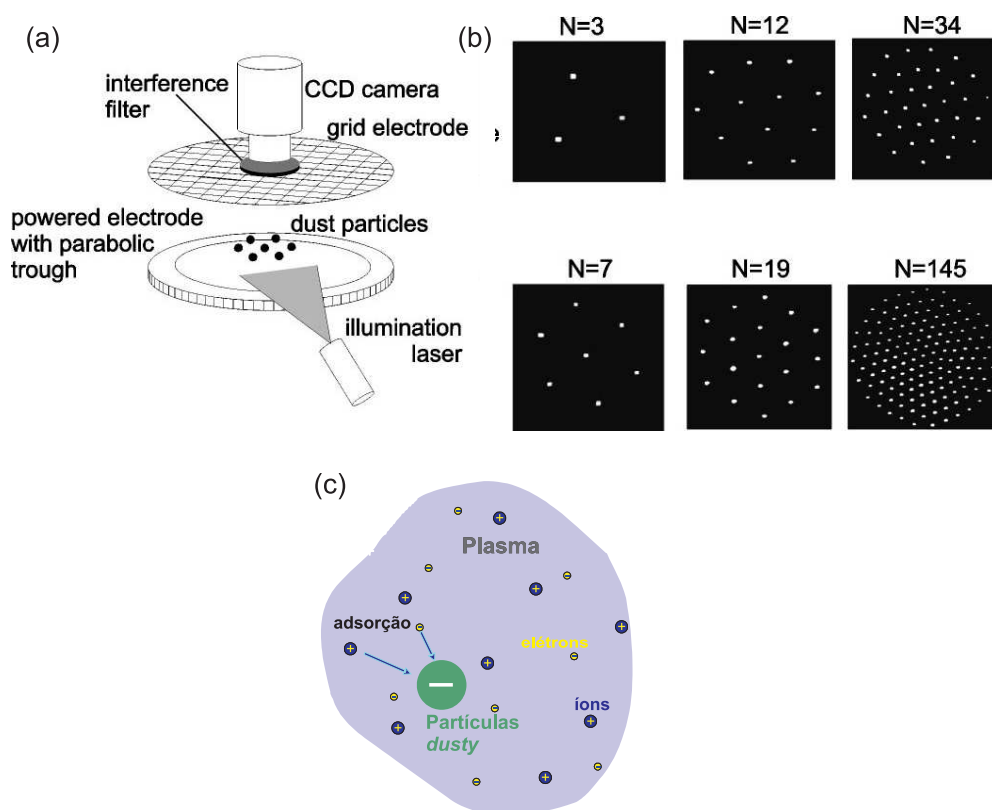


Figura 4: (a) Esquema experimental de um sistema de partículas microscópicas entre dois eletrodos. (b) Configuração do sistema com $N=3,7,12,19,34$ e 145 partículas. Figuras retirada da referência [26]. (c) Visão esquemática de um *dusty* plasma.

1.3 Sistemas Coloidais

Colóides são misturas heterogêneas com pelo menos duas fases distintas, uma fase denominada meio de dispersão (fluido) e a outra chamada fase dispersa. O estudo dos colóides está relacionado com sistemas nos quais pelo menos um dos componentes da

mistura apresenta uma dimensão no intervalo de 1 a 1000 nanômetros. Soluções de macromoléculas são misturas homogêneas e também são consideradas colóides pois sua dimensão está no intervalo de tamanho coloidal, apresentando propriedades de colóides. Os sistemas coloidais vêm sendo utilizados pelas civilizações desde os primórdios da humanidade. Os povos utilizaram géis de produtos naturais como alimento, dispersões de argilas para fabricação de utensílios de cerâmica e dispersos coloidais de pigmentos para decorar as paredes das cavernas. O estudo formal dos colóides foi iniciado por T. Graham [8], em 1861, o qual introduziu os termos colóide e diálise em um estudo sobre a difusão da matéria nos estados gasoso e líquido. O termo colóide, do grego “kolla”, significa cola e na época referiu-se às soluções de goma arábica, substância sem estrutura definida e de natureza viscosa hoje conhecida como macromolécula. A goma arábica (colóide) difundia mais lentamente que soluções de sais (cristalóide). Diálise é o processo de separação através do qual moléculas menores atravessam uma membrana semipermeável enquanto as moléculas maiores ou partículas coloidais são retidas pela mesma membrana.

As diferentes interações entre as fases dispersa (partículas) e a de dispersão (contínua) constituem um dos pontos críticos do comportamento e da estabilidade dos colóides. As propriedades físicas e químicas dessas fases controlam essas interações, que incluem as coulombianas de repulsão eletrostática, as de atração de van der Waals. Além dessas interações, forças hidrodinâmicas (difusão) também atuam no sistema de multipartículas dispersas simultaneamente às interações de superfície. Portanto, esses sistemas de partículas coloidais precisam de um modelo sistematizado para explicar a influência das interações na estabilidade cinética e termodinâmica do colóide.

Desse modo, os colóides representam um modelo clássico muito interessante, o qual pode ser convenientemente investigado por meios experimentais. A escala de comprimento desses sistemas é da ordem do comprimento de onda da luz visível, de tal modo que métodos óticos, como a vídeo-microscopia, podem ser empregados em sua investigação experimental. Grandes esforços estão sendo realizados no campo teórico para a compreensão dos seus comportamentos, inclusive com simulações numéricas computacionais. O interesse científico nesses sistemas tem aumentado pois esse sistemas de partículas apresentam fenômenos de cristalização, transição sólido-líquido e vários outros fenômenos interessantes.

Haghighoie *et al.* [65, 66] investigaram a aplicação de um fluido composto por colóides magnéticos quando estes são submetidos a um campo magnético externo. Nesse caso, seus componentes adquirem um momento de dipolo magnético, tendem a se alinhar com

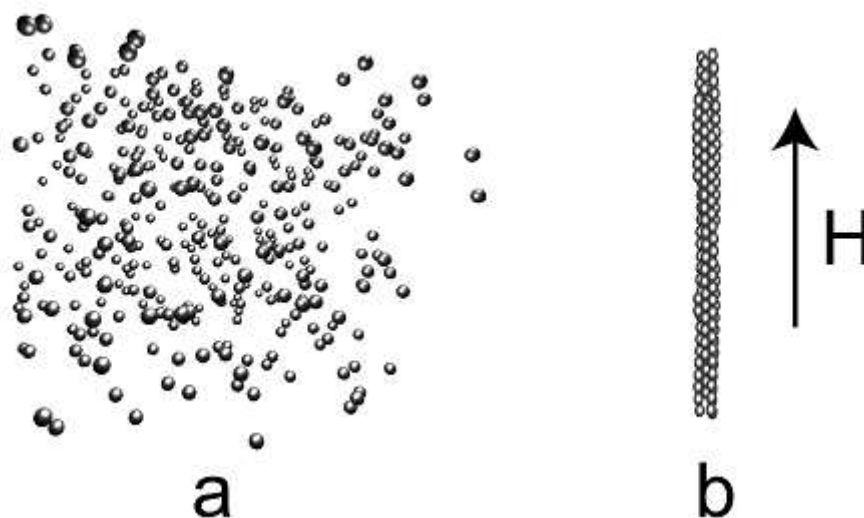


Figura 5: (a) Esquema de uma suspensão de colóide MR não sujeitos a um campo magnético. (b) Formação de aglomerados de colóides devido a aplicação de um campo magnético .

o campo externo, e passam a formar longos aglomerados lineares (Figura 5(b)). Quando esse campo externo é removido, os colóides perdem a magnetização e o fluido retorna a sua forma original (Figura 5(a)).

Existe um grande interesse na utilização desses colóides como componentes estruturais em dispositivos microfluídicos ². Uma geometria comumente utilizada nesses dispositivos é a denominada fenda-pequena ou “*thin-slit*”, nela a largura do canal é bem maior que sua altura. A auto-organização de fluidos magnéticos nesse canal, devido a aplicação de um campo magnético dirigido perpendicularmente a ele, tem sido bastante analisada e diferentes tipos de estruturas já foram obtidas [67, 68, 69]. Em frações volumétricas baixas, esses fluidos magnéticos organizam-se em em forma colunas uniformemente separadas, as quais predominam sobre o canal. Esse tipo de estrutura (matriz porosa), tem sido usada como meio de separação de material genético (DNA). Para uma discussão mais detalhada sobre esses colóides veja as referências [65, 66].

²A microfluídica é uma área de investigação que abrange o desenvolvimento de microdispositivos de análise química. Estes dispositivos permitem realizar análises químicas complexas, como reação, separação e análise de produtos da reação, num único chip. Estes chips são produzidos por processos análogos aos utilizados para produzir chips de computadores.(Adaptado de <http://pt.wikipedia.org/wiki/Microfluído>)

A microfluídica permite que os cientistas criem minúsculos chips onde nanolitros de fluidos fluem de uma parte a outra do chip, disparando reações químicas controladas em diversos pontos ao longo de seu trajeto ou em seu destino final. Num futuro próximo, espera-se que eles substituam os tubos de ensaio e toda aquela vidraria comumente encontrada nos laboratórios. (Adaptado de <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010110070226>.)

Bubeck *et al.* [22] observaram que a transição sólido-líquido num sistema coloidal não ocorre diretamente. Esse sistema era constituído de esferas coloidais superparamagnéticas confinadas em uma região circular e sobre o efeito de um campo magnético externo, (Figura 6(a)). Quando um campo magnético forte foi aplicado nesse sistema, observou-se o surgimento de uma estrutura de camadas que exibe uma ordem radial e angular (Figura 6(c)). Diminuindo o campo magnético, observou-se a perda de ordem angular das camadas adjacentes, mas essa ordem angular foi restaurada antes do sistema se desordenar completamente. Esse fenômeno é chamado de efeito re-entrante e pode ser observado através das trajetórias das partículas nas Figuras 6(d)(e)(f).

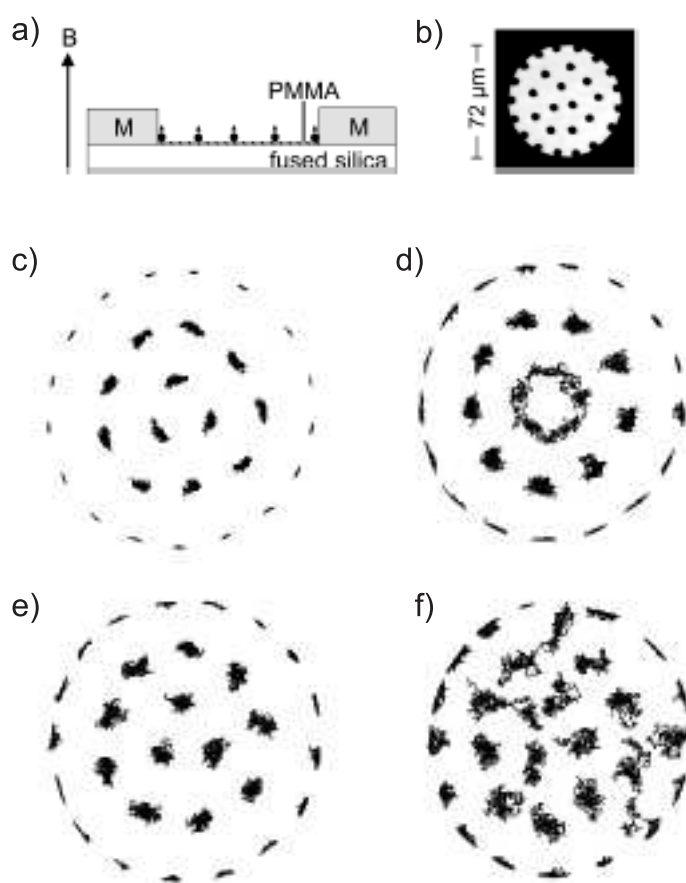


Figura 6: (a) Visão lateral da geometria do experimento. (b) Fotografia de um compartimento que é ocupado por um sistema coloidal. Trajetórias das partículas ($N = 29$) em um confinamento circular para diferentes fatores de acoplamento Γ (razão entre o potencial e a energia cinética do sistema): (c) 152; (d) 38; (e) 30; (f) 7.5. Figuras retiradas da referência [22]

1.4 Sistemas auto-organizados

Um das características mais impressionantes da auto-organização é a formação espontânea de padrões. Isso é devido principalmente a competição entre potenciais atrativos de curto alcance e potenciais repulsivos de longo alcance. Esse comportamento ocorre em diversos sistemas como em regiões líquidas de membranas biológicas, as quais são formadas por camadas de lipídios e proteínas, a largura dessa região depende da competição entre uma tensão superficial e a repulsão eletrostática entre dipolos presentes no sistema.

Sistemas bidimensionais onde há uma competição entre a repulsão de longo alcance e a atração de curto alcance apresentam uma variedade de padrões tais como linhas (*stripes*), aglomerados (*bubbles*) e anéis (*rings*). Esses padrões são observados em misturas água-óleo, polímeros (macromoléculas formadas a partir de unidades estruturais menores -os monômeros), géis (dispersão coloidal), assim como sistemas bidimensionais de elétrons.

A formação de padrões nesses sistemas, apresentam características comuns, as quais sugerem uma aproximação universal para a explicação do comportamento desses sistemas. Em recentes simulações com dinâmica molecular, modelos simplificados com diferentes potenciais de interação foram propostos, visando obter padrões de acordo com aqueles obtidos experimentalmente. O objetivo de tais simulações era controlar esses padrões auto-organizados ajustando-se um pequeno número de parâmetros.

1.5 Estrutura da Dissertação

No Capítulo 2 são apresentados alguns modelos teóricos usados na descrição de sistemas 2D de partículas confinadas. Além disso, conceitos básicos relacionados aos métodos numéricos de simulação utilizados para analisar tais sistemas são introduzidos, enfatizando a principal técnica utilizada que foi a Dinâmica Molecular. Aqui introduz-se também a aproximação harmônica usada para o cálculo dos modos normais de vibração do sistema proposto nessa dissertação, bem como todos os passos para a construção da matriz de autovetores, responsável pela determinação das frequências, a partir da Hamiltoniana do sistema.

No Capítulo 3 serão apresentados os resultados de uma investigação acerca das propriedades gerais de dois sistemas em canais *quasi*-unidimensionais, sendo o primeiro um sistema binário de partículas submetido a um potencial blindado do tipo Yukawa, e o segundo um sistema com interação competitiva.

No Capítulo 4 serão apresentados os comentários finais e conclusões do trabalho, bem como perspectivas para futuras investigações.

No Apêndice A, as expressões da energia por partícula para as estruturas geométricas de uma, duas, três, quatro, sete e oito cadeias são mostradas.

2 Modelos e Métodos Numéricos

Neste capítulo, apresenta-se um breve comentário acerca de modelos teóricos com dimensionalidade reduzida utilizados na descrição de sistemas mesoscópicos. Além disso, descreve-se também o método de simulação computacional utilizado neste trabalho, que é o de dinâmica molecular.

2.1 Modelos Uni e Bidimensionais

Nesta seção serão discutidos alguns modelos utilizados na simulação de sistema mesoscópicos uni e bidimensionais(2D). Conforme comentado no capítulo anterior, pode-se citar como exemplo sistemas coloidais e o chamado plasma complexo (“dusty plasma”). Tais sistemas são de grande interesse, tanto pela potencial aplicabilidade tecnológica, quanto pela possibilidade de se estudar, “mais de perto”, propriedades físicas da matéria condensada. As escalas espacial e temporal nesses sistemas são bastante convenientes para o uso de vídeo microscopia. Isso significa que se pode acompanhar, em tempo real, a dinâmica e/ou medições estruturais que antes só eram possíveis através de medidas indiretas.

Nestes sistemas considera-se apenas o regime $\Gamma > 100$ (ver Introdução), ou seja, o regime em que a temperatura do sistema é de longe superada pela interação entre os constituintes do sistema. Aqui, por simplicidade, admite-se que a temperatura é bem pequena ou nula. Nesse caso, a energia do sistema pode ser descrita, de um modo geral, apenas pela soma de dois termos: o potencial de confinamento (V_c) e o potencial de interação entre as partículas (V_i). Ou seja,

$$H = V_c + V_i. \quad (2.1)$$

Um potencial de confinamento largamente utilizado é o parabólico, isso porque com a utilização deste potencial pode-se limitar o movimento das partículas em qualquer direção espacial e também por tornar matematicamente mais simples as análises em sistemas nos quais o mesmo está presente (Figura 7(b)), isto é:

$$V_c = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \omega_0^2 r_i^2 \quad (2.2)$$

onde m_i é a massa de cada partícula, ω_0 é a intensidade do confinamento e $r_i = |\vec{r}_i|$ é a distância de cada partícula ao centro do potencial de confinamento. Especialmente em sistemas carregados, o potencial de confinamento parabólico representa um “plano de fundo” (em inglês *background*) uniforme de cargas opostas, necessárias para estabilizar o sistema como um todo. Um outro tipo de confinamento, em sistemas carregados, bastante interessante foi aquele proposto por Farias e Peeters (Figura 7(a)), em 1996 [38]. Nesse caso, as partículas carregadas eram estabilizadas por uma única carga oposta, que fazia o papel de um “plano de fundo” não uniforme, caso oposto ao confinamento parabólico. Esse confinamento foi denominado Coulombiano. Ferreira *et al.* [39, 40] estudaram de forma sistemática um sistema submetido a este potencial, e mostraram que o confinamento parabólico é apenas um caso particular do confinamento coulombiano, ocorrendo quando a carga de confinamento é muito maior que o número de cargas confinadas ($Z \gg N$). No limite oposto, $Z < N$ ou $Z = N$, efeitos de correlação eletrostática passam a dominar a estrutura, a dinâmica e o comportamento térmico do sistema.

Pode-se citar ainda um tipo de potencial de confinamento denominado “parede dura” [42, 37, 22], o qual é zero no interior do espaço delimitado por ele e é infinito sobre as paredes.

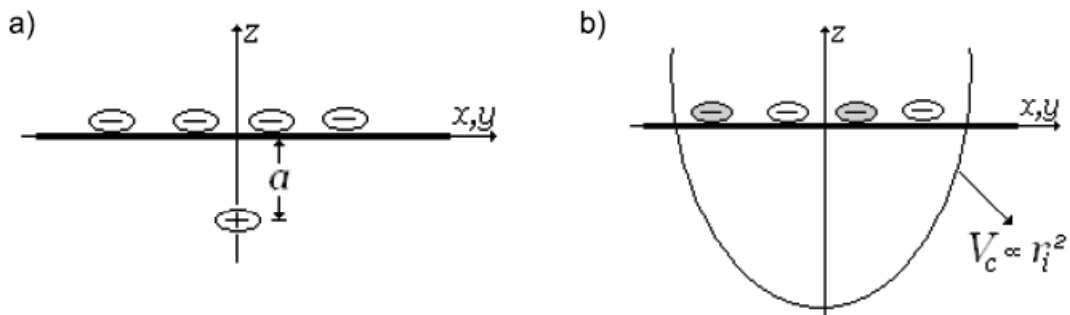


Figura 7: Sistema de partículas confinadas através de um potencial (a) coulombiano e (b) parabólico.

No caso de sistemas coloidais, um potencial bastante útil na modelagem da interação entre os colóides é o chamado potencial de Yukawa (ou potencial de Debye-Hückel), dado por $\left(\frac{e^{-\kappa r_{ij}}}{r_{ij}}\right)$ [41], onde κ é o parâmetro de blindagem de interação entre as cargas e r_{ij} a distância entre as cargas i e j . O potencial de Yukawa é interessante porque o alcance da interação entre os colóides pode ser alterado, por exemplo, de acordo com a concentração de sal na solução coloidal. Este fato é representado pelo parâmetro κ no potencial de Yukawa.

No caso de sistemas unidimensionais ou, mais especificamente, *quasi*-unidimensionais, o potencial de confinamento também pode ser do tipo parede dura ou ainda, parabólico, este último estudado por Piacente *et al.* [43]. Nesse caso, o potencial de confinamento é apenas em uma direção espacial (por exemplo a direção y), ou seja:

$$V_c = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \omega_0^2 y_i^2 \quad (2.3)$$

No modelo descrito por Piacente *et al.* [43], as partículas interagem através de um potencial de Yukawa. Os autores realizaram um estudo sistemático, analisando a estrutura, modos normais e o fenômeno da fusão. Quanto à estrutura, observaram que as partículas cristalizavam-se em cadeias, e o número destas dependia da densidade linear de cargas do sistema e do parâmetro κ (Figura 8(a)). Além disso o sistema exibia um rico diagrama de fases a temperatura zero (Figura 8(b)), com transições de fases contínuas (segunda ordem) e de primeira ordem. A temperatura de fusão em função da densidade foi também obtida para diferentes parâmetros de blindagem, e ficou evidente que a fusão começava primeiramente na direção não-confinada e depois o sistema fundia-se ao longo da direção das cadeias. Um sistema *quasi*-unidimensional, no qual observa-se esse tipo de estrutura foi recentemente estudado experimentalmente por Liu *et al.* em plasmas complexos [62], assim como por meio de cálculos analíticos e numéricos, onde os autores apresentaram um estudo interessante e sistemático das propriedades estruturais, dinâmicas e térmicas em função da densidade do sistema [61].

Conforme será mostrado em detalhes no Capítulo 3, o primeiro modelo considerado nesta dissertação é um extensão do modelo de Piacente *et al.* [43]. Aqui, considera-se um sistema binário, constituído de partículas com cargas distintas que também estão confinadas em um canal *quasi*-unidimensional por um potencial parabólico.

Um outro modelo bastante interessante para descrever sistemas mesoscópicos é aquele no qual os constituintes do sistema interagem através do chamado potencial competitivo.

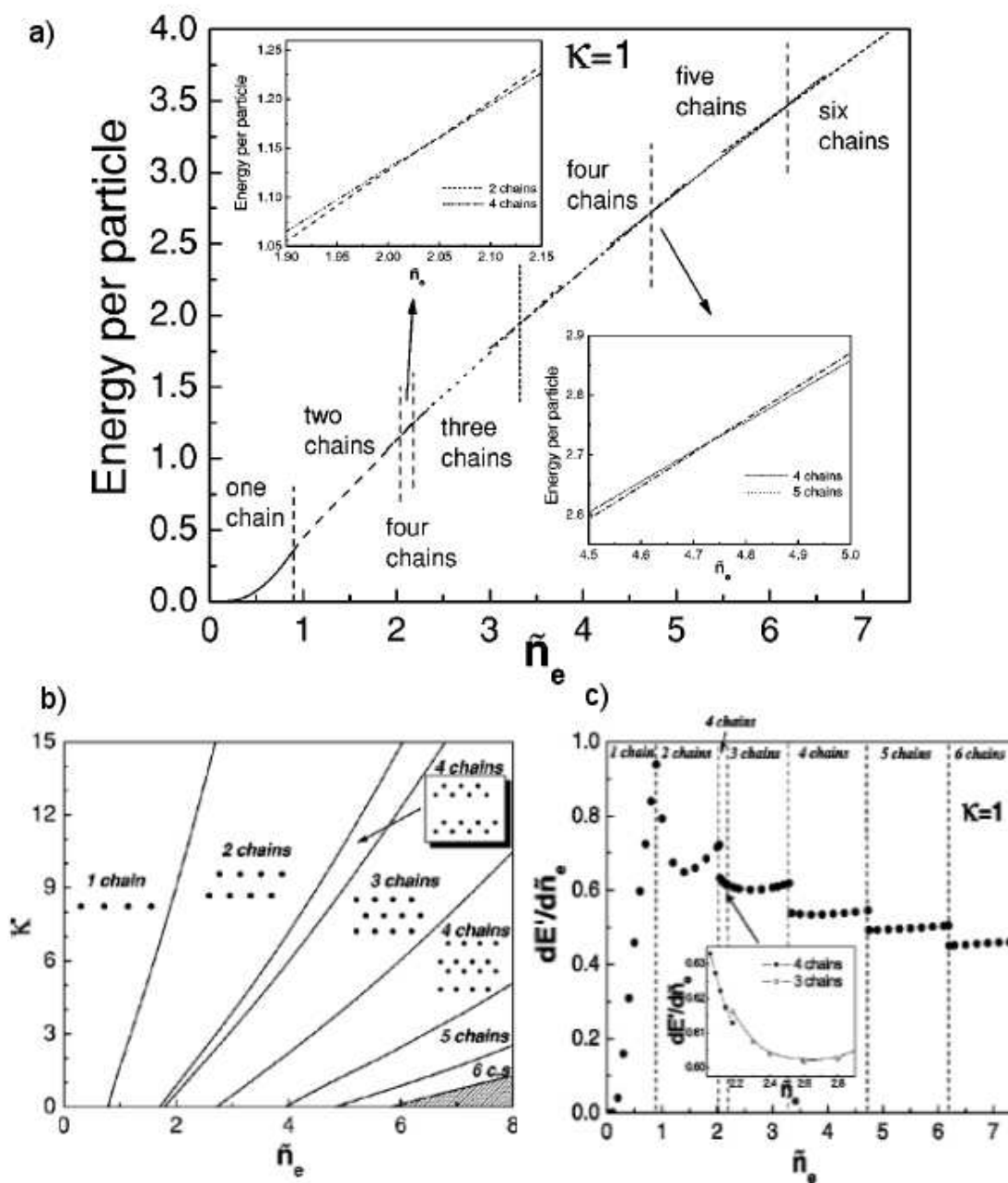


Figura 8: (a) Energia por partícula como função da densidade para $\kappa = 1$. (b) Diagrama estrutural de fase para temperatura zero. (c) Derivada da energia em relação a densidade para $\kappa = 1$. Somente a transição de uma para duas cadeias é contínua (segunda ordem), todas as outras transições são de primeira ordem. Figuras retiradas da referência [43].

Nesse caso, o potencial de interação possui um termo atrativo (de curto ou longo alcance) e um termo repulsivo (de curto ou longo alcance). A competição entre esses termos gera interessantes padrões estruturais, observados em sistemas reais, como por exemplo a formação de padrões em sistemas dinâmicos [49] e os fenômenos de cristalização e agregação em suspensões coloidais [50]. Um sistema finito bidimensional com potencial

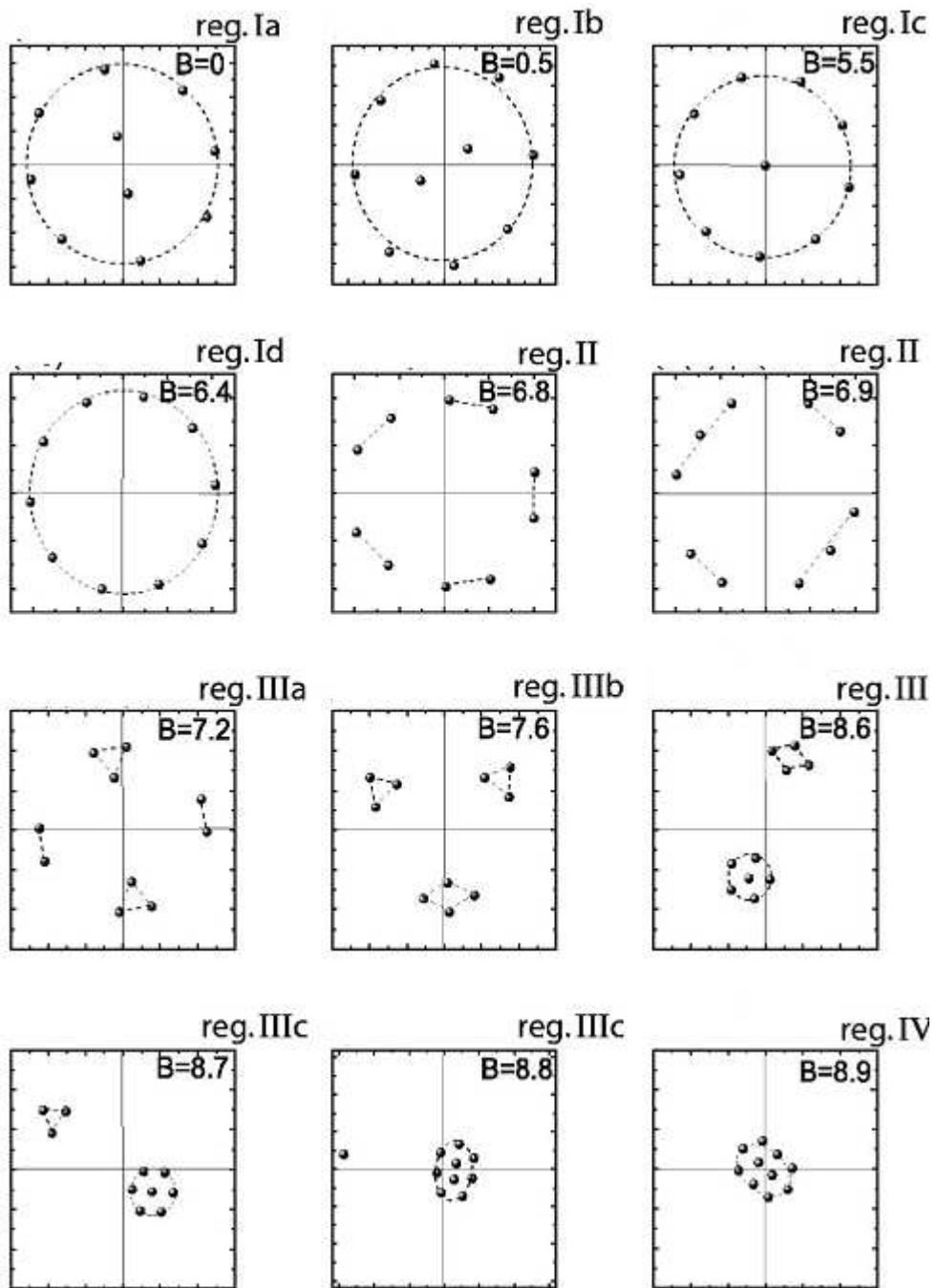


Figura 9: Estruturas do estado fundamental para $N = 10$ e $\kappa = 4$. Figura retirada da referênciã[44].

competitivo, foi estudado por Nelissen *et al.* [44]. Nesse caso, as partículas eram mantidas em uma região finita do plano por um potencial parabólico circular. Aqui foram observados diversos tipos de estruturas, sempre na temperatura $T = 0$. A energia potencial em

unidades adimensionais foi

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^N r_i^2}_{V_c} + \underbrace{\sum_{i>j=1}^N \left(\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - B e^{-\kappa|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right)}_{V_i}. \quad (2.4)$$

Observa-se na Equação (2.4) que a intensidade do potencial de confinamento, combinada com a parte repulsiva do potencial de interação determina o tamanho e a escala da energia. Através dos parâmetros (B e κ) relacionados as intensidades e alcance do potencial atrativo, pode-se controlar a força de atração e repulsão entre as partículas, deixando a interação entre as mesmas puramente repulsiva ($B = 0$), competitiva ($B \neq 0$) ou predominantemente atrativa ($B \gg 1$). Os autores mostraram que o sistema com um número intermediário de partículas (10 a 30) possui diversos tipos de estruturas para diferentes valores dos parâmetros. Por exemplo, na Figura 9 observa-se estruturas do tipo linha (*stripe*), do tipo aglomerado (*bubble*) além de estruturas do tipo camada (*rings*).

Sistemas de cargas confinadas além de serem estudadas teoricamente são também analisadas experimentalmente, conforme mostrado em alguns trabalhos recentes [67, 28, 29]. Vale salientar que muitas propriedades estruturais e dinâmicas são perfeitamente descritas pelos modelos citados nesta seção.

De acordo com a literatura, muitas propriedades de sistemas bidimensionais necessitam de mais informações e entendimento. Uma das propostas do presente trabalho é contribuir nesse sentido, gerando informações e explicações de modelos simples que descrevem características de sistemas reais.

2.2 Simulação Computacional

2.2.1 Breve Histórico

As simulações computacionais desenvolveram-se como recurso aos meios computacionais utilizados e desenvolvidos por volta da Segunda Guerra Mundial. Estas máquinas foram utilizadas para cálculos relacionados ao desenvolvimento da bomba atômica e leitura de mensagens criptografadas. No pós-guerra, os computadores ficaram parcialmente à disponibilidade da comunidade civil foi assim que em 1946 que terminaram a fabricação do computador ENIAC (Electronic Numerical Integrator and Computer) na Universidade da Pensilvânia nos Estados Unidos e que em 1952 fica operacional o computador MA-

NIAC [3] (Mathematical Analyzer, Numerical Integrator And Computer) construído em Los Alamos tendo Nicholas Constantine Metropolis como diretor do projeto.

Em 1953 é publicado o famoso artigo de Metropolis, dos Rosenbluth e dos Teller: "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines", que foi o primeiro passo para estudos de matéria condensada usando-se simulação computacional. Este artigo utiliza uma versão modificada do algoritmo de Metropolis e Ulam [12], já em 1949 designado de Monte Carlo. Este método tipicamente envolve a geração de observações de alguma distribuição de probabilidades e o uso da amostra obtida para aproximar a função de interesse. Assim, o método permite calcular médias de quantidades físicas uma vez que estabelece uma estatística bastante eficiente, mas limita-se a propriedades estáticas.

Após o início das pesquisas referentes à difração de raios-X ¹ e da constituição atômica da matéria, uma teoria de materiais começou a ser desenvolvida com base nas interações entre seus constituintes. Modelos teóricos bastante simplificados foram suficientes para explicar grande parte das propriedades elétricas e térmicas de materiais mesmo antes do advento da Mecânica Quântica. Porém, em alguns materiais de atual interesse, as interações atômicas são bastante complicadas exigindo modelos mais sofisticados e novas técnicas de simulações que requerem computação de alto desempenho.

Um método diferente, denominado Dinâmica Molecular (DM), consiste em determinar as trajetórias de pontos representativos do espaço de fase através da solução numérica das equações do movimento de Newton. Rahman [34] foi o primeiro a investigar sistemas descritos por potenciais contínuos simulando o argônio líquido. Foi surpreendente observar que um sistema de 864 partículas, com condições periódicas de contorno ², poderia reproduzir satisfatoriamente as propriedades termodinâmicas de sistemas reais.

2.3 Dinâmica Molecular

A simulação por meio de dinâmica molecular é baseada na solução das equações de movimento de átomos, que são muitas vezes considerados como partículas puntiformes que interagem com as, outras do sistema ou amostra e, possivelmente, com campos externos

¹Entre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada, pois na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. A radiação X é uma espécie de radiações eletromagnética, obtida a partir da emissão de elétrons de um dispositivo que os aceleram por uma diferença de potencial. O primeiro físico a usar os cristais como rede de difração para o raio-x, foi Max Von Laue, prêmio nobel de 1914.

²Faremos um breve comentário nas próximas páginas

aplicados. Através da evolução do sistema físico, o cálculo das propriedades estáticas e dinâmicas desse sistema é permitido [6].

Basicamente, a forma mais simples do método de Dinâmica Molecular envolve a segunda Lei de Newton. Porém, em alguns casos, os sistemas são estudados por outros métodos como equações de Lagrange e Hamilton. Por exemplo, moléculas que possuem graus de liberdade internos e sujeitas à forças estruturais são estudadas através do método de Lagrange com o objetivo de incorporar os efeitos geométricos do sistema nas equações de movimento [2].

O método da dinâmica molecular envolve algumas escolhas como as condições iniciais de simulação, os potenciais de interação entre as partículas, o ensemble e o algoritmo de integração numérica das equações do movimento. Em seguida deve-se fazer com que o sistema atinja o equilíbrio deixando-o evoluir durante um certo número de passos de tempo de forma a obter médias temporais de várias propriedades estáticas, dinâmicas e termodinâmicas tais como a energia potencial, pressão, volume, funções de distribuição radial, coeficientes de difusão, capacidades caloríficas, etc.

2.3.1 Relação com a Mecânica Estatística

Embora a simulação computacional permita o estudo de várias propriedades de sistema de muitos corpos, deve-se ressaltar que nem sempre tais propriedades podem ser obtidas através de uma simulação e, ainda, algumas propriedades obtidas na simulação nem sempre correspondem às propriedades medidas experimentalmente. Por exemplo, durante uma simulação com dinâmica molecular, obtém-se diretamente as posições e as velocidades de todas as moléculas presentes no sistema. Porém não pode-se comparar esse tipo de informação com dados experimentais, pois nenhum experimento real fornece esses dados. Na realidade, um experimento mede uma propriedade através de uma média sobre muitas partículas. Nesse contexto é que “entra” a Mecânica Estatística, a qual faz a ligação entre os resultados brutos da simulação e as grandezas experimentais [5]. De modo geral pode-se afirmar que a Mecânica Estatística faz a ligação entre a descrição microscópica do sistema, através das posições e velocidades das partículas e as propriedades macroscópicas como o volume e a temperatura.

Durante uma simulação, alguns parâmetros macroscópicos podem ser mantidos constantes em conjuntos como NpT (isobárico), NVT (canônico), NVE (microcanônico) e μVT (grand-canônico), onde N é o número de partículas do sistema, p é a pressão, V é o volume, T é a temperatura, μ é o potencial químico da substância e E é a energia total do

sistema. Cada um desses conjuntos de parâmetros caracterizam ensembles diferentes e definem uma equação de estado para o sistema, de modo a permitir que diferentes funções termodinâmicas possam ser mais convenientemente calculadas em um ou outro ensemble. Um ensemble é um conjunto de pontos de um sistema de interesse que diferem entre si nas atribuições das coordenadas e do momento das partículas. Desse modo, cada conjunto ocupa uma região do espaço de fases.

Para o *ensemble canônico*, no qual o número de partículas (N) é fixo e o sistema está em banho térmico, o equilíbrio médio de alguma quantidade G é expresso em termos de integrais sobre o espaço de fase envolvendo a energia potencial $U(\vec{r}_N)$:

$$\langle G \rangle = \frac{\int G(\vec{r}_N) e^{-\beta U(\vec{r}_N)} d}{\int e^{-\beta U(\vec{r}_N)} d} \quad (2.5)$$

onde, \vec{r}_N denota o conjunto das coordenadas, $\beta = \frac{1}{k_b T}$, e k_b é a constante de Boltzmann. Essa média corresponde a uma série de medidas sobre um conjunto de ensembles independentes.

A veracidade dessas médias é confirmada pelo *Teorema da Ergodicidade* [2], o qual afirma que se após um tempo suficientemente grande cada réplica do sistema tiver passado por todas as regiões do espaço de fases onde a densidade de probabilidade não é nula), a média temporal, da qual as funções termodinâmicas são definidas, pode ser substituída por médias sobre ensembles. O método da dinâmica molecular é baseado nesse teorema, de tal modo que produz médias na forma:

$$\langle G \rangle = \frac{1}{M} \sum_{\mu=1}^m G_{\mu}(\vec{r}_N) \quad (2.6)$$

sobre uma série de medidas M calculadas conforme o sistema evolui.

O ambiente de equilíbrio “padrão” de um sistema simulado por Dinâmica Molecular é o ***ensemble microcanônico*** da mecânica estatística, onde o sistema percorre o espaço de fase numa trajetória caracterizada por um valor constante de energia (não há troca de calor entre o sistema e o exterior), e além disso o número de partículas é fixo. A simulação do sistema noutros *ensembles*, requer modificações na equações de movimento, além de não considerar a energia do mesmo constante.

2.3.2 Condições Iniciais das Simulações

Uma simulação por dinâmica molecular somente será útil, se ela for capaz de representar uma amostragem do espaço de fase total do sistema. Uma consequência desse fato, é que os resultados de uma simulação, de duração adequada, são insensíveis ao estado inicial, de modo que qualquer configuração inicial conveniente é permitido. [2].

As velocidades iniciais podem ser estabelecidas de diversas maneiras, por exemplo, pode-se usar uma distribuição de Boltzmann, onde a energia cinética do sistema é determinada pela temperatura especificada, e o momento total (normalmente nulo) é controlado através da atribuição das velocidades iniciais das partículas. Elas devem ser ajustadas para garantir que o centro de massa do sistema permaneça em repouso

O próximo passo é definir a configuração inicial do sistema, que deve convergir o mais rapidamente possível para as estruturas e velocidades características de um líquido. A configuração inicial poderia ser construída a partir da distribuição aleatória das partículas na célula (ou caixa) de simulação. Isto, entretanto, poderia resultar em sobreposição das moléculas, e, conseqüentemente, em forças de interação intermoleculares muito grandes, o que poderia dificultar a solução das equações de movimento. As posições iniciais das partículas na caixa de simulação normalmente são organizadas de acordo com a disposição que as partículas ocupam em redes cristalinas. É muito conveniente adotar uma rede cúbica de face centrada (FCC), embora qualquer tipo de rede pudesse ser usada.

2.3.3 Mecânica Clássica e Algoritmos de Integração

Para que o sistema em estudo seja bem representado classicamente é necessário que ele se encontre em configurações nas quais os efeitos quânticos possam ser desprezados, ou seja, configurações nas quais as energias e as massas consideradas são muito menores que as existentes em efeitos nos quais as energias são transferidas em quantidades discretas e não contínuas. Por exemplo, sistemas atômicos podem ser tratados como clássicos somente se o comprimento de onda de de Broglie, definido por:

$$\Lambda = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_bT} \quad (2.7)$$

for muito menor que a distância média entre as partículas, onde m é a massa do átomo. Deste modo as partículas apresentam um comportamento clássico, com posição e momento bem definidos, e sendo conseqüentemente distinguíveis. Para os sistemas moleculares é

necessário também que a energia considerada seja muito menor que a energia específica das vibrações intermoleculares, isto é, que KT seja muito menor que $h\nu$ (onde h é a constante de Planck e ν a frequência de vibração harmônica). Desse modo, movimento com alta frequência não são adequadamente descritos por equações de movimento clássicas e requerem a inclusão de um formalismo quântico ao modelo [4].

Estabelecidas as condições iniciais, o passo seguinte é determinar as posições e velocidades nas etapas subsequentes. Isso pode ser feito através da resolução das equações diferenciais de movimento que governam o sistema em condições estabelecidas pelo potencial de interação definido no modelo.

O estado microscópico de um sistema pode ser caracterizado em termos das posições e momentos das partículas que o constituem. Dessa forma, se o sistema estiver isolado, a Hamiltoniana H de um sistema clássico pode ser escrita como a soma das energias cinética e potencial, de tal maneira que:

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

onde r_{ij} é a distância entre as partículas i e j , p_i e m_i são o momento linear e a massa da partícula i , respectivamente.

Para nosso caso basta lembrar que para forças conservativas, a força líquida resultante sobre a partícula i devido a partícula j (\vec{f}_{ij}), é igual ao gradiente negativo da energia potencial em relação à posição desta partícula, ou seja:

$$\vec{f}_{ij} = -\nabla U(r_{ij}) = -\frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.9)$$

Aqui $U(r_{ij})$ é a energia potencial do sistema em função das posições das N partículas. O cálculo das forças está entre as principais rotinas empregadas no decorrer de uma simulação de Dinâmica Molecular.

A equação de movimento para cada partícula i segue da segunda Lei de Newton

$$m_i \left(\frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} \right) = \vec{F}_i = \sum_{j=1}^N \vec{f}_{ij}, \quad (2.10)$$

onde a soma é sobre todas as N partículas, excluindo a própria partícula i e f_{ij} é a força que a partícula j exerce na partícula i . Da terceira Lei de Newton tem-se que ($f_{ij} = -f_{ji}$), cada par de partícula precisa ser calculado somente uma vez. onde, $\dot{\vec{r}}_i$ (ou \vec{v}_i) e $\ddot{\vec{r}}_i$ são

a velocidade e a aceleração do átomo i , enquanto \vec{F}_i é a força sobre i .

A Dinâmica Molecular consiste portanto na resolução numérica das equações (2.10) e na integração da mesma passo-a-passo no tempo, de maneira eficiente e precisa. Como resultado obtém-se energias e trajetórias para todas as partículas (ou átomos) e para o sistema como um todo, a partir das quais diversas propriedades podem ser calculadas. O tempo deixa de ser contínuo e passa a ser discretizado em passos menores, de modo a otimizar nossa simulação.

Um esquema computacionalmente eficiente é chamado algoritmo de Verlet. Sabendo-se as forças entre todas as partículas do sistema, as equações de movimento podem ser calculadas através da expansão de Taylor das coordenadas de uma partícula em relação ao tempo t , vejamos para $x(t)$ ³, ou seja:

$$x(t+h) = x(t) + h\dot{x}(t) + h^2\ddot{x}(t) + O(h^3) \quad (2.11)$$

onde t é usualmente o instante de tempo, e $h \equiv \Delta t$. Aqui $\dot{x}(t)$ é a componente x da velocidade e $\ddot{x}(t)$ é a aceleração. Do mesmo modo, considerando-se um intervalo de tempo $h \equiv \Delta t$ anterior a t , temos:

$$x(t-h) = x(t) - h\dot{x}(t) + h^2\ddot{x}(t) - O(h^3) \quad (2.12)$$

Somando-se as Equações (2.11) e (2.12), e isolando-se o termo $x(t+h)$ temos:

$$x(t+h) = 2x(t) - x(t-h) + h^2\ddot{x}(t) + O(h^4) \quad (2.13)$$

Observa-se agora que a nova posição tem um erro da ordem de h^4 , pois os termos de ordem 3 anulam-se. A partir do conhecimento da trajetória pode-se derivar a velocidade. Subtraindo as Equações (2.11 e 2.12), e isolando-se o termo $\dot{x}(t)$ tem-se:

$$\dot{x}(t) = \frac{x(t+h) - x(t-h)}{2h} + O(h^2) \quad (2.14)$$

Esse mesmo procedimento foi proposto inicialmente por Verlet [35]. Nota-se nesse método que a velocidade não determina a posição e sim o oposto e que a expressão para a velocidade apresenta um erro na ordem Δt^2 . Vale salientar que este algoritmo é de

³O mesmo procedimento é válido para as outras componentes y e z

difícil aplicação a sistemas com temperatura constante, pressão constante ou cálculos de dinâmica molecular fora do equilíbrio, além de ser o processo que mais consome tempo computacional na Dinâmica Molecular.

Um outro método de integração bastante utilizado, é o chamado *leap-frog*, na realidade este é uma modificação do algoritmo básico de Verlet, aqui as velocidades são calculadas primeiramente no tempo $t + \Delta t/2$, e então usadas para calcular as posições no tempo $t + \Delta t$, assim:

$$\dot{x}(t + h/2) = \dot{x}(t - h/2) + h\ddot{x}(t) \quad (2.15)$$

$$x(t + h) = x(t) + h\dot{x}(t + h/2) \quad (2.16)$$

O nome *leap-frog* vem do fato de que os cálculos da velocidade e da posição são obtidos de maneira alternada e sucessivamente a intervalos de meio passo no intervalo de tempo. Obtêm-se todas as posições atômicas em todos os tempos e todas as velocidades atômicas nos instantes de tempo intermediários. Se quisermos a velocidade no momento em que as coordenadas são calculadas, então pode-se utilizar:

$$\dot{x}(t) = \dot{x}(t - h/2) + \frac{h}{2}\ddot{x}(t) \quad (2.17)$$

Os erros locais introduzidos em cada passo de tempo (timestep), devido ao truncamento feito nas séries infinitas de h , são da ordem de h^4 para as coordenadas e de ordem h^2 para as velocidades. Talvez uma das maiores vantagens deste método está no fato das posições dependerem das velocidades, o que torna possível acoplar o sistema a um banho térmico (ensemble canônico) por meio das correções nas velocidades. Como a energia potencial é função das posições e a variação destas depende das velocidades, controlar as velocidades significa controlar diretamente, além da energia cinética, também a energia potencial e conseqüentemente a energia total do sistema.

Outro método igualmente utilizado é o **predictor-corrector**. Aqui, cada passo é calculado em seqüência primeiramente através de uma aproximação (predictor) e em seguida por um segundo conjunto de equações mais sofisticadas (corrector) até que a diferença entre os resultados obtidos nos sucessivos cálculos, seja inferior a um determinado erro que seja “razoável”.

Um conjunto simplificado de equações numéricas predictor-corrector, pode ser obtido utilizando diferentes aproximações para a definição da derivada, recorrendo entre outras,

a diferenças progressivas, regressivas e centrais. Esta abordagem permite compreender facilmente os fundamentos do método, e obter ainda assim bons resultados.

Por exemplo o cálculo da aceleração por diferenças progressivas é obtido de:

$$\ddot{x}_{n+1} \simeq \frac{\dot{x}_{n+1} - \dot{x}_n}{\Delta t} \quad (2.18)$$

com

$$\dot{x}_{n+1} \simeq \frac{x_{n+1} - x_n}{\Delta t} \quad e \quad \dot{x}_n \simeq \frac{x_n - x_{n-1}}{\Delta t} \quad (2.19)$$

e portanto

$$\ddot{x}_{n+1} \simeq \frac{x_{n+1} - x_{n-1}}{\Delta t^2} \quad (2.20)$$

Partindo-se da equação 2.10, e aplicando as definições de derivadas de que foram vista anteriormente, tem-se para o passo predictor:

$$\tilde{x}_{n+1} = x_{n-1} + 2\dot{x}_n \Delta t \quad (2.21)$$

e

$$\tilde{\ddot{x}}_{n+1} = \frac{\tilde{x}_{n+1} - x_{n-1}}{\Delta t^2} \quad (2.22)$$

onde 2.22 foi obtido como anteriormente. Para o passo corrector têm-se:

$$\dot{x}_{n+1} = \dot{x}_n + \frac{1}{2}(\tilde{\ddot{x}}_{n+1} + \ddot{x}_n)\Delta t \quad (2.23)$$

e

$$x_{n+1} = x_n + \frac{1}{2}(\dot{x}_{n+1} + \dot{x}_n)\Delta t \quad (2.24)$$

Fazendo-se $\tilde{x}_{n+1} = x_{n+1}$ calcula-se novamente $\tilde{\ddot{x}}_{n+1}$ em seguida o passo corrector, sucessivamente até que os valores \tilde{x}_{n+1} e x_{n+1} obtidos em dois cálculos sucessivos sejam tão próximos quanto queiramos, ou seja:

$$\frac{|x_{n+1} - \tilde{x}_{n+1}|}{|x_{n+1}|} < \epsilon \quad (2.25)$$

Somente após ϵ ser bem pequeno é que se avança no tempo, repetindo novamente para o novo passo todo o procedimento e iniciando-o com as equações predictor.

Este método não é aplicável para os primeiros passos do cálculo, ao contrário de todos os outros até agora apresentados, já que para a primeira equação é necessário o valor de x_{n-1} , que para $n=0$ equivale a x_{-1} ! O problema pode ser resolvido iniciando o cálculo por qualquer outro método.

Um método predictor-corrector de 4ª ordem, foi obtido por Adams-Bashforth e por Adams-Moulton [2]. Aplicando-o ao caso da equação de Newton (2.10), o método é novamente descrito por um sistema de duas equações que são calculadas sucessivamente até que os valores obtidos para cada um dos passos seja o menor possível. Para o passo predictor temos:

$$\dot{x}_{n+1} = \dot{x}_n + \frac{1}{24}(55\ddot{x}_n - 59\ddot{x}_{n-1} + 37\ddot{x}_{n-2} - 9\ddot{x}_{n-3}) \quad (2.26)$$

e para o passo corrector:

$$\dot{x}_{n+1} = \dot{x}_n + \frac{1}{24}(9\ddot{x}_n + 19\ddot{x}_{n-1} - 5\ddot{x}_{n-2} - \ddot{x}_{n-3}) \quad (2.27)$$

Tratando-se de um método de 4ª ordem, é possível mostrar que o erro associado ao cálculo varia com Δt^5 .

2.3.4 Condições de contorno periódicas

Devido ao constante avanço no desenvolvimento de técnicas para Dinâmica Molecular, muitos trabalhos foram desenvolvidos tanto em sistemas finitos como infinitos. Sistemas finito e infinito apresentam propriedades diferentes como exemplo o efeito de superfície existente no primeiro. Nos primeiros trabalhos em sistemas infinitos, usava-se um grande número de partículas (N), para tentar uma aproximação do real, mas de fato, não se sabia corretamente qual seria a quantidade necessária para que o efeito de superfície fosse desprezível. A utilização de um número grande de partículas é normalmente inviável, visto que o tempo gasto no cálculo das forças de interação do sistema, no computador é muito dispendioso.

Os sistemas macroscópicos normalmente manipulados em laboratório contêm um número de partículas da ordem do número de Avogadro ($N \sim 10^{23}$), enquanto que os

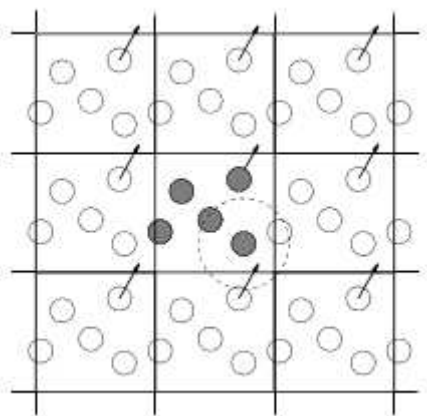


Figura 10: Conforme uma partícula move-se para fora por um lado da caixa de simulação, uma imagem dessa mesma partícula entra pelo lado oposto desta caixa. Nos cálculos de interação entre as partículas dentro do alcance do potencial, tanto as imagens como as partículas reais são consideradas.

sistemas simulados por computador contêm normalmente de 10^2 a 10^6 partículas. Num sistema pequeno, o número relativo de partículas na superfície do sistema é muito maior do que para um sistema macroscópico. Devido a esta grande diferença, quando se querem simular sistemas macroscópicos, é necessário ter cuidado de eliminar os efeitos devidos à superfície.

Para isso, utilizam-se condições de contorno periódicas, de tal modo que o sistema é replicado no espaço, formando uma rede infinita de cópias idênticas, não havendo paredes nem partículas na superfície. Nestas condições, não só as posições mas também os movimentos são replicados pelas imagens, ou seja qualquer partícula que atravesse a fronteira de uma das cópias volta a entrar nesta mesma cópia pelo lado oposto com a mesma velocidade. Utilizando as condições de contorno periódicas, o sistema irá estar livre do efeito de superfície e irá representar um sistema macroscópico mais real.

Os eventuais efeitos devidos à introdução deste tipo de condições de fronteira, dependem do tamanho do sistema, do tipo de forças existentes entre as partículas além das propriedades que queremos calcular. Para garantir que os efeitos devido à periodicidade do sistema sejam mínimos, deve-se ter em conta que o comprimento do menor lado da caixa de simulação dever ser maior que a distância a partir da qual as partículas do sistema deixam de possuir correlação espacial.

Condições de contorno periódicas devem ser tratadas tanto no processo de integração como no cálculo da interação entre as partículas. Em todos os passos de simulação as coordenadas das partículas devem ser examinadas a fim de colocar no interior da célula

(caixa) àquelas que atravessarem a superfície do sistema.

Para descrever o método detalhadamente, considera-se uma caixa de simulação de comprimento L , com o centro dos eixos das coordenadas situado no centro da caixa, e várias caixas imagens distribuídas periodicamente em torno da caixa de simulação. Sendo r_i a posição da partícula i , haverá um conjunto de partículas imagens, com posições dadas por $r_i + nL$, onde n é um número inteiro. Logo, a energia potencial será dada por

$$U(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i < j} u(r_{ij}) + \sum_n \sum_{i < j} u(|r_i - r_j + nL|). \quad (2.28)$$

Para evitar o cálculo do somatório infinito existente na Eq. (2.28) utiliza-se o conceito de imagem mínima, no qual uma partícula não pode interagir simultaneamente com outra partícula e a sua imagem. Através desta técnica, uma partícula irá interagir apenas com as partículas que estão a uma distância menor ou igual à $L/2$. O conceito de imagem mínima é possível somente quando o potencial é de curto alcance.⁴ O valor de L deverá ser escolhido de tal forma que as forças entre as partículas sejam desprezíveis para distâncias maiores que $L/2$, eliminando assim o efeito de tamanho finito.

2.4 Dinâmica molecular em outros ensembles

Na literatura percebe-se que já foram propostos diferentes métodos de dinâmica molecular [30, 31, 32, 33], que simulam sistemas em ensembles diferentes do microcanônico (NVE). Como exemplo podemos citar o ensemble canônico (NVT) e o ensemble isotérmico-isobárico (NpT).

Ao integrar-se as equações de Newton, a energia e o momento são conservados. Porém, mesmo ao perfazer-se a simulação no ensemble canônico, é desejável muitas vezes levar os sistema à temperatura ambiente e fixar nesse ponto a energia. Durante o período em que o sistema vai se equilibrando, faz-se escalonamentos nas velocidades das partículas, com o objetivo de atingir uma temperatura média próxima da desejada. Entretanto, esse método é bastante rudimentar e outras técnicas já foram desenvolvidas. Na próxima seção faz-se um breve comentário acerca do método estocástico.

⁴Considera-se que as interações são de curto alcance quando o decaimento com a distância entre as partículas é maior do que r^{-d} , onde d é a dimensionalidade do sistema.

2.4.1 Método Estocástico

Apesar de a nível microscópico a descrição do contato com um reservatório de calor ser muito complicada, numa escala macroscópica o movimento térmico de uma partícula parece ser devida a uma força aleatória e deste modo o tratamento estocástico da dinâmica das partículas parece ser adequado. Neste método aplicam-se as idéias de técnicas de natureza estocástica tais como o Monte Carlo e a dinâmica Browniana.

Nas equações de movimento de Newton, existe a conservação da energia mecânica. Quando o sistema de partículas não troca energia com o ambiente, elas descrevem corretamente sua evolução. Entretanto quando o sistema pode trocar energia com o ambiente ou quando existem diferentes graus de liberdade, as equações do movimento devem ser modificadas com o intuito de fazer uma dinâmica mais correta. No caso em que a evolução do sistema é representada por uma distribuição canônica de probabilidade, o que significa que o sistema está em equilíbrio térmico com um reservatório, o movimento das partículas é descrito corretamente pelas **equações de Langevin**.

A equação de Langevin é uma equação diferencial estocástica ⁵ em que dois termos de força são adicionados à equação de Newton (segunda lei), a fim de aproximar os efeitos dos graus de liberdade desprezados: um termo representa uma força de fricção, proporcional à velocidade, e outro uma força aleatória. A fricção remove a energia cinética do sistema, enquanto a força aleatória adiciona energia cinética ao sistema. Para gerar um ensemble canônico, a fricção e a força aleatória têm que obedecer o teorema da flutuação-dissipação.

Em geral um sistema de Langevin surge de um sistema clássico pela remoção de graus de liberdade. Os graus de liberdade que são removidos exercem forças conservadoras e de fricção no sistema resultante. Assume-se que todas as forças restantes adicionam uma força aleatória. Um exemplo típico é uma partícula coloidal em um solvente. Quando somente os graus de liberdade da partícula coloidal são considerados, o sistema pode ser representado pela dinâmica de Langevin. As forças de fricção e aleatórias são causadas pelas colisões das moléculas solventes com a partícula coloidal.

⁵São equações diferenciais que possuem termo de ruído

2.5 Propriedades estruturais e térmicas

2.5.1 Temperatura

As propriedades termodinâmicas básicas de um sistema modelado podem ser calculadas como médias em qualquer ensemble conveniente. Sendo o sistema composto apenas por forças conservativas, a energia total do sistema, soma da energia cinética com a potencial, deverá ser conservada durante toda a simulação. A energia cinética instantânea de uma partícula é dada por:

$$k(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1} m_i v_i(t)^2 \quad (2.29)$$

O **cálculo da temperatura** está diretamente relacionado a energia cinética, como é sabido através do teorema generalizado da equipartição da energia [4], portanto a temperatura instantânea pode ser calculada como:

$$T(t) = \frac{1}{Nk_b} \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2(t)}{d}, \quad (2.30)$$

onde N é o número de partículas, k_b é a constante de Boltzmann e d é o número de graus de liberdades das partículas no sistema.

2.5.2 Função de Distribuição Radial

O objetivo desta seção é apresentar a função de distribuição radial $g(r)$ (também conhecida como função de correlação aos pares). Allen e Tildesley [1] descrevem essa função com sendo flutuações na densidade em torno de uma determinada partícula. Pode-se pensar nessa função, como sendo o número médio de partículas situadas a uma distância r de uma outra, comparando-se com o número de partículas a uma mesma distância considerando-se um gás ideal de mesma densidade.

Pode-se definir essa função como sendo a probabilidade de encontrar uma partícula β em uma camada esférica ⁶ de espessura dr a uma distância r da partícula α , cuja posição é considerada a origem, relativamente à probabilidade esperada em uma distribuição completamente aleatória na mesma densidade. Seguindo essa definição, mudanças na densidade local nas proximidades das moléculas induzem valores de $g(r)$ diferentes de 1, valor para o qual tende a distribuição em valores grandes de r . A idéia é demonstrada na figura abaixo:

⁶No caso de sistemas com 3 graus de liberdade

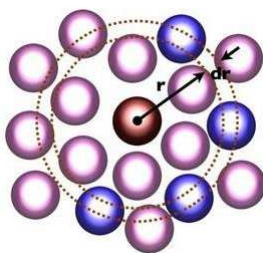


Figura 11: A partícula escurecida no centro é a de referência, e os círculos em torno dela representam as outras partículas. Um anel centrado é desenhado como referência, o qual possui raio r e espessura dr , neste exemplo outras três partículas são posicionadas dentro deste anel e destacadas.

No caso de sistemas homogeneamente separados, somente a separação relativa é significativa, levando o sistema a uma soma sobre pares na seguinte forma:

$$g(r) = \frac{2V}{N_m^2} \left\langle \sum_{i < j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle \quad (2.31)$$

A determinação de $g(r)$ é de fundamental importância em física do estado líquido, e para todas as funções que dependem da separação aos pares, tais como a energia potencial e a pressão, as quais podem ser expressas em termos de integrais envolvendo $g(r)$. Na prática a faixa de valores de r é dividida em intervalos pequenos e dispostas num histograma para determinar o número de partículas que se encontram naquela faixa estreita de distância da partícula considerada como origem.

3 Resultados e Discussões

3.1 Introdução

Existe atualmente um crescente interesse em análises teóricas e experimentais de sistemas mesoscópicos ¹ [43, 44, 42, 40, 39, 60], constituídos por partículas carregadas e confinadas por alguma geometria especial. Uma das razões é a ocorrência de interessantes efeitos ocasionados pela correlação eletrônica. Estes efeitos de correlação mostram-se de forma bastante pronunciada em *sistemas clássicos*, nos quais a energia de interação entre as partículas é forte o suficiente, de modo que a energia cinética tem um efeito desprezível na determinação da estrutura do sistema. Nesse caso observa-se que o valor típico do parâmetro de acoplamento Γ , o qual já foi definido anteriormente, é maior que 100 ($\Gamma > 100$).

Nesse capítulo, apresentam-se os resultados dos dois modelos bidimensionais considerados nesta dissertação. No primeiro analisam-se as propriedades estruturais e dinâmicas de um sistema binário de cargas (Seção 3.2) enquanto que no segundo apresentam-se resultados preliminares apenas das propriedades estruturais de um sistema com interação competitiva (Seção 3.3). Em ambos os casos, existe um potencial de confinamento parabólico na direção y . Na direção x os sistemas são considerados infinitos.

3.2 Sistema Binário de cargas

Nesta seção, pretende-se dar mais uma contribuição ao entendimento do comportamento de sistemas em canais *quasi*-unidimensionais, estendendo-se os resultados apresentados na referência [43], onde foi considerado apenas o caso em que $\alpha = 1$ (α como se verá

¹Sistemas que se encontram entre a escala macroscópica e a microscópica(ou atômica). No caso de sólidos ou líquidos, esta escala corresponderia à poucos nanômetros, sendo equivalente a escala nanoscópica.

posteriormente é a razão entre os dois tipos de cargas presentes no sistema). Conforme mencionado anteriormente, pode-se pensar num canal *quasi*-unidimensional, como sendo um plano no qual atua um potencial de confinamento parabólico externo, o qual limita o movimento das partículas na direção y . Esse tipo de geometria aparece em diversos campos de pesquisa e em alguns importantes sistemas do ponto de vista experimental: elétrons na superfície do hélio líquido, dispositivos microfluídicos, suspensões coloidais e plasmas complexos (*dusty plasmas*), alguns dos quais foram comentados na introdução desta dissertação.

Aqui, estuda-se um sistema *quasi*-unidimensional, composto por um número infinito de partículas carregadas. As partículas são de dois tipos distintos, diferindo apenas no valor da carga de cada uma. Vale salientar que muitos sistemas na natureza e na tecnologia apresentam misturas de diferentes tipos de partículas. A “competição” existente entre as partículas distintas leva o sistema a apresentar fenômenos diferentes dos observados em modelos com apenas um componente. A interação entre elas é descrita por um potencial Coulombiano “blindado” (Yukawa). O sistema binário aqui proposto, consiste de uma mesma quantidade de partículas de cada tipo.

Fisicamente, este tipo de interação é naturalmente encontrada em suspensões coloidais ou em plasmas complexos, como já discutidos anteriormente. O potencial de confinamento parabólico é equivalente a uma carga positiva ao fundo que neutraliza o sistema ou é resultante de campos eletromagnéticos que confinam as partículas. A combinação da interação entre as partículas e o potencial de confinamento externo conduz o sistema a um rico diagrama de fases em função da razão entre as cargas e da densidade.

Esta seção é organizada do seguinte modo. Primeiramente, apresenta-se o modelo usado, em seguida o diagrama de fases do sistema na temperatura zero assim como as propriedades das transições estruturais. Esses passos são o ponto inicial para a discussão sobre os modos normais do sistema.

3.2.1 Modelo do Sistema

A energia do sistema é descrita pela seguinte expressão, onde considera-se o sistema em temperatura zero, ou seja, a contribuição da energia cinética será pequena comparada à contribuição do termo de interação entre as partículas:

$$H = V_i + V_c, \quad (3.1)$$

onde V_i é o potencial de interação entre as partículas e V_c o potencial de confinamento, os quais são dados por:

$$V_i = \frac{q_f q_v}{\varepsilon} \sum_{i=1} \sum_{j=1} \frac{\exp(-|\vec{r}_i - \vec{r}_j|/\lambda)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{q_f^2}{\varepsilon} \sum_{i>j=1} \frac{\exp(-|\vec{r}_{fi} - \vec{r}_{fj}|/\lambda)}{|\vec{r}_{fi} - \vec{r}_{fj}|} + \frac{q_v^2}{\varepsilon} \sum_{i>j=1} \frac{\exp(-|\vec{r}_{vi} - \vec{r}_{vj}|/\lambda)}{|\vec{r}_{vi} - \vec{r}_{vj}|} \quad (3.2)$$

$$V_c = \sum_i \frac{1}{2} m \omega_o^2 y_i^2, \quad (3.3)$$

além disso, m é a massa de cada uma das partículas, ε a constante dielétrica do meio onde as partículas se encontram, λ o parâmetro de blindagem do potencial, $r_i = |\vec{r}_i|$ é o módulo do vetor posição das partículas e ω_o a intensidade do potencial de confinamento.

Com o intuito de revelar os parâmetros mais importantes do sistema, é conveniente introduzir os parâmetro $\alpha = q_v/q_f$, $H' = H/E_0$, $\kappa = r_0/\lambda$, $\vec{r}'_0 = \vec{r}/r_0$ assim como escrever a energia e as distâncias em termos de $r_0 = \left(\frac{2q^2}{m\varepsilon\omega_o^2}\right)^{1/3}$ e $E_0 = \left(\frac{m\omega_o^2 q^4}{2\varepsilon^2}\right)^{1/3}$. Esse procedimento permite reescrever a Eq. (3.1) na seguinte forma adimensional:

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

Note que a expressão acima é agora função apenas de α , κ e do número de partículas, que posteriormente será relacionada à densidade do sistema, diferenciando-se assim, do sistema com apenas um tipo de carga [43], o qual depende apenas do número total de partículas e de κ . Pode-se definir também uma temperatura adimensional $T' = T/T_0$ com T_0 dado por $T_0 = (m\omega_o^2 q^4 / 2\varepsilon^2)^{1/3} k_B^{-1}$.

As propriedades estáticas que serão apresentadas aqui são obtidas em $T' = 0$. A estrutura do sistema foi obtida tanto analiticamente quanto numericamente. As expressões da energia por partícula (mostradas no Apêndice A), permitiram a determinação das configurações de mínima energia em função da densidade linear e da razão entre as cargas (parâmetro α). Do ponto de vista numérico, essas configurações foram confirmadas

através do método de dinâmica molecular.

3.2.2 Resultados obtidos através de Dinâmica Molecular

3.2.3 Configurações de Equilíbrio

Apresenta-se nessa seção uma discussão abrangendo as diferentes estruturas obtidas para o caso em que as partículas têm cargas diferentes ($\alpha \neq 1$). Em geral, as partículas arranjam-se numa estrutura de cadeias como resultado da competição entre o potencial repulsivo de interação entre as cargas e o potencial de confinamento, que tende a manter todas as partículas próximas de $y = 0$. O número de cadeias, bem como o de partículas em cada uma delas, é determinado pela densidade e pela razão entre as cargas. Como esperado, partículas com carga de maior valor tendem a ocupar as cadeias mais externas, enquanto que as partículas com carga de menor valor permanecem nas proximidades do centro do potencial de confinamento. Isto se dá pois a interação eletrostática é mais intensa entre as cargas de maior valor. Em consequência, essas partículas tendem a se localizar o mais distante possível uma da outra minimizando-se a energia total do sistema. No entanto, esse cenário não é monótono, no sentido em que casos onde ambos os tipos de partículas localizam-se a uma mesma distância de $y = 0$ são também observados.

As configurações obtidas através da simulação computacional nem sempre são as de menor energia, visto que estas foram obtidas por meio de Dinâmica Molecular, onde é bastante comum obter-se estados metaestáveis. Algumas dessas configurações são mostradas na Figura 12, as quais serviram de pista para a obtenção das configurações de menor energia. Um sistema em estado metaestável é caracterizado por tolerar apenas pequenas perturbações, ou seja, se for feita uma pequena modificação o equilíbrio do sistema não será prejudicado, mas se houver uma grande perturbação o sistema perderá a estabilidade, podendo tornar-se estável em outros níveis de energia. Por esse motivo, fez-se necessário calcular analiticamente a energia por partícula para diversas configurações e checar se cada uma delas era mais estável em relação à obtida na simulação.

Um exemplo deste processo é apresentado na (Figura 13), onde têm-se alguns testes efetuados com os diversos arranjos propostos no Apêndice A, para o caso em que $\alpha = 0.1$. Esse tedioso processo foi empregado na análise para os diversos valores de α , com o objetivo de obter a configuração de menor energia. Isso foi necessário para a construção do diagrama de fases que será apresentado nas próximas seções.

Como trata-se de um sistema “infinito”, é conveniente introduzir aqui uma densidade

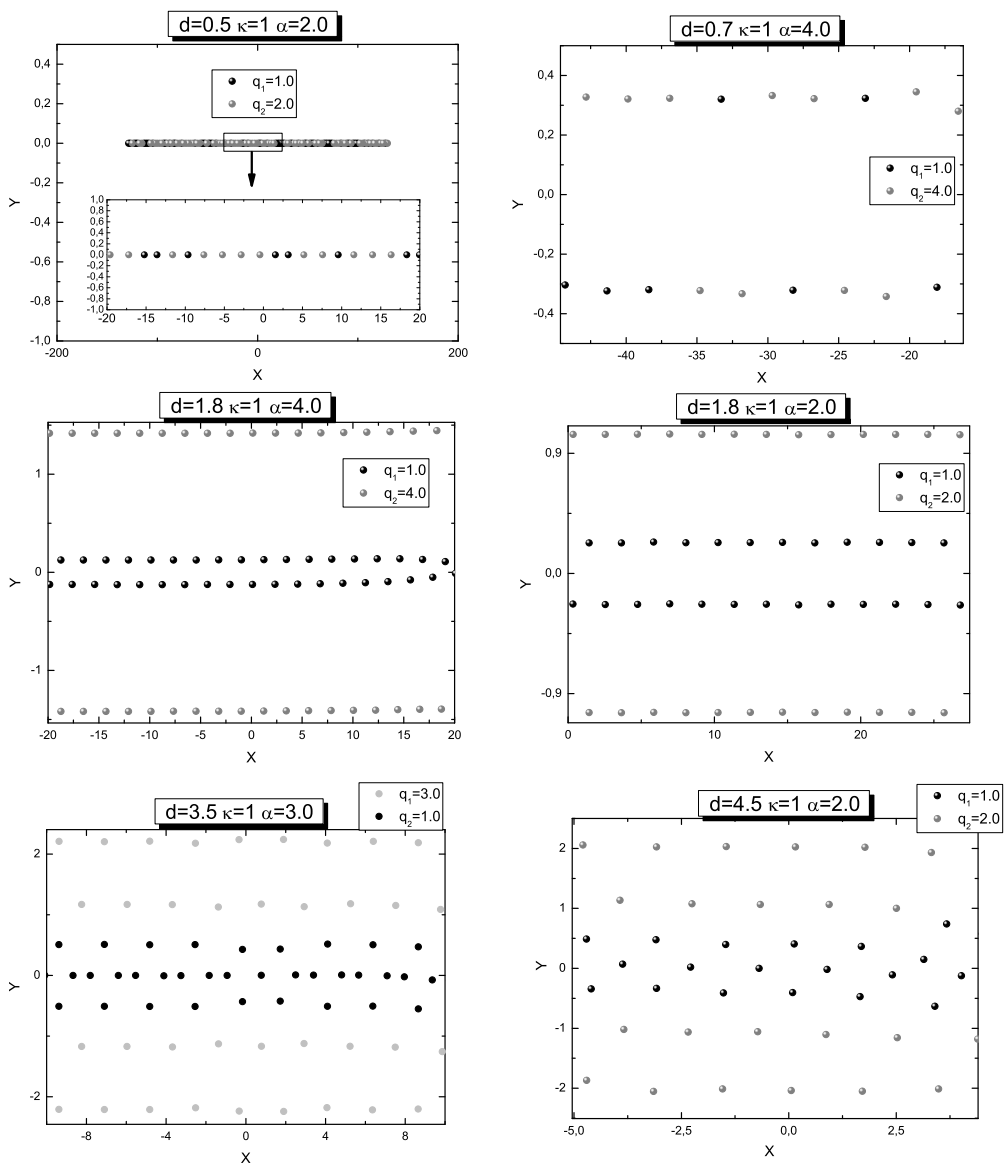


Figura 12: Configurações obtidas através de Dinâmica Molecular, para diversos valores de densidade e α .

linear \tilde{n}_e . Esta é definida como sendo a razão entre o número de partículas (N) na célula unitária do cristal *quasi-unidimensional* e o comprimento da caixa de simulação (L) na direção perpendicular ao confinamento, assim: $\tilde{n}_e = \frac{N}{L}$.

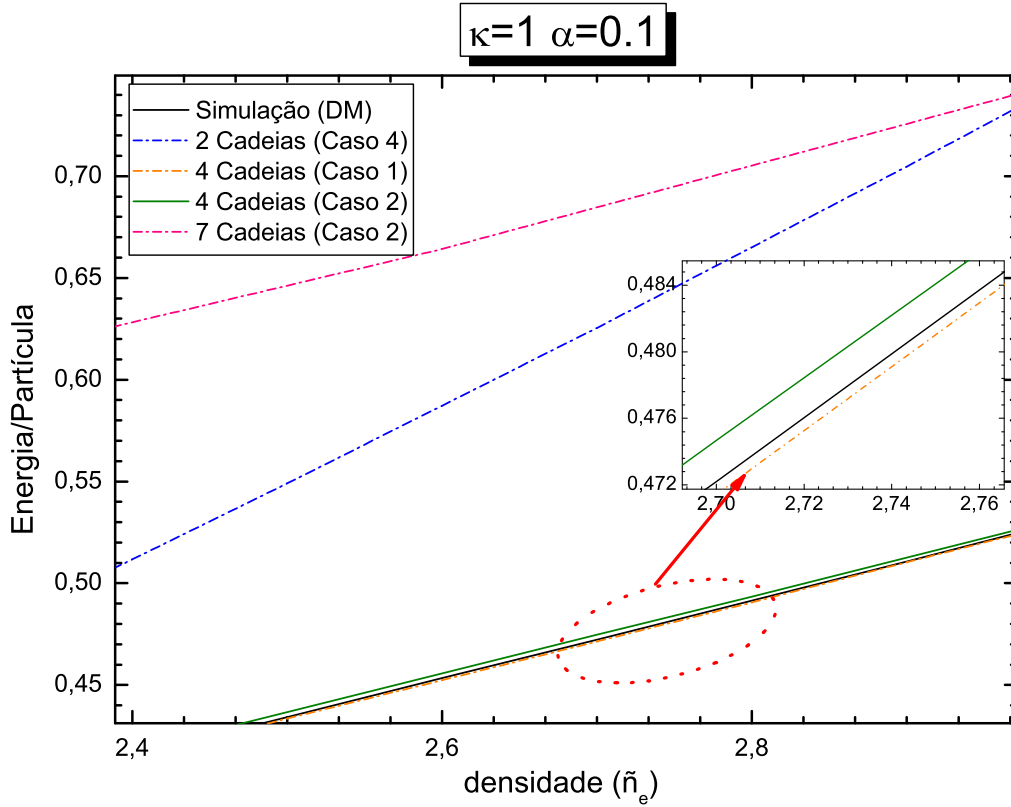


Figura 13: Testes efetuados em $\alpha = 0.1$ com as configurações propostas no Apêndice A.

No caso em que o sistema cristaliza-se em uma única cadeia (ver Apêndice A - Seção A.1), a configuração de mínima energia é caracterizada pelo fato de que partículas distintas encontram-se em posições alternadas e quando as mesmas estão todas sobre o eixo x , onde o potencial de confinamento é nulo. Nesse caso, a densidade linear é $\tilde{n}_e = 2/a^*$, a coordenada x de cada partícula com carga q_f é $x_i = 2ia^*$ e a coordenada x de cada partícula com carga q_v é $x_i' = (2i - 1)a^*$, com $i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \infty$. A energia por partícula nesse caso então é dada pela seguinte expressão:

$$E_1 = (1 + \alpha^2) \frac{\tilde{n}_e}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-2\kappa j/\tilde{n}_e}}{j} + \alpha \frac{\tilde{n}_e}{2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-2\kappa(j-0.5)/\tilde{n}_e}}{(j-0.5)} \quad (3.5)$$

No arranjo de duas cadeias (ver Apêndice A - Seção A.2) as partículas acomodam-se em duas linhas paralelas separadas por uma distância d e deslocadas umas em relação as outras por uma distância $a^*/2$ ao longo do eixo x . No caso desse arranjo, nota-se um fato curioso, é que com o simples aumento da densidade do sistema, percebe-se uma quebra de simetria, de modo que uma separação dos dois tipos de partículas carregadas existentes no sistema ocorre. Frequentemente esta segregação apresenta importantes aplicações práticas, como exemplo, ela pode ser útil na separação de misturas em processos industriais. A energia por partícula neste caso será:

$$E_2 = (1 + \alpha^2) \frac{n}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-2\kappa j/n}}{j} + \alpha \frac{n}{2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-2\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + c^2/n}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c^2}} + \frac{c^2}{n^2} \quad (3.6)$$

Para casos com mais de duas cadeias, uma condição para minimizar a interação maximizando a separação entre as partículas nas diferentes cadeias, é escalonar as partículas umas com relação as outras por distâncias variáveis na direção x .

Calculando-se a energia mínima para cada configuração, tomando-se $\kappa = 1$ e diferentes valores de densidade, obtém-se o gráfico da energia por partícula E em função de n . Nas Figuras 14(a) e 15(a)) mostra-se respectivamente esse gráfico para $\alpha = 0.1$ e $\alpha = 3.0$, onde pode-se perceber que os resultados analíticos estão de acordo com os dados obtidos através da simulação computacional por DM (para os outros valores de α essa afirmação também é válida.). Note que para certos intervalos de densidade mais de uma configuração pode ser considerada estável. Isso é mostrado mais claramente nas Figuras 14(b,c,d) e 15(b,c,d), onde observa-se antes e após os pontos de transições, a possibilidade do sistema acomodar-se em configurações metaestáveis. Vale ressaltar que esse comportamento foi observado para todos os valores de α analisados nesse trabalho.

Calculando-se a energia mínima para diferentes densidades \tilde{n}_e e diferentes valores de α , obtém-se o diagrama de fases na temperatura zero apresentado na Figura 16 (a,b). Uma análise detalhada desse diagrama revela as seguintes características:

- Quando $\alpha < 1$, à medida que a densidade do sistema vai aumentando, em geral observa-se a seguinte seqüência de transições: de uma para duas cadeias, em seguida para quatro cadeias (configuração 1) e depois para quatro cadeias (configuração 2). Um fato extraordinário ocorre quando a razão entre as cargas muda de 0.1 para 0.2, percebe-se que à medida que essa razão vai crescendo, a configuração de três cadeias, antes observada vai sendo gradativamente “substituída” pela configuração

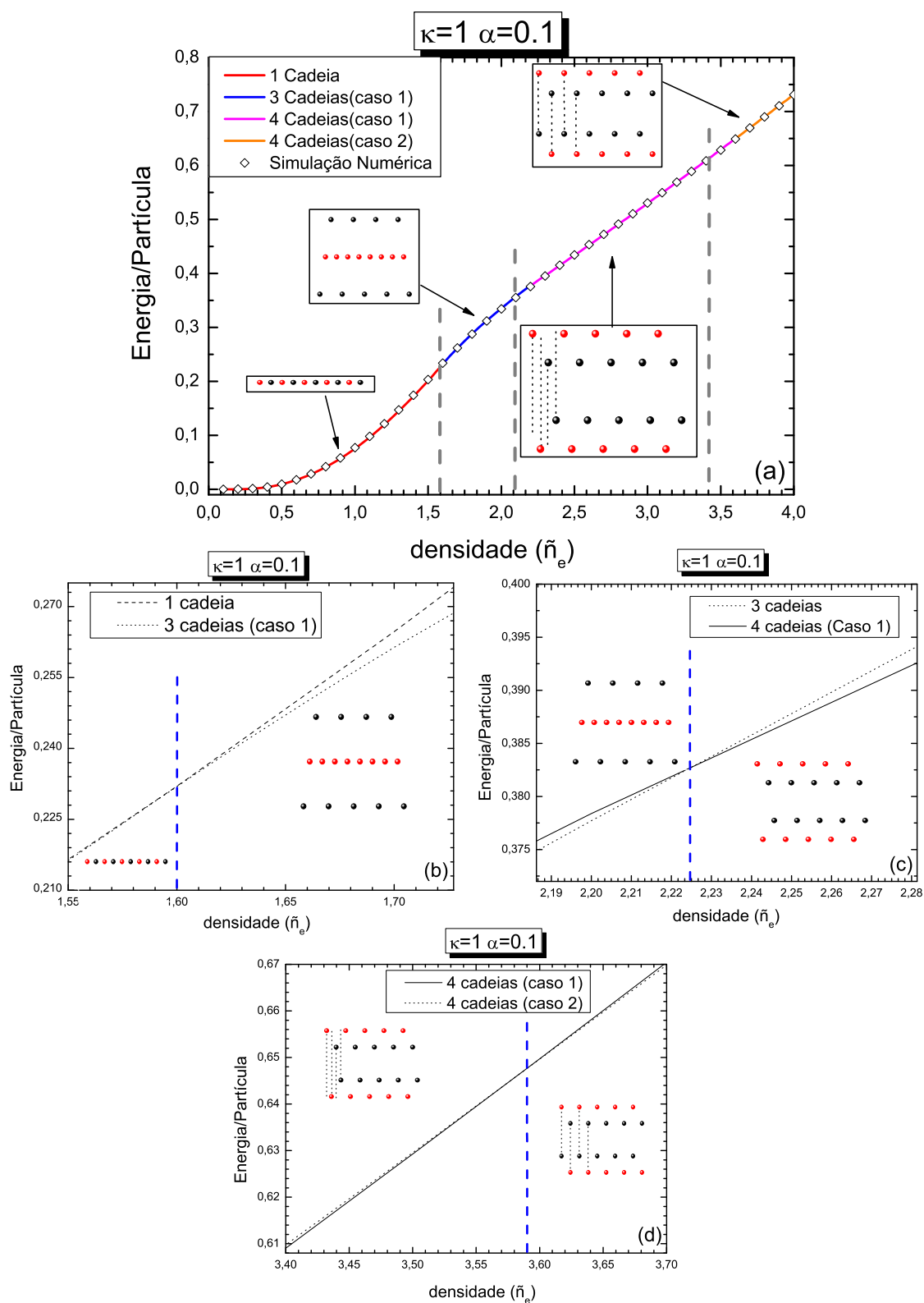


Figura 14: (a) Energia por partícula em função da densidade para $\alpha = 0.1$. (b) Transição de segunda ordem de 1 para 3 cadeias. (c) Transição de primeira ordem de 3 para 4 cadeias. (d) Transição de primeira ordem de 4 cadeias (caso 1) para 4 cadeias (caso 2).

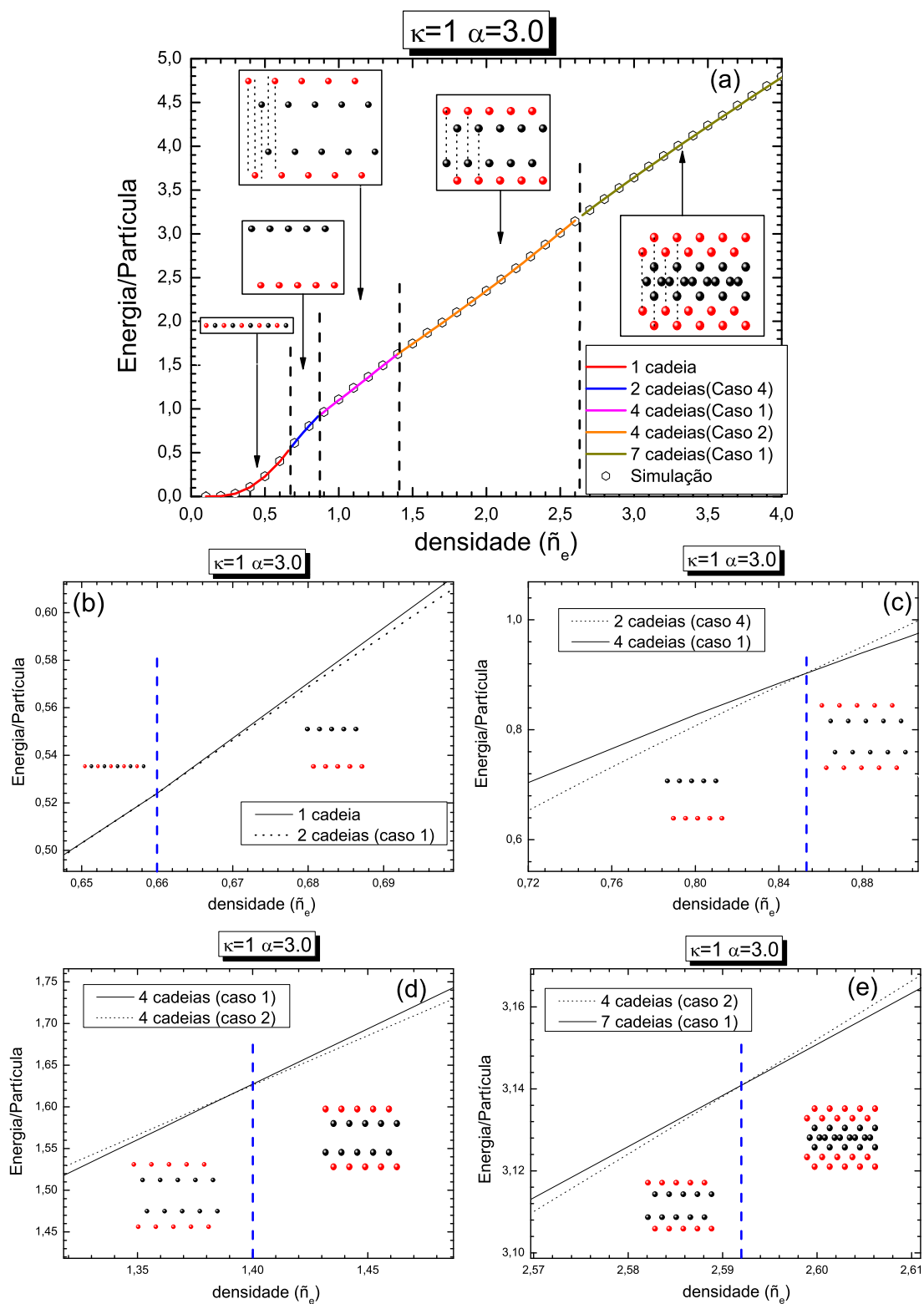


Figura 15: (a) Energia por partícula em função da densidade para $\alpha = 3.0$. (b) Transição de segunda ordem de 1 para 2 cadeias (c) Transição de primeira ordem de 2 para 4 cadeias (d) Transição de primeira ordem de 4 cadeias (caso 1) para 4 cadeias (caso 2). (e) Transição de primeira ordem de 4 cadeias (caso 2) para 7 cadeias (caso 1).

de 2 cadeias até um valor crítico próximo de $\alpha = 0.237$, conforme pode-se verificar na figura 16 (b).

- Quando $\alpha > 1$, observa-se a seguinte seqüência de transições: de uma para duas cadeias, em seguida para quatro cadeias (caso 1), seguida por quatro cadeias (caso 2) e depois para 7 cadeias (caso 1).
- Quando têm-se apenas um tipo de carga, ou seja $\alpha = 1$, um fato surpreendente ocorre entre as configurações de 2 e 3 cadeias. Existe aqui uma região intermediária com uma configuração de 4 cadeias, que apresenta energia menor. Para todas as outras transições o número de cadeias aumenta apenas por uma unidade, ou seja passa de n para $n+1$. [43]. Nesse caso tem-se que as seqüências das transições estruturais seguem uma ordem diferente das apresentadas tanto no caso de $\alpha < 1$ como no caso $\alpha > 1$. Uma explicação para esse fato é que para $\alpha = 1$ as cargas das partículas do sistema apresentam o mesmo valor, e portanto a acomodação do sistema noutras estruturas é possível. Na figura 17, observa-se o diagrama de fase obtido na referência [43], onde variou-se o κ , fixando-se $\alpha = 1$.

A posição lateral relativa para alguns valores de alfa é descrita na Figura 18 como função da densidade \tilde{n}_e . Através da análise dessa figura está claro que no caso de 2 e 3 cadeias a distância entre as cadeias aumenta com o aumento da densidade. Isso também é válido para o caso de 4 cadeias, porém apresenta algumas ressalvas. Na primeira configuração de 4 cadeias a distância entre as cadeias internas é maior do que a distância entre uma cadeia interna e a sua externa mais próxima, no caso da segunda configuração de 4 cadeias o comportamento é o oposto, aqui a distância entre as cadeias internas é menor do que a distância entre uma cadeia interna e a sua externa mais próxima. Para as outras estruturas do sistema, a distância entre as cadeias está sempre crescendo em função da densidade. É evidente também que apenas as transições de segunda ordem são contínuas, apresentando-se uma bifurcação bem clara.

3.2.4 Transições Estruturais

Transições estruturais são intensamente analisadas há alguns anos [7]. O mecanismo que induz tais transições é freqüentemente muito complicado. Nessa seção pretende-se mostrar as transições estruturais existentes em nossos sistemas para os diferentes valores de alfa analisados. Para esse propósito, o cálculo da derivada da energia em relação a densidade foi calculado, este é mostrado nas Figuras 19 e 20, para os casos em que $\alpha = 0.1$

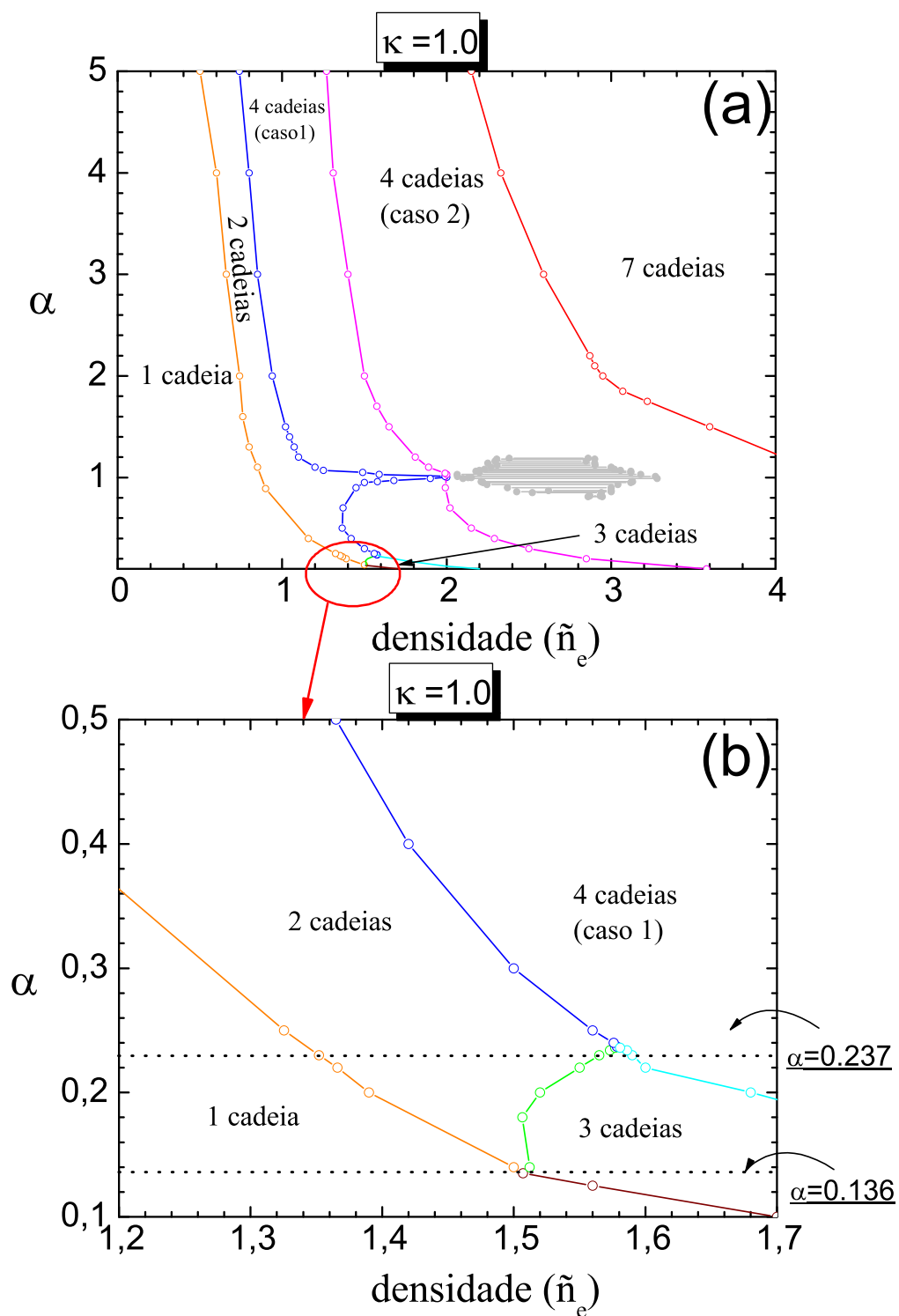


Figura 16: (a) Diagrama estrutural de fases para $T=0$. (b) Para $\alpha < 1$, observa-se uma região em que têm-se a formação de 3 cadeias.

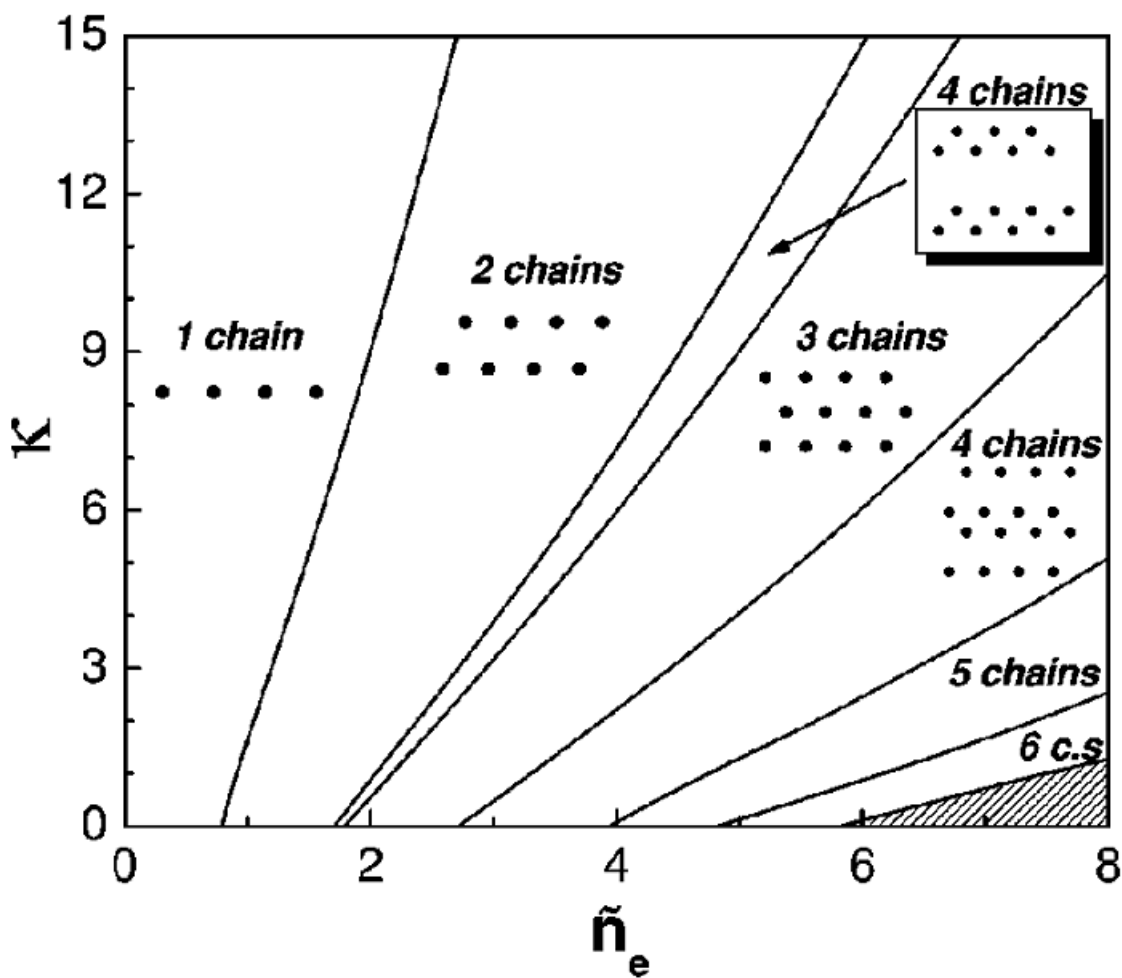


Figura 17: Diagrama estrutural de fases para $T=0$, no caso em que $\kappa = 1.0$. Figura retirada da referência [43].

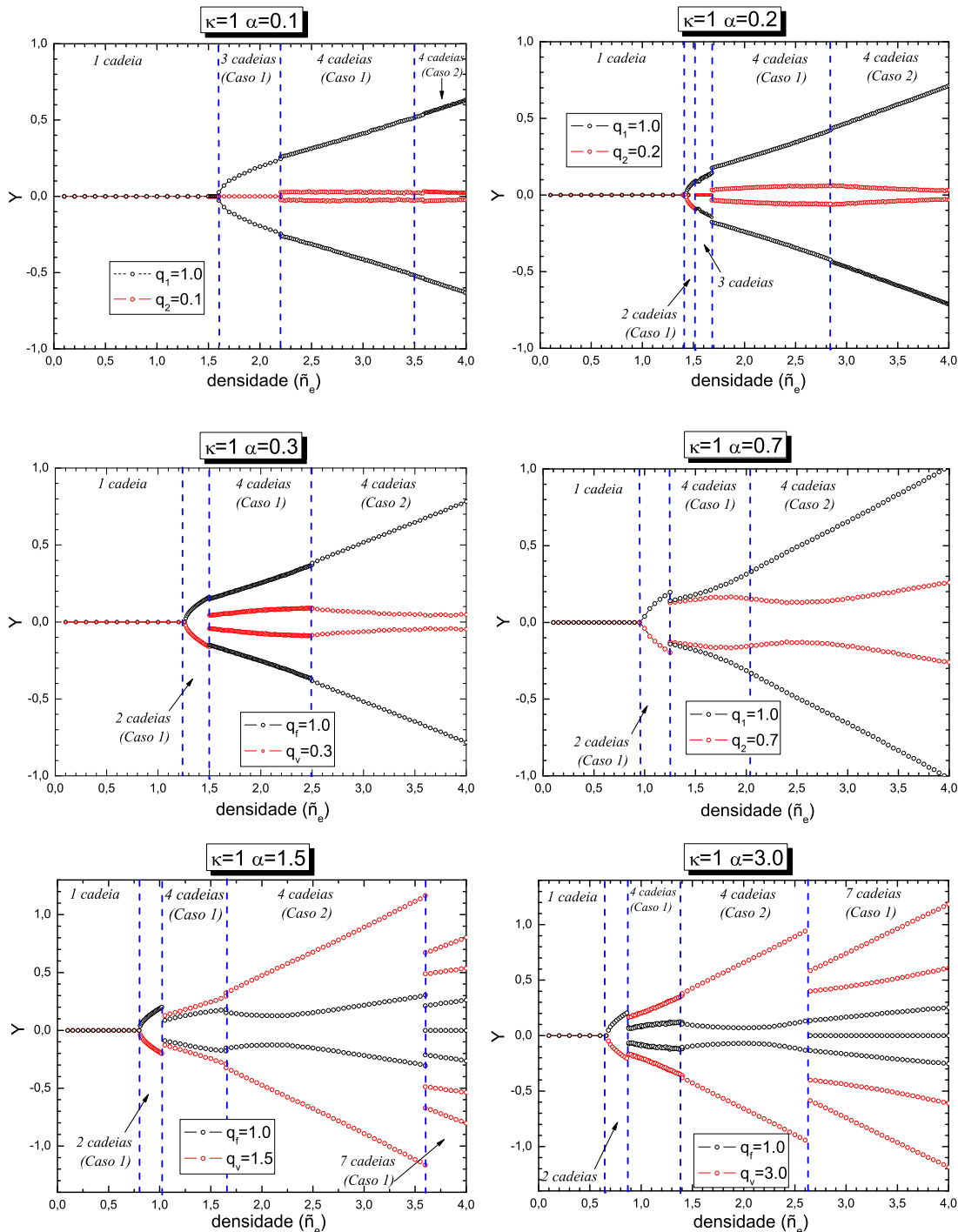


Figura 18: Posição lateral das partículas em função da densidade.

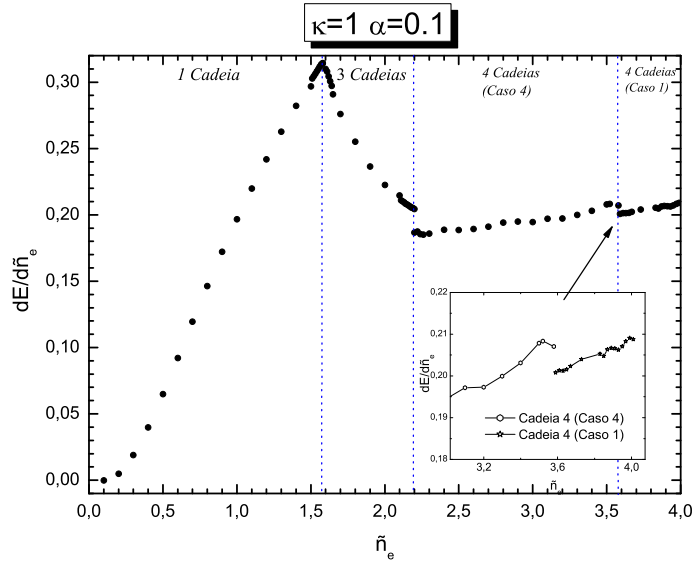


Figura 19: Derivada da energia com relação a densidade para $\kappa=1$. Observe que apenas a transição de 1 para 3 cadeias é contínua (segunda ordem), o restante das transições são descontínuas (primeira ordem).

e $\alpha = 3.0$. Da análise desses gráficos e do diagrama de fases da figura 16, pode-se concluir que:

- As transições de 1 para 2 cadeias são contínuas, no caso de $0.237 < \alpha < 4.0$.
- As transições de 1 para 3 cadeias, observadas quando $\alpha < 0.136$ também são contínuas.
- Todas as outras transições observadas nesse sistema são de primeira ordem, ou seja apresentam descontinuidades, inclusive a transição de 2 para 3 cadeias existentes quando $0.136 < \alpha < 0.237$.

Essas conclusões estão de acordo com os resultados apresentados na figura 18, onde mudanças descontínuas da posição lateral das partículas correspondem a transições de primeira ordem. A transição $1 \rightarrow 2$ é uma alteração estrutural definida aqui como “zig-zag” (veja a Figura 21). A transição $2 \rightarrow 4$ ocorre através de uma transição “zig-zag” de cada uma das duas cadeias anteriormente existentes, acompanhadas de um deslocamento de $a/4$ em x para cada cadeia. Em princípio, todos esses tipos de transições “zig-zag” são possíveis para os casos com três, quatro, cinco e seis cadeias resultando-se em seis, oito, dez e doze estruturas na forma de cadeias, respectivamente [43].

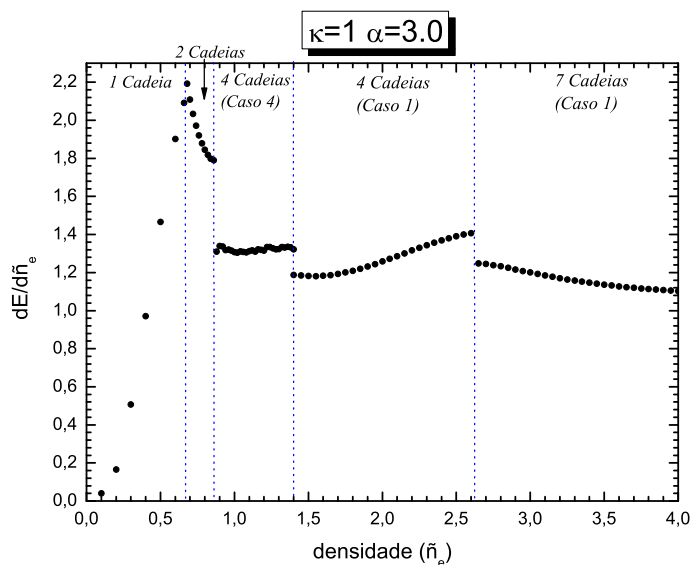


Figura 20: Derivada da energia com relação a densidade para $\kappa=1$. Observe que apenas a transição de 1 para 2 cadeias é contínua (segunda ordem), o restante das transições são descontínuas (primeira ordem).

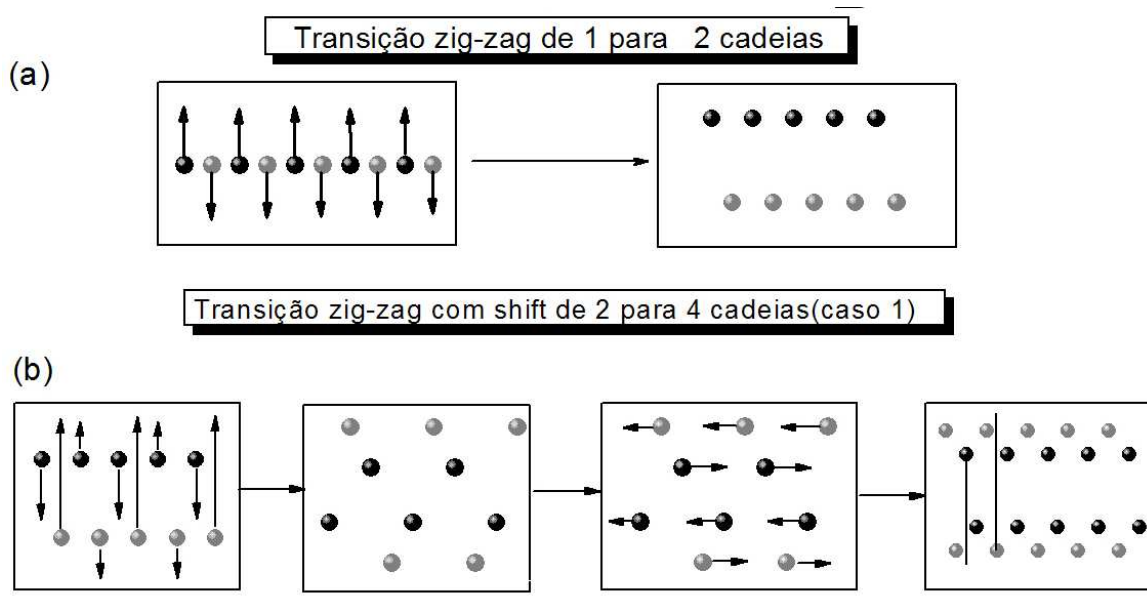


Figura 21: Mecanismos de transições estruturais de 1 para 2 cadeias e de 2 para 4 cadeias. Figura retirada da referência [8].

3.2.5 Cálculo Analítico dos Modos Normais - Aproximação Harmônica

Conhecendo-se a configuração do estado fundamental das partículas do sistema, é possível também estudar suas pequenas oscilações em torno das respectivas posições de equilíbrio, isto é os modos normais. Os modos normais são excitações coletivas resultantes das interações entre as partículas que compõem o sistema. O estudo dessas excitações pode revelar propriedades importantes, além de fornecer informações sobre a estabilidade das estruturas. Os modos normais do sistema estudado neste trabalho foram calculadas através da aproximação harmônica. Como ilustração, os detalhes dos cálculos nos casos de uma cadeia linear com um só tipo de partícula e das estruturas de uma e duas cadeias para um sistema binário são apresentados nas Sub-Seções 3.2.5.1, 3.2.5.2. As curvas de dispersão (ω em função de k^*), onde k^* é o vetor de onda, apresentam ramos que estão associados com oscilações de partículas nas direções paralela e perpendicular à cadeia. No primeiro caso, o modo é chamado longitudinal, enquanto que o segundo e dito transversal. Os modos podem ainda ser classificados como acústicos (com oscilações em fase) e óticos (com oscilações fora de fase). Observa-se que o número de modos acústicos e óticos são iguais.

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

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

Considera-se uma cadeia linear de partículas idênticas, igualmente espaçadas (Figura 22), interagindo entre si através de um potencial $V(\vec{R}_i - \vec{R}_j)$ além de estarem confinadas por um potencial parabólico na direção perpendicular à cadeia.

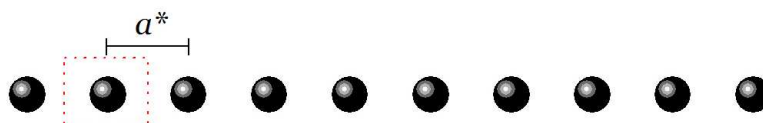


Figura 22: Arranjo linear para apenas 1 tipo de partícula.

Inicialmente, considera-se que as partículas podem mover-se apenas ao longo da cadeia. Seja $\vec{R}_{n,0}$ a posição de equilíbrio da n -ésima partícula. Ao oscilar em torno da sua posição de equilíbrio, a partícula passa a ser descrita pela posição:

$$\vec{R}_n = \vec{R}_{n,0} + \delta\vec{R}_n \quad (3.7)$$

onde $\delta\vec{R}_n$ é o vetor deslocamento em relação ao equilíbrio. O sistema unidimensional é descrito pela Hamiltoniana:

$$H = \sum_i \frac{\vec{p}_i \cdot \vec{p}_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\vec{R}_i - \vec{R}_j) \quad (3.8)$$

Expandindo-se a Hamiltoniana até o termo de segunda ordem em relação a separação de equilíbrio $\vec{R}_{i,0} - \vec{R}_{j,0}$, obtém-se:

$$H = \sum_i \frac{\vec{p}_i \cdot \vec{p}_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\vec{R}_{i,0} - \vec{R}_{j,0}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta\vec{R}_i \cdot \overleftrightarrow{A}_{ij} \cdot \delta\vec{R}_j, \quad (3.9)$$

onde

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

e

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

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

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

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = - \frac{\partial H}{\partial R_i} \quad (3.10)$$

$$m \frac{\partial^2 \delta\vec{R}_i(t)}{\partial t^2} = - \sum_j A_{ij} \delta\vec{R}_j(t), \quad (3.11)$$

onde p_i é o momento linear da i -ésima partícula. Com o objetivo de evitar confusão do sub-índice i com $i = \sqrt{-1}$, **troca-se a partir daqui i por n** . Assumindo uma solução oscilatória: $\delta\vec{R}_n(t) = e^{-i\omega t} \delta\vec{R}_n$, onde $\delta\vec{R}_n = \vec{q}_k e^{ik^*na}$ ($\vec{q}_k = q_{k,x}\hat{x} + q_{k,y}\hat{y}$) e substituindo na equação (3.11), tem-se:

$$\boxed{m\omega^2 = \sum_j A_{nj} e^{ik^*(j-n)a^*}} \quad (3.12)$$

onde $\frac{-\pi}{a^*} \leq k^* \leq \frac{\pi}{a^*}$ pertence a primeira zona de Brillouin.

Observe os seguintes casos:

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

$$\begin{aligned} m\omega^2 &= \sum_j A_{nj} \\ m\omega^2 &= A_{nn} + \sum_{j \neq n} A_{nj} \\ m\omega^2 &= \sum_{j \neq n} \frac{\partial^2 V(\vec{R}_n - \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_n^2} + \underbrace{\sum_{j \neq n} \frac{\partial^2 V(\vec{R}_n - \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_n \vec{R}_j}}_{= -\frac{\partial^2 V(\vec{R}_n - \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_n^2}} \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$\boxed{\omega = 0}$$

pois $A_{nn} = -A_{nj}$.

- Se $k^* \neq 0$, têm-se:

$$\begin{aligned} m\omega^2 &= \sum_j A_{nj} e^{ik^*(j-n)a^*} \\ m\omega^2 &= \sum_j A_{nj} [\cos(k^*(j-n)a^*) + i \operatorname{sen}(k^*(j-n)a^*)] \end{aligned} \quad (3.14)$$

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

$$\begin{aligned} m\omega^2 &= A_{nn} + \sum_{j \neq n} A_{nj} [\cos(k^*(j-n)a^*)] \\ \boxed{\omega^2 = \frac{1}{m} \sum_{j \neq n} \frac{\partial^2 V(\vec{R}_n - \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_n^2} [1 - \cos(k^*(j-n)a^*)]} \end{aligned} \quad (3.15)$$

A relação de dispersão dada em 3.15 apresenta a forma mostrada na figura abaixo:

Incluindo a característica **quasi-unidimensional** no sistema, ou seja, permitindo

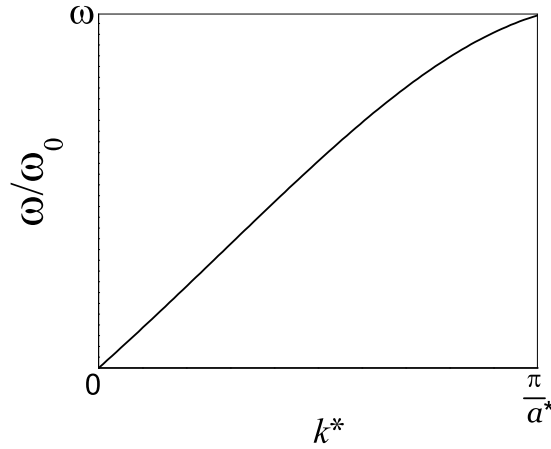


Figura 23: Relação de dispersão.

que as partículas também oscilem na direção perpendicular à cadeia, tem-se:

$$H = \sum_n \frac{\vec{p}_n \cdot \vec{p}_n}{2m} + \frac{1}{2} \sum_n m\omega_0 y_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{n \neq j} V(\vec{R}_n - \vec{R}_j) \quad (3.16)$$

O movimento na direção perpendicular é limitado, devido a presença do potencial de confinamento parabólico, considerando um pequeno deslocamento em torno das posições de equilíbrio ($y_n = y_{n,0} + \delta y_n$) e expandindo a expressão acima até segunda ordem, tem-se:

$$H = \sum_n \frac{\vec{p}_n \cdot \vec{p}_n}{2m} + \frac{1}{2} \sum_n m\omega_0 y_{n,0}^2 + \frac{1}{2} \sum_n m\omega_0 \delta y_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{n \neq j} V(\vec{R}_{n,0} - \vec{R}_{j,0}) + \frac{1}{2} \sum_{n,j} \delta \vec{R}_n \cdot \overleftrightarrow{A}_{n,j} \cdot \delta \vec{R}_j \quad (3.17)$$

onde

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

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

$$\overleftrightarrow{A}_{n,j} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial x_n \partial x_j} & \frac{\partial^2 V}{\partial x_n \partial y_j} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial y_n \partial x_j} & \frac{\partial^2 V}{\partial y_n \partial y_j} \end{bmatrix}, n \neq j$$

ou ainda numa notação mais compacta:

$$\overleftarrow{A}_{n,j} = \begin{bmatrix} a_{nj}^{xx} & a_{nj}^{xy} \\ a_{nj}^{yx} & a_{nj}^{yy} \end{bmatrix}$$

onde

$$\begin{aligned} a_{nj}^{xx} &= \frac{\partial^2 V}{\partial x_n \partial x_j} \\ a_{nn}^{xx} &= \sum_{n \neq j} \frac{\partial^2 V}{\partial x_n^2} \end{aligned} \quad (3.18)$$

O último termo da equação (3.17) é da forma:

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

$$\delta \vec{R}_n \cdot \overleftarrow{A}_{n,j} \cdot \delta \vec{R}_j = a_{nj}^{xx} \delta x_n \delta x_j + a_{nj}^{xy} \delta x_n \delta y_j + a_{nj}^{yx} \delta y_n \delta x_j + a_{nj}^{yy} \delta y_n \delta y_j \quad (3.19)$$

As equações de movimento da n-ésima partícula são dadas por:

$$\begin{aligned} m \frac{\partial^2(\delta x_n)}{\partial t^2} &= - \frac{\partial H}{\partial(\delta x_n)} \\ m \frac{\partial^2(\delta y_n)}{\partial t^2} &= - \frac{\partial H}{\partial(\delta y_n)} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Considerando as equações 3.17 e 3.19, as equações de movimento tornam-se:

$$\begin{aligned} m \frac{\partial^2(\delta x_n)}{\partial t^2} &= - \sum_j (a_{nj}^{xx} \delta x_j + a_{nj}^{xy} \delta y_j) \\ m \frac{\partial^2(\delta y_n)}{\partial t^2} &= -m\omega^2 \delta y_n - \sum_j (a_{nj}^{yy} \delta y_j + a_{nj}^{yx} \delta x_j) \end{aligned} \quad (3.21)$$

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

$$\begin{aligned}
m\omega^2 q_{k,x} &= \sum_j (a_{nj}^{xx} q_{k,x} + a_{nj}^{xy} q_{k,y}) e^{i\kappa(j-n)a^*} \\
m(\omega^2 - \omega_0^2) q_{k,y} &= \sum_j (a_{nj}^{yy} q_{k,y} + a_{nj}^{yx} q_{k,x}) e^{i\kappa(j-n)a^*}
\end{aligned} \tag{3.22}$$

que podem ser representadas na forma matricial:

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

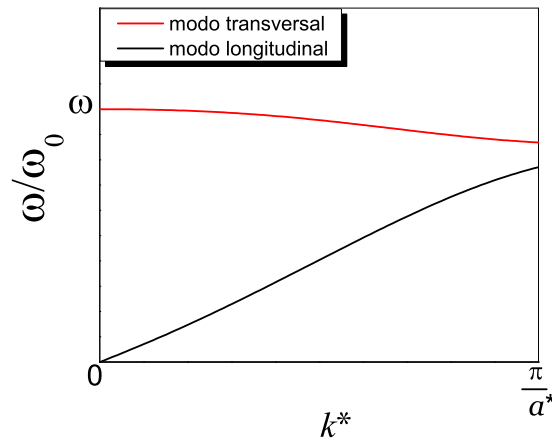


Figura 24: Ramo óptico e ramo acústico da relação de dispersão.

Reescrevendo a Hamiltoniana na forma adimensional obtém-se:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \sum_n m\omega_0^2 y_n^2 &\implies \sum_n y_n'^2 \\
\frac{1}{2} m\omega_0^2 &= 1 \\
\boxed{m\omega_0^2 = 2}
\end{aligned} \tag{3.23}$$

Portanto, ao resolver o determinante considerando a expressão 3.23, obtém-se o se-

guinte resultado para as frequências dos modos normais:

$$\left(\frac{\omega_{\pm}}{\omega_0} \right)^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1}{2} (A_n^{yy} + A_n^{xx}) \pm \sqrt{\left[1 + \frac{1}{2} (A_n^{yy} - A_n^{xx}) \right]^2 + A_n^{yx} A_n^{xy}} \right] \quad (3.24)$$

onde a representação gráfica da expressão acima é dada na Figura 24, a qual representa as expressões dos ramos óptico e acústico da relação de dispersão.

3.2.5.2 Sistema Binário - Configuração de uma Cadeia

No sistema binário, quando as densidades de partículas com carga q_f e q_v são iguais, a configuração de mínima energia do arranjo de uma cadeia é caracterizada por partículas com cargas distintas localizadas em posições alternadas e igualmente espaçadas (Figura 25). Seguindo o mesmo procedimento da seção anterior, mas considerando que as partículas tem liberdade de se mover nas direções x e y , calcula-se agora as relações de dispersão desse sistema binário, no caso em que as densidades de ambos os tipos de partículas são iguais. Na aproximação harmônica, expande-se a Hamiltoniana do sistema numa série de Taylor até a segunda ordem, a qual fica representada por:

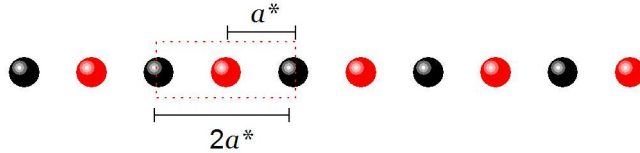


Figura 25: Configuração de 1 cadeia. Observe que as partículas com cargas distintas se arrajam de forma alternada.

$$H = \sum_n \frac{\vec{p}_n \cdot \vec{p}_n}{2m} + \sum_n \frac{1}{2} m \omega_0^2 y_{n,0}^2 + \frac{1}{2} \sum_{n \neq j} (\vec{R}_{n,0} - \vec{R}_{j,0}) + \frac{1}{2} \sum_n m \omega_0 \delta y_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{n,j} \delta \vec{R}_n \cdot \overleftarrow{A}_{nj} \cdot \delta \vec{R}_j, \quad (3.25)$$

onde:

$$\delta \vec{R}_n \cdot \overleftarrow{A}_{nj} \cdot \delta \vec{R}_j = a_{nj}^{x,x} \delta x_n \delta x_j + a_{nj}^{x,y} \delta x_n \delta y_j + a_{nj}^{y,x} \delta y_n \delta x_j + a_{nj}^{y,y} \delta y_n \delta y_j \quad (3.26)$$

As somas no último termo da equação (3.25) são sobre todas as partículas. No entanto é conveniente separar essas somas da seguinte maneira:

$$\frac{1}{2} \sum_{n,j} \delta \vec{R}_n \cdot \overleftarrow{A}_{nj} \cdot \delta \vec{R}_j = \frac{1}{2} \sum_{n,j}^{q_f, q_f} \delta \vec{R}_n \cdot \overleftarrow{A}_{nj} \cdot \delta \vec{R}_j + \frac{1}{2} \sum_{n,j}^{q_v, q_v} \delta \vec{R}_n \cdot \overleftarrow{A}_{nj} \cdot \delta \vec{R}_j + \frac{1}{2} \sum_{n,j}^{q_f, q_v} \delta \vec{R}_n \cdot \overleftarrow{A}_{nj} \cdot \delta \vec{R}_j \quad (3.27)$$

onde o primeiro somatório, no lado esquerdo do sinal de igualdade, é sobre todas as partículas, o segundo é somente sobre as partículas com carga q_f , o terceiro é somente sobre as partículas com carga q_v e o quarto é sobre as partículas com carga q_v e q_f . As equações de movimento da n -ésima partícula são dadas por:

$$\begin{aligned} m \frac{\partial^2(\delta x_n)}{\partial t^2} &= - \frac{\partial H}{\partial(\delta x_n)} \\ m \frac{\partial^2(\delta y_n)}{\partial t^2} &= - \frac{\partial H}{\partial(\delta y_n)} \end{aligned} \quad (3.28)$$

Tomando-se inicialmente as coordenadas da partícula com carga q_f , assumindo novamente a solução oscilatória do tipo $\delta \vec{R}_n(t) = e^{-i\omega t} \delta \vec{R}_n$ e usando-se as equações 3.25 e 3.27 obtém-se:

$$\begin{aligned} m \frac{\partial^2(\delta x_n)}{\partial t^2} &= - \frac{1}{2} \sum_j^{q_f, q_f} (a_{nj}^{xx} \delta x_j + a_{nj}^{xy} \delta y_j) - \frac{1}{2} \sum_m^{q_f, q_v} (a_{nm}^{xx} \delta x_m + a_{nm}^{xy} \delta y_m) \\ m \frac{\partial^2(\delta y_n)}{\partial t^2} &= -m\omega_0^2 \delta y_n - \frac{1}{2} \sum_j^{q_f, q_f} (a_{nj}^{yy} \delta y_j + a_{nj}^{yx} \delta x_j) - \frac{1}{2} \sum_m^{q_f, q_v} (a_{nm}^{yy} \delta y_m + a_{nm}^{yx} \delta x_m) \end{aligned} \quad (3.29)$$

onde tanto o somatório em j quanto o somatório em m é sobre todas as partículas q_f . Na aproximação harmônica assume-se que os deslocamentos dessas partículas, em torno de suas posições de equilíbrio, são pequenos. Isto significa que no equilíbrio, as partículas oscilam em torno dessas posições em um movimento harmônico, de modo que uma solução oscilatória do tipo $\delta \vec{R}_n(t) = \delta \vec{R}_n e^{-i\omega t}$, onde $\delta \vec{R}_n = \vec{q}_k e^{2ik^* na^*}$ pode ser assumida. Dessa forma, as equações (3.29), tornam-se:

$$\begin{aligned} 2m\omega^2 \delta x_n &= \sum_j^{q_f, q_f} (a_{nj}^{xx} \delta x_j + a_{nj}^{xy} \delta y_j) + \sum_m^{q_f, q_v} (a_{nm}^{xx} \delta x_m + a_{nm}^{xy} \delta y_m) \\ 2m(\omega^2 - \omega_0^2) \delta y_n &= \sum_j^{q_f, q_f} (a_{nj}^{yy} \delta y_j + a_{nj}^{yx} \delta x_j) + \sum_m^{q_f, q_v} (a_{nm}^{yy} \delta y_m + a_{nm}^{yx} \delta x_m) \end{aligned} \quad (3.30)$$

Assumi-se também que $\delta \vec{R}_m(t) = \delta \vec{R}_m e^{-i\omega t}$, onde $\delta \vec{R}_m = \vec{q}'_k e^{2ik^* na^*}$. Os vetores ($\vec{q}_k =$

$q_{k,x}\hat{x} + q_{k,y}\hat{y}$) e $(\vec{q}'_k = q_{k,x'}\hat{x} + q_{k,y'}\hat{y})$ representam, respectivamente, as amplitudes e direção do movimento das partículas com cargas q_f e q_v devem, em princípio, ter magnitudes distintas, visto que representam amplitudes dos movimentos de partículas diferentes. Desse modo o movimento das partículas, distantes entre si por um múltiplo do comprimento da célula unitária ($2na$), deve divergir apenas por uma fase.

Assim as equações acima tornam-se:

$$\begin{aligned}
2m\omega^2 q_{k,x} &= \sum_j^{q_f, q_f} (a_{nj}^{xx} q_{k,x} + a_{nj}^{xy} q_{k,y}) e^{2i\kappa(j-n)a^*} + \sum_m^2 (a_{nm}^{xx} q_{k,x'} + a_{nm}^{xy} q_{k,y'}) e^{2i\kappa(m-n)a^*} \\
2m(\omega^2 - \omega_0^{q_f, q_v}) q_{k,y} &= \sum_j^1 (a_{nj}^{yy} q_{k,x} + a_{nj}^{yx} q_{k,y}) e^{2i\kappa(j-n)a^*} + \sum_m^2 (a_{nm}^{yy} q_{k,x'} + a_{nm}^{yx} q_{k,y'}) \times e^{2i\kappa(j-n)a^*}
\end{aligned} \tag{3.31}$$

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

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

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

Do mesmo modo que já foi feito nas seções anteriores, ao reescrever o Hamiltoniano na forma adimensional percebe-se que:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \sum_i m\omega_0^2 y_i^2 &\implies \sum_i y_i'^2 \\
\frac{1}{2} m\omega_0^2 &= 1 \\
m\omega_0^2 &= 2
\end{aligned} \tag{3.32}$$

Portanto, ao resolver o determinante acima, obtém-se o seguinte resultado:

$$\omega_1^2 = \left\{ \frac{1}{2} \left[(A_{j,1,1}^{xx} + A_{j,1,2}^{xx}) + \sqrt{(A_{j,1,1}^{xx} + A_{j,1,2}^{xx})^2 - 4[A_{j,1,1}^{xx}A_{j,2,2}^{xx} - (A_{j,1,2}^{xx})^2]} \right] \right\} \quad (3.33)$$

$$\omega_2^2 = \left\{ \frac{1}{2} \left[(A_{j,1,1}^{xx} + A_{j,1,2}^{xx}) - \sqrt{(A_{j,1,1}^{xx} + A_{j,1,2}^{xx})^2 - 4[A_{j,1,1}^{xx}A_{j,2,2}^{xx} - (A_{j,1,2}^{xx})^2]} \right] \right\} \quad (3.34)$$

$$\omega_3^2 = \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[(A_{j,2,2}^{yy} + A_{j,1,2}^{yy}) + \sqrt{(A_{j,2,2}^{yy} + A_{j,1,2}^{yy})^2 - 4[A_{j,1,1}^{yy}A_{j,2,2}^{yy} - (A_{j,1,2}^{yy})^2]} \right] \right\} \quad (3.35)$$

$$\omega_4^2 = \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[(A_{j,2,2}^{yy} + A_{j,1,2}^{yy}) - \sqrt{(A_{j,2,2}^{yy} + A_{j,1,2}^{yy})^2 - 4[A_{j,1,1}^{yy}A_{j,2,2}^{yy} - (A_{j,1,2}^{yy})^2]} \right] \right\} \quad (3.36)$$

que representam as expressões das frequências dos modos normais do sistema binário para a configuração de uma cadeia.

Considerando o potencial de interação para uma configuração de uma cadeia como sendo dado por: $V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$, onde:

$$V_1 = \frac{q_f^2}{\varepsilon} \sum_n \sum_{n>j} \frac{e^{-\kappa r_{jn}}}{r_{jn}} \quad (\text{Potencial de interação entre as partículas com carga } q_f)$$

$$V_2 = \frac{q_v^2}{\varepsilon} \sum_n \sum_{n>j} \frac{e^{-\kappa r_{jn}}}{r_{jn}} \quad (\text{Potencial de interação entre as partículas com carga } q_v)$$

$$V_3 = \frac{q_f \cdot q_v}{\varepsilon} \sum_n \sum_m \frac{e^{-\kappa r_{nm}}}{r_{nm}} \quad (\text{Potencial de interação entre as partículas com carga } q_f \text{ e } q_v)$$

$$V_4 = \frac{1}{2} m \omega_0^2 \sum_{n=1}^{\infty} y_n^2 \quad (\text{Potencial de confinamento parabólico sobre todas as partículas})$$

Tomando-se como exemplo, as interações sobre as partículas de carga q_f , considera-se $\vec{R}_j = (0, 0)$ a posição de origem da partícula de referência, e usa-se a seguinte notação:

$$\text{Para a interação com partículas de carga } q_f: \quad |\vec{R}_j - R_n| = |2ja^*|$$

$$\text{Para a interação com partículas de carga } q_v: \quad |\vec{R}_j - R_m| = |2(j-1)a^*|$$

A distância entre as partículas, densidade, vetor de onda e razão entre as cargas, são dados respectivamente em unidades adimensionais por: $a^* = \frac{a}{r_0}$, $\tilde{n}_e = \frac{2r_0}{a} = \frac{2}{a^*}$, $k^* = \frac{ka}{\pi}$, $\alpha = \frac{q_v}{q_f}$. (Lembre-se que em nosso caso q_f é sempre igual a 1.).

OBS: As interações sobre as partículas de carga q_v seguem a mesma notação acima.

Calculando-se cada um dos termos da matriz dinâmica obtém-se:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.2.6 Modos Normais do Sistema

Os modos normais deste modelo foram calculadas através da aproximação harmônica, a qual foi apresentada sucintamente na seção anterior. As curvas de dispersão (ω em função de k^*), onde k^* é o vetor de onda, apresentam ramos que estão associados com oscilações de partículas nas direções paralela (modo longitudinal) e perpendicular (transversal) à cadeia. Os modos podem ainda ser classificados como acústicos (com oscilações em fase) e óticos (com oscilações fora de fase).

Note que para sistemas bidimensionais existem 2 modos acústicos e $2r - 2$ modos óticos, onde r é a quantidade de tipos diferentes de partículas na célula unitária [43]. Cada modo é definido por um autovetor e por sua autofreqüência correspondente. Aqui calcula-se o número de modos normais para a estrutura de 1 cadeia, onde percebe-se a existência de 2 partículas de cargas diferentes na célula unitária. Assim formam-se dois modos acústicos e dois óticos.

Um comentário relevante é que o surgimento de dois modos óticos é uma consequência do fato de analisar-se um sistema *quasi-unidimensional*. Nas Figuras 26 e 27 têm-se a relação de dispersão para diversos valores de α e densidades, para a estrutura de uma cadeia. O comprimento de onda está em unidades de $\pi/2a^*$, onde a^* é o comprimento da célula unitária. LO, LA, TO, TA significam, respectivamente, longitudinal ótico, longitudinal acústico, transversal ótico e transversal acústico.

Em relação ao modo transversal ótico (TO), observa-se que este ramo diminui com o aumento da densidade. A explicação para esse fato é mostrada na Figura 28. Observe que para baixas densidades (Figura 28(a)) as partículas estão mais separadas ao longo da cadeias. Como consequência, quando as partículas oscilam fora de fase (modo ótico), a força de repulsão eletrostática sobre cada partícula tem uma resultante na direção perpendicular à cadeia (direção confinada). Essa força será maior à medida que a separação entre as cargas diminui, o que corresponde a aumento da densidade (Figura 28(b)). Sendo assim, uma pequena perturbação na posição vertical das partículas, provoca uma força de repulsão eletrostática na direção transversal à cadeia, que favorece a oscilação na direção vertical à cadeia.

O modo longitudinal ótico sofre o comportamento inverso do modo transversal ótico,

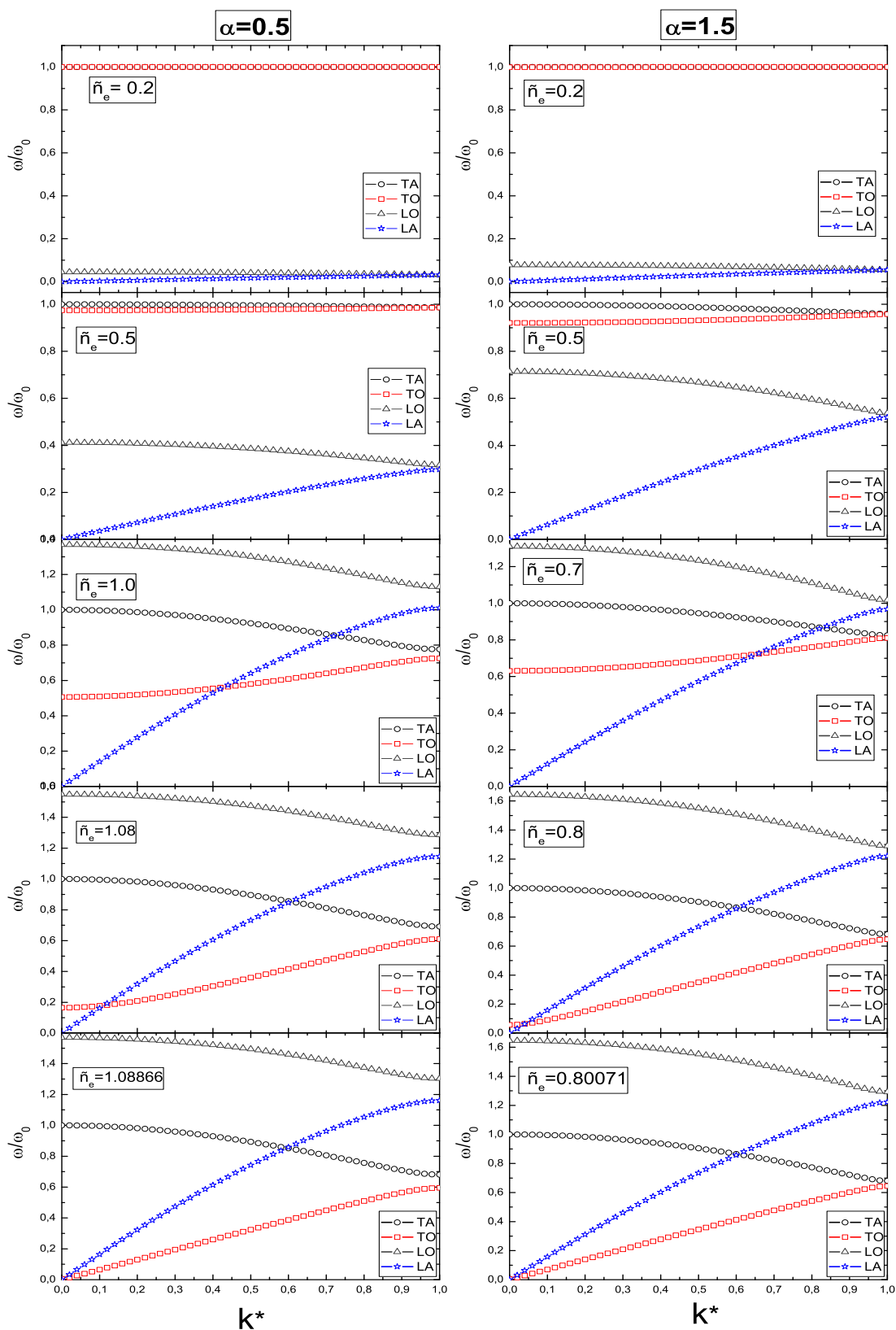


Figura 26: Relação de dispersão para $\alpha = 0.5$ e $\alpha = 1.5$ considerando diversas densidades.

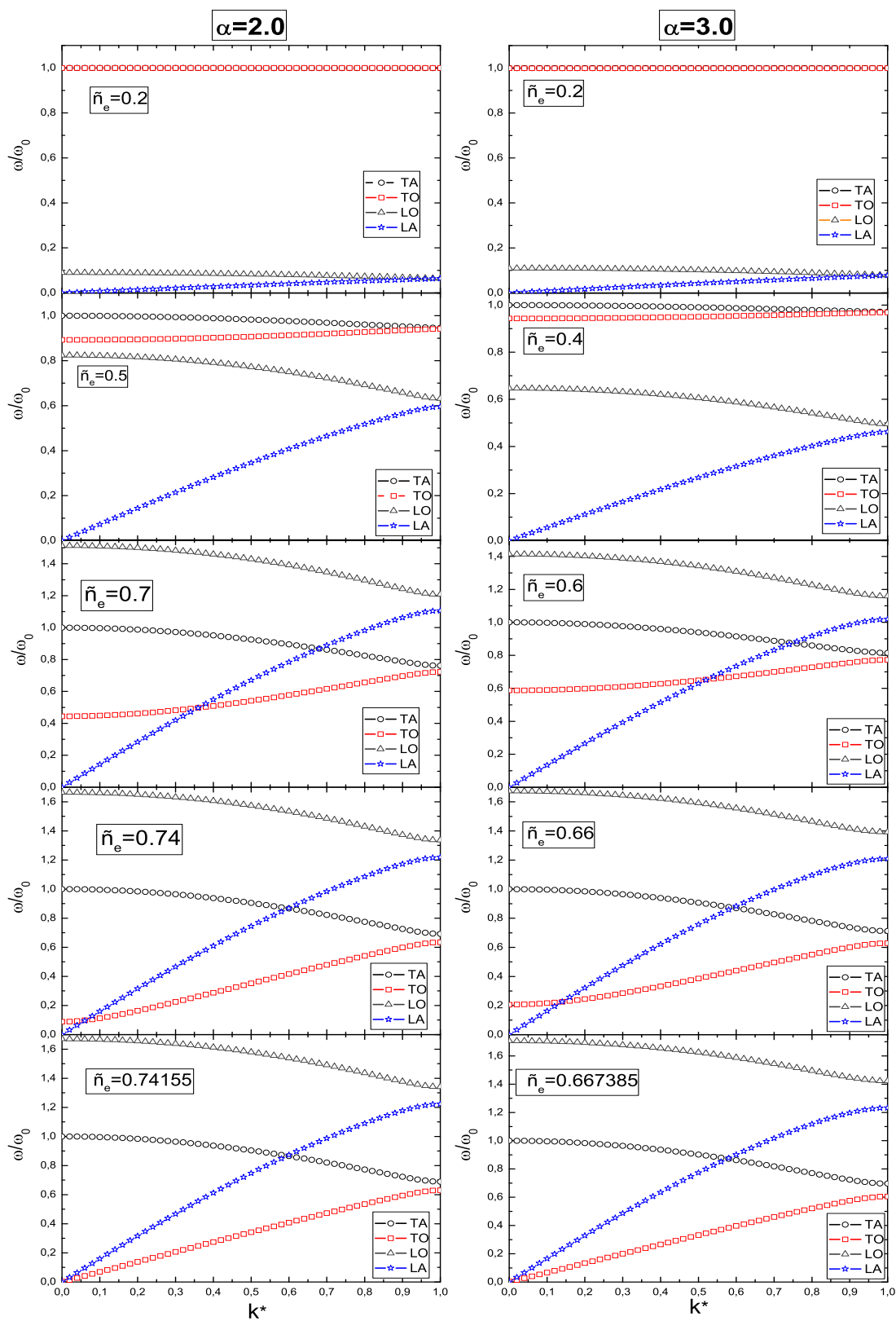


Figura 27: Relação de dispersão para $\alpha = 2.0$ e $\alpha = 3.0$ considerando diversas densidades.

ou seja, sua autofreqüência aumenta com o aumento da densidade. Esse fato apresenta duas explicações, para baixas densidades as partículas sofrem uma pequena repulsão eletrostática com relação a partícula vizinha, ou seja, as partículas oscilam na horizontal sem grandes dificuldades. Quando a densidade aumenta, a força eletrostática torna-se mais intensa e assim as partículas tem mais dificuldade de oscilar na direção não confinada.

Em relação ao modo transversal acústico, observa-se que o mesmo sempre começa em 1 para um vetor de onda k^* nulo, independentemente da densidade ou da razão entre as cargas das partículas do sistema, indicando que este é determinado basicamente pelo confinamento parabólico. Em relação ao modo longitudinal acústico, observa-se que o mesmo sempre começa em 0 para um vetor de onda k^* nulo, independentemente da densidade ou da razão entre as cargas das partículas do sistema.

Um fato interessante observado na análise das Figuras 26 e 27 é que para baixas densidades, o modo transversal ótico é igual ao modo transversal acústico, uma explicação para esse fato é que a distancia entre as partículas é maior do que no caso de altas densidades. Como consequência, os modos de vibração transversais vão depender basicamente do confinamento externo.

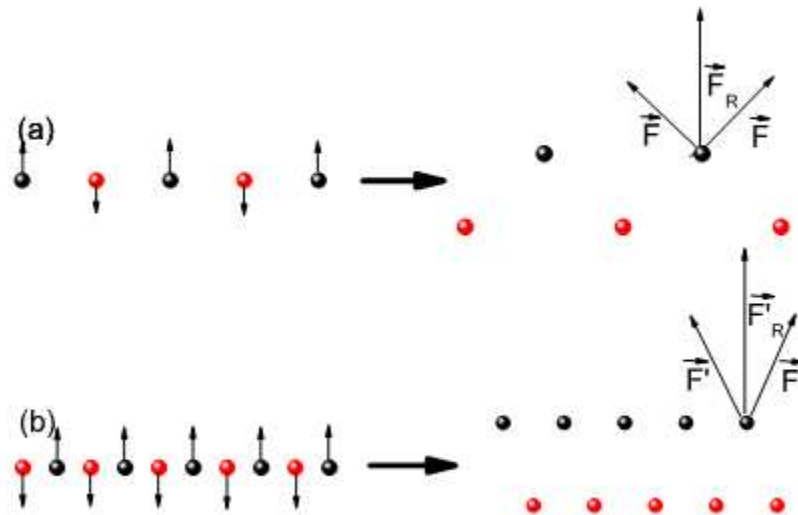


Figura 28: Esquema para densidade n_a^* e n_b^* ($n_a^* < n_b^*$). Observe que a força de repulsão eletrostática resultante em (a) é menor que em (b).

3.3 Sistema quasi-unidimensional com interação competitiva

Apresenta-se nessa seção, **resultados preliminares** do comportamento de um sistema quasi-unidimensional de partículas clássicas sujeitas a uma interação competitiva..

Uma grande variedade de sistemas apresentam características estruturais associadas a uma interação competitiva entre seus constituintes. Mais especificamente, a estrutura do sistema é resultado da competição entre uma interação repulsiva de longo alcance e uma interação atrativa de curto alcance [45, 46]. A natureza da interação depende do sistema considerado. Por exemplo, regiões líquidas em membranas biológicas são formadas por camadas de lipídios e proteínas, a largura dessa região líquida depende da competição entre uma tensão superficial e a repulsão eletrostática entre dipolos presentes no sistema. A teoria prediz um escalonamento exponencial desta largura, o qual é confirmado por experimentos [47]. Muitos sistemas apresentam um comportamento físico que pode ser modelado por uma interação competitiva, entre eles temos: a auto-organização de cargas esféricas metálicas na forma de anéis [57], formação de padrões em sistemas dinâmicos [58] e cristalização e agregação em colóides [59]. A formação de padrões nos sistemas anteriormente descritos apresentam características estruturais comuns, sugerindo uma aproximação, ou um modelo mais geral para explicar o comportamento dos mesmos.

Em recentes simulações com dinâmica molecular, modelos simplificados de sistemas infinitos de partículas com interação competitiva foram propostos e resultados interessantes foram obtidos, os quais estavam de acordo com padrões observados experimentalmente [51, 52, 53, 55]. O objetivo destas simulações era controlar padrões de auto-organização ajustando um pequeno número de parâmetros físicos, a fim de compreender o mecanismo que induz tais estruturas.

Reichhardt *et al.* [53] estudaram a dinâmica e a formação de padrões na forma de linhas, para um sistema infinito de partículas com interação competitiva. Os autores mostraram que a competição existente entre os termos atrativo e repulsivo do potencial de interação levou o sistema a apresentar diversas estruturas como: cristal de Wigner, linhas de partículas e bolhas. Essas estruturas foram obtidas em função da intensidade do termo de curto alcance ou da densidade das partículas (mostrado nas Figuras 29 e 30).

Vale ressaltar, que os trabalhos encontrados na literatura, relacionados ao assunto, tratam de sistemas bi- e tri-dimensionais com ou sem bordas. Conforme é sabido, efeitos de tamanho finito e dimensionalidade têm, em geral, grande influência nas propriedades

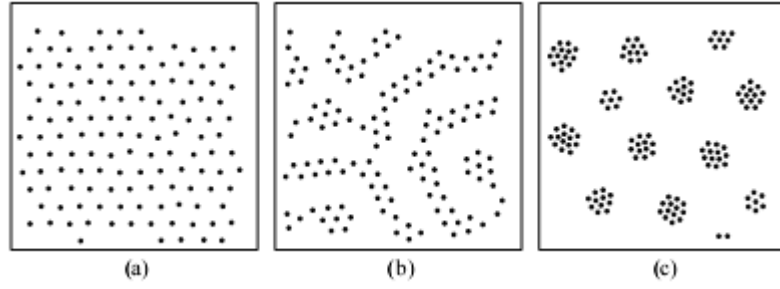


Figura 29: Configurações estáticas do sistema em função da intensidade da parte atrativa potencial B , mantendo-se a densidade fixa. (a) Cristalização de Wigner em $B=0$. (b) Fase intermediária na forma de linhas de partículas para $B=0.3$. (c) Formação de aglomerados para $B=0.4$

e comportamento físicos. Esses fatores serviram de motivação para a análise das propriedades estruturais de um sistema composto por um grande número de partículas, que se movem num plano, estando confinadas por um potencial parabólico numa das direções. Todas as partículas do sistema interagem por meio de um potencial competitivo. Observa-se que, dependendo de alguns parâmetros, as partículas organizam-se em aglomerados, linhas, em anéis concêntricos ou ainda numa combinação de todos esses padrões. A estrutura da configuração do estado fundamental para este sistema é analisada nas seções que seguem.

3.3.1 Modelo do Sistema

O modelo proposto aqui é um sistema bidimensional de partículas com carga fixa q , movendo-se num plano no qual atua um potencial de confinamento parabólico na direção y . Considerando-se o sistema em temperatura $T \approx 0$, a contribuição da energia cinética será pequena comparada à contribuição do termo de interação entre as cargas. A energia do sistema pode ser descrita pela seguinte expressão:

$$H = \frac{q^2}{\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^{-|\vec{r}_i - \vec{r}_j|/\lambda_1}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{q^2}{\epsilon_0} \sum_{i \neq j} B' e^{-|\vec{r}_i - \vec{r}_j|/\lambda_2} + \sum_i \frac{1}{2} m \omega_0^2 y_i^2 \quad (3.46)$$

onde m é a massa das partículas, ϵ_0 é a constante dielétrica do meio onde as partículas estão inseridas e ω_0 é a intensidade do potencial de confinamento. Com o intuito de revelar os parâmetros mais importantes do sistema, é conveniente definir $\lambda_1 = \frac{r_0}{\kappa_1}$, $\lambda_2 = \frac{r_0}{\kappa_2}$, $B' = \frac{B}{r_0}$, $\vec{r} = \vec{r}' r_0$, $H' = H/E_0$ e escrever a energia e as distâncias em unidades de $E_0 = (m\omega_0^2 q^4 / 2\epsilon_0^2)^{1/3}$ e $r_0 = (2q^2 / m\epsilon_0\omega_0^2)^{1/3}$, respectivamente. Isso permite reescrever

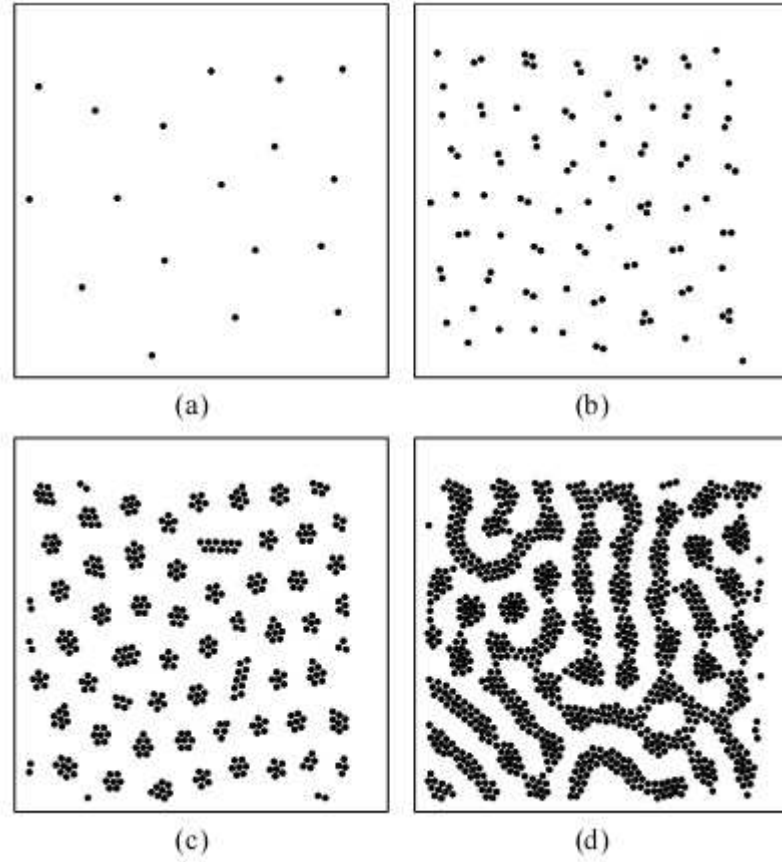


Figura 30: Configurações estáticas do sistema em função da densidade mantendo-se a parte atrativa do potencial fixa. (a) 18 partículas. (b) 100 partículas. (c) 400 partículas. (d) 1050 partículas.

a equação (3.46) na seguinte forma adimensional:

$$H' = \sum_{i \neq j} \frac{e^{-|\vec{r}'_i - \vec{r}'_j| \kappa_1}}{|\vec{r}'_i - \vec{r}'_j|} - B \sum_{i \neq j} e^{-|\vec{r}'_i - \vec{r}'_j| \kappa_2} + \sum_i y_i^2 \quad (3.47)$$

Essa transformação é interessante, pois agora essa expressão torna-se função de κ_1 , κ_2 e B , onde os dois primeiros determinam, respectivamente, os alcances dos potenciais repulsivo e atrativo, e o último determina a intensidade relativa da parte atrativa do potencial de interação. Por exemplo, para $B = 0$ o sistema torna-se puramente repulsivo (potencial de Yukawa). Esse comportamento pode ser melhor visualizado através da análise da Figura 31, onde percebe-se claramente que quando B é incrementado o potencial do sistema deixa de ser totalmente repulsivo. Além desses parâmetros o sistema também depende do número de partículas, que se relaciona à densidade linear do sistema(n).

Um recurso disponível quando se deseja descrever um sistema infinito é a utilização de uma amostra constituída por um número menor de partículas, chamada caixa de

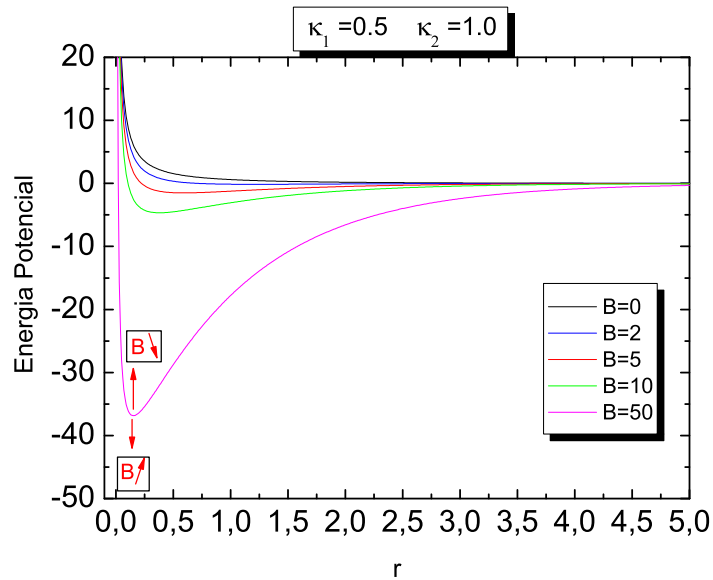


Figura 31: Energia potencial em função da distância entre as partículas para diversos valores de B , no caso em que $\kappa_1 = 0.5$, $\kappa_2 = 1.0$.

simulação. Réplicas idênticas dessa caixa são reproduzidas ao seu lado, formando um sistema que tenda ao limite termodinâmico. O movimento de uma partícula agora não fica limitado pelas paredes da caixa, através da utilização de condições de contorno. A densidade linear é definida aqui como a razão entre o número de partículas existentes na caixa de simulação e o comprimento desta caixa ($n = N/L$).

O primeiro termo da equação (3.47) corresponde a parte repulsiva do potencial de interação, o segundo termo é a parte atrativa e o último é o potencial de confinamento das partículas.

Para encontrar as configurações de menor energia, utilizou-se a técnica de Dinâmica Molecular, a qual foi descrita no Capítulo 2. Tipicamente o sistema aproxima-se do equilíbrio após $10^6 - 10^7$ passos de tempo. As propriedades estruturais(estáticas) que serão apresentadas na próxima seção são obtidas quando a temperatura é da ordem de $10^{-5} - 10^{-6}$.

3.3.2 Configurações de Equilíbrio

Apresenta-se nessa seção uma discussão acerca das diferentes estruturas do sistema, descrito pela equação (3.47) obtidas no caso em que o alcance do potencial repulsivo (κ_1)

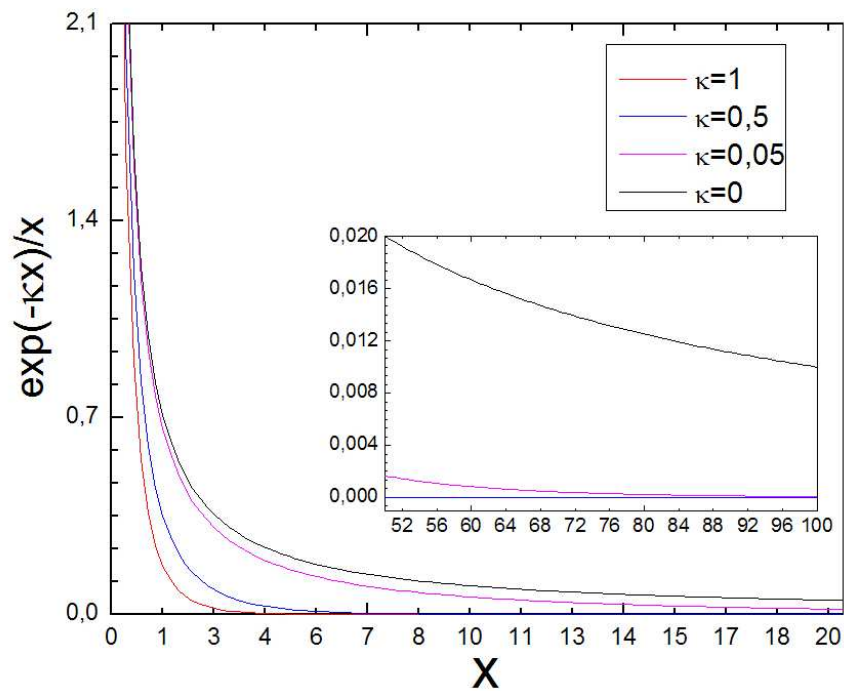


Figura 32: Alcance do Potencial de Yukawa para diversos valores de κ .

é maior que o alcance do potencial atrativo (κ_2). Inicialmente, considerar-se-á o efeito da intensidade relativa da parte atrativa do potencial de interação. Para isso, fixa-se os valores de ($\kappa_1 = 0.05$) e ($\kappa_2 = 1.0$), ou seja, o alcance da parte repulsiva do potencial de interação é vinte vezes maior que o alcance da parte atrativa. A densidade do sistema também será fixada. Serão considerados dois valores de densidade: $n = 0.5$ e $n = 1.0$. No primeiro caso ($n = 0.5$) e com $B=0$, as partículas arranjam-se numa cadeia ao longo de eixo x , resultado de acordo com o que foi apresentado na primeira parte dessa dissertação. Quando $n = 1.0$, a configuração obtida quando $B = 0$ é uma estrutura com duas cadeias, resultado que também está de acordo com o que foi apresentado na seção 3.2.3 e na referência [43]. Esse resultados, bem como aqueles considerando outros valores de B , são apresentados nas Figuras 33 e 34. Algumas características podem ser destacadas:

- Quando B é pequeno, o potencial de longo alcance predomina sobre o de curto alcance e o sistema acomoda-se numa estrutura de cadeias. Nesse caso, conforme comentado a pouco, têm-se a formação de uma cadeia quando $n = 0.5$ (Figura 33a) e a formação de duas cadeias quando $n = 1.0$ (Figura 34a).
- Um fato interessante ocorre no caso em que $n = 1.0$ e $B = 2$ (Figura 33b). Observa-se uma mudança drástica na acomodação do sistema, de modo que a configuração de duas cadeias é substituída pelo arranjo de uma cadeia.

- Para valores intermediários de B , a interação de curto alcance torna-se comparável à de longo-alcance, fazendo com que o sistema apresente uma coexistência de estruturas na forma de linhas e aglomerados de partículas (Figuras 33c).
- Para valores elevados de B , as partículas aglomeram-se em super-estruturas simétricas em forma de anéis concêntricos lado a lado, que tornam-se maiores à medida que a densidade das partículas crescem (Figuras 33(c) e 34(c)(d)).

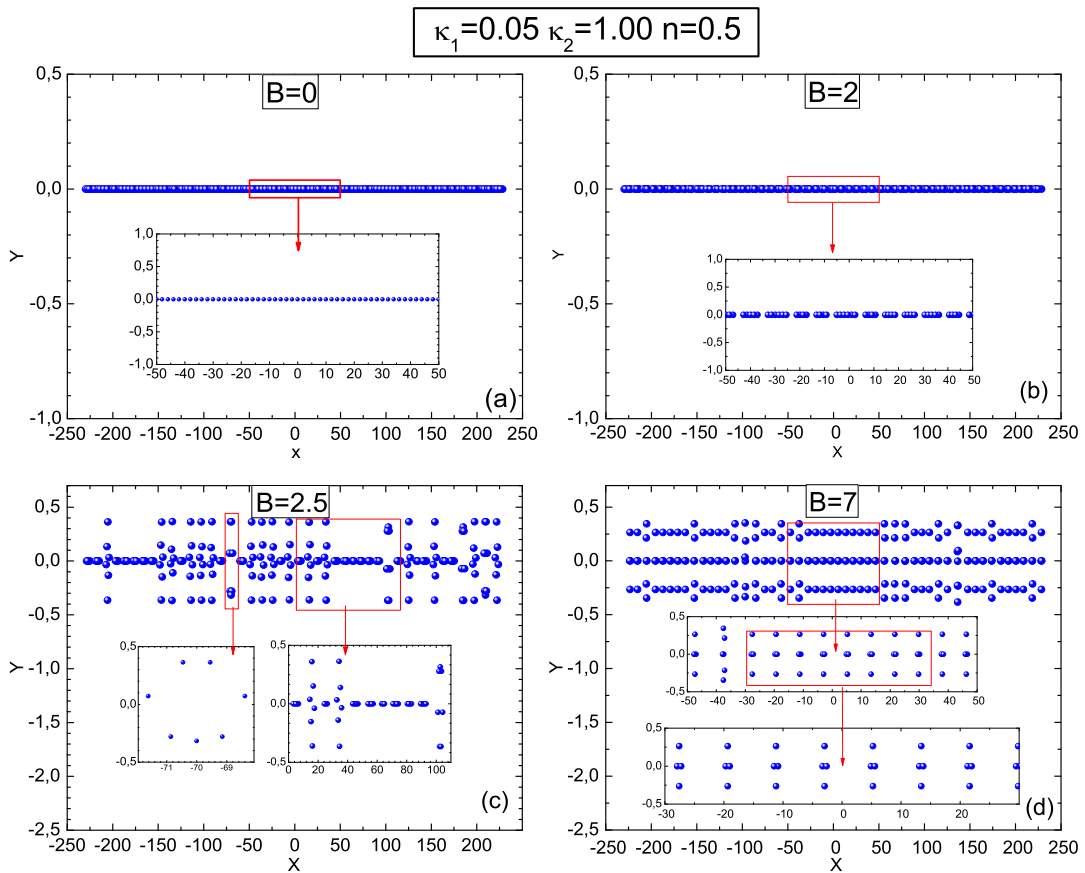


Figura 33: Configurações estáticas do sistema em função da intensidade da parte atrativa potencial B , mantendo-se a densidade fixa em $n = 0.5$. (a) Cristalização de Wigner em $B=0$. (b) Fase intermediária na forma de linhas de partículas para $B=2.0$. (c) Formação de linhas e aglomerados de partículas para $B=2.5$. (d) Formação de aglomerados de partículas para $B=7.0$.

Com o intuito de verificar se o sistema comporta-se de maneira diferente quando o alcance do potencial repulsivo é reduzido, considera-se o caso em que κ_1 é a metade de κ_2 (alcance do termo repulsivo apenas duas vezes maior que o alcance do termo atrativo). Dessa vez, considera-se os seguinte valores de densidade: $n = 0.5$ (Figura 35) e $n = 2.0$

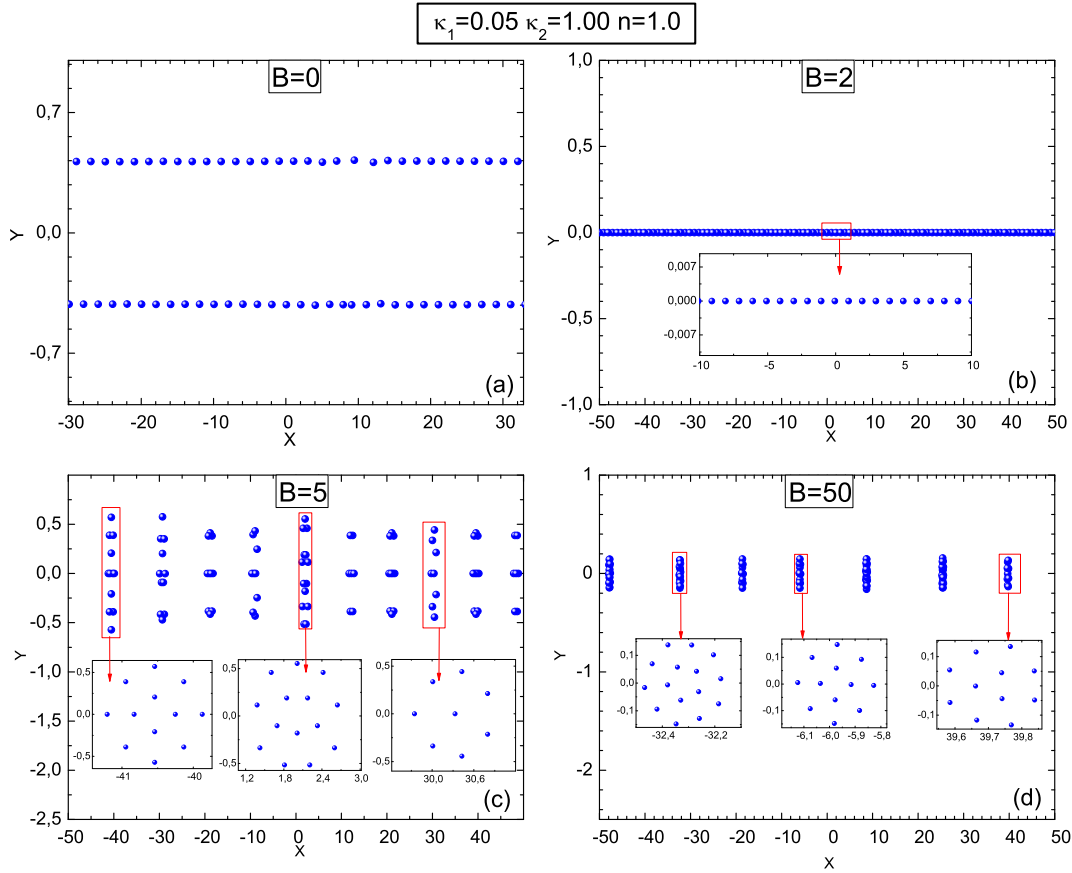


Figura 34: Configurações estáticas do sistema em função da intensidade da parte atrativa potencial B , mantendo-se a densidade fixa em $n = 1.0$. (a) Cristalização de Wigner em $B=0$. (b) Fase intermediária na forma de linhas de partículas para $B=2.0$. (c) Formação de linhas e aglomerados de partículas para $B=5.0$ (d) Formação de aglomerados de partículas para $B=50.0$.

(Figura 36), e novamente varia-se a intensidade relativa do potencial de curto alcance através do parâmetro B . Nesse caso obteve-se as seguintes estruturas:

- Para pequenos valores de B , o sistema acomoda-se ou numa estrutura de cadeias (Figuras 35(a) e 36(a)(b)), ou numa estrutura na qual as partículas agregam-se ao longo de uma mesma direção na forma de tiras separadas (Figura 35(b)).
- Para valores intermediários de B , estruturas assimétricas aparecem (Figuras 35(c) e 36(c)).
- Quando B atinge valores maiores as partículas novamente aglomeram-se em anéis concêntricos (Figuras 35(d) e 36(d)).

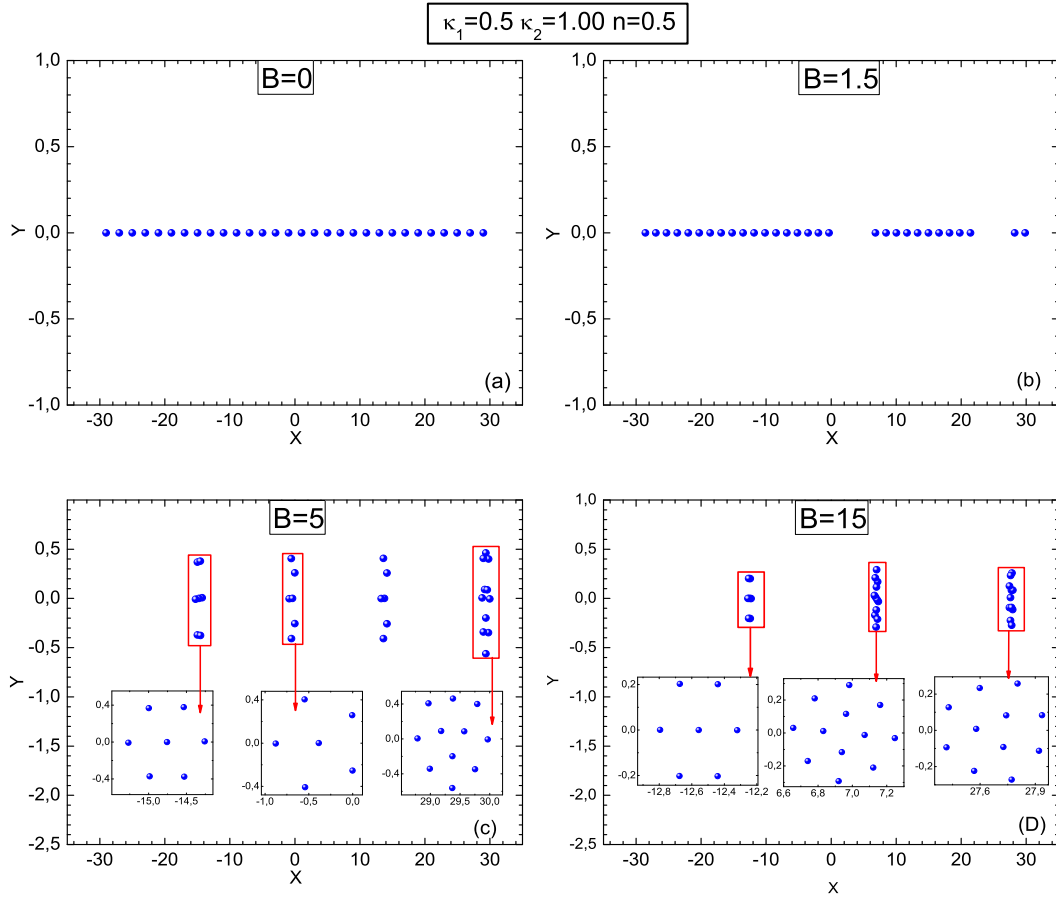


Figura 35: Configurações estáticas do sistema em função da intensidade da parte atrativa potencial B , mantendo-se a densidade fixa em $n = 0.5$. (a) Cristalização de Wigner em $B=0$. (b) Fase intermediária na forma de linhas de partículas para $B=1.5$. (c) Formação de aglomerados de partículas para $B=5.0$ (d) Formação de aglomerados de partículas para $B=15.0$.

Um comentário relevante acerca das estruturas mostradas acima para as densidades analisadas é que a medida que B vai crescendo as partículas organizam-se em diversas estruturas, tais como cadeias, linhas e aglomerados de partículas. Quando B atinge um valor crítico as partículas, independentemente da densidade do sistema aglomeram-se ao longo do canal na forma de anéis concêntricos. Isso também é mostrado na Figura 37, onde a energia por partícula em função de B , para diversas densidades, é apresentada, considerando-se os valores de κ_1 anteriormente analisados ($\kappa_1 = 0.05$ e $\kappa_1 = 0.5$). Um resultado interessante aqui é que independentemente da densidade do sistema, ao variar-se a parte atrativa do potencial de interação, observa-se um valor crítico de B , (que aparece nos dois casos), a partir do qual as partículas passam a aglomerar-se em forma de anéis concêntricos. Ou seja, existe uma energia de ativação bem definida para esse tipo

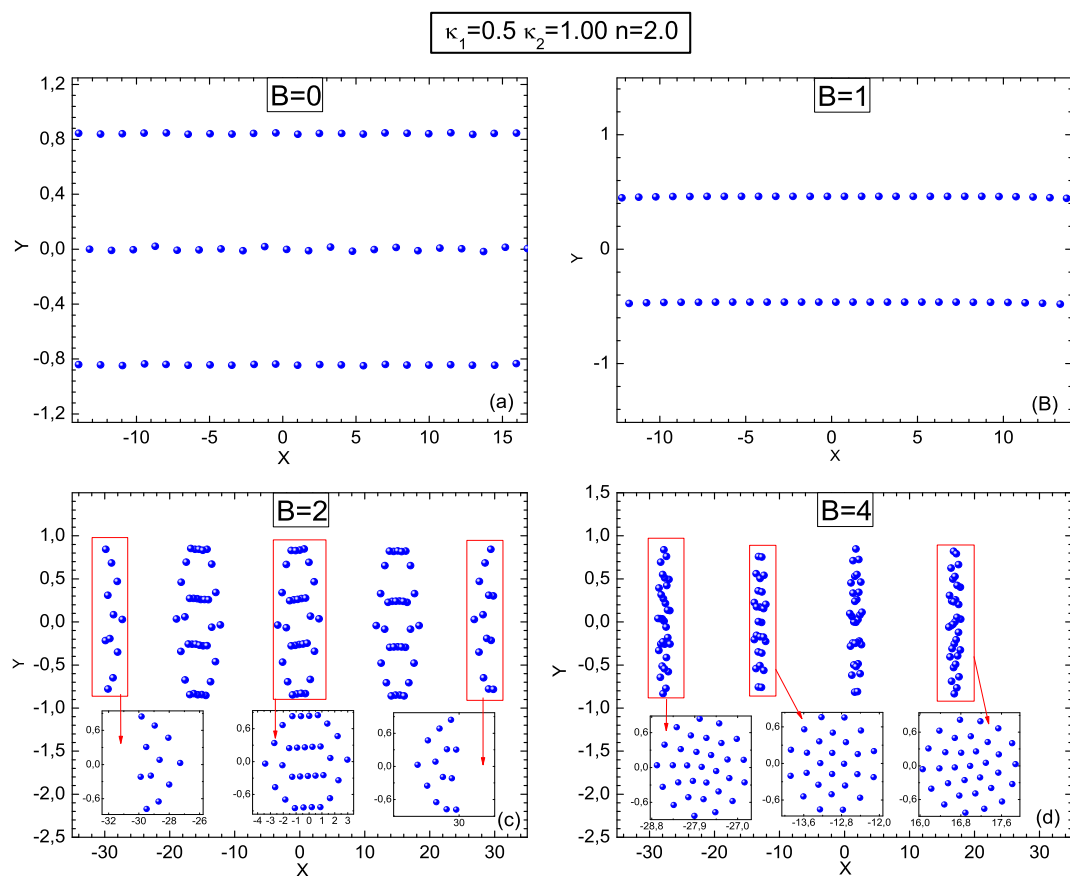


Figura 36: Configurações estáticas do sistema em função da intensidade da parte atrativa potencial B , mantendo-se a densidade fixa em $n = 0.5$. (a) Cristalização de Wigner em $B=0$. (b) Fase intermediária na forma de linhas de partículas para $B=1.5$. (c) Formação de aglomerados de partículas para $B=5.0$ (d) Formação de aglomerados de partículas para $B=15.0$.

de estrutura que depende apenas das características dos termos atrativo e repulsivo do potencial de interação, e é independente da densidade do sistema.

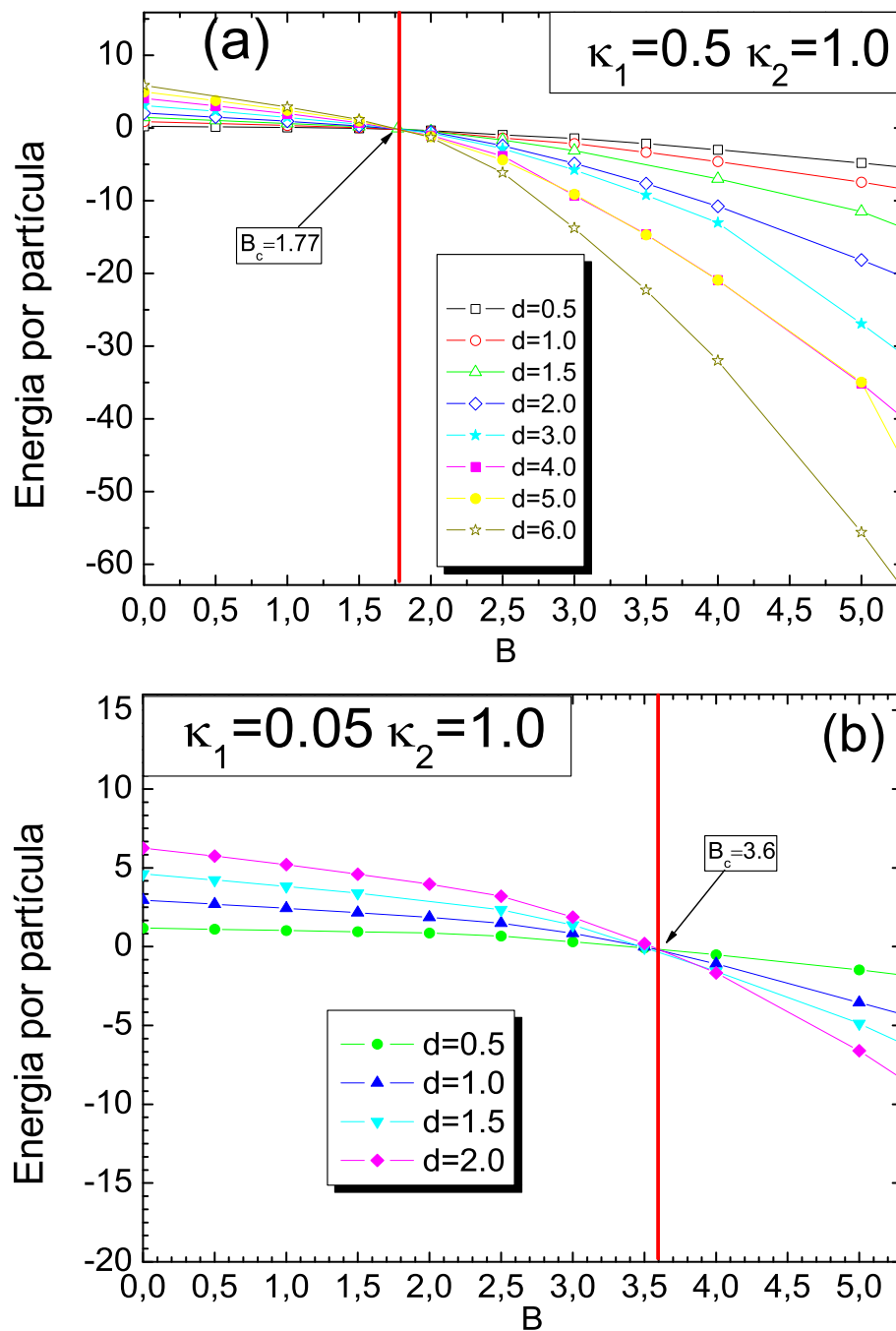


Figura 37: Energia por partícula em função de B. (a) $\kappa_1 = 0.05$. (b) $\kappa_2 = 0.5$.

4 Conclusões e perspectivas

Neste trabalho fez-se uma abordagem de dois sistemas mesoscópicos bidimensionais sujeitos a um confinamento do tipo parabólico numa das direções. Em relação ao primeiro modelo, analisou-se as propriedades estruturais e dinâmicas de um sistema bidimensional contendo dois tipos de cargas confinadas num canal quasi-unidimensional. Considerou-se que as interações entre as partículas eram do tipo coulombiana blindada (Yukawa ou Debye-Hückel). Através de simulação computacional com dinâmica molecular, bem como através de cálculos analíticos, verificou-se em $T = 0$, a configuração do estado fundamental assim como as frequências dos modos normais de vibração. Quanto a estrutura, observou-se que as partículas cristalizavam-se em cadeias, e o número destas dependiam da densidade linear de cargas do sistema e da razão entre estas, representadas aqui pelo parâmetro (α). Em todos os casos, as partículas com carga de maior valor tendem a ocupar as cadeias mais externas, enquanto que as partículas com carga de menor valor permanecem nas proximidades do centro do potencial de confinamento. As estruturas em forma de cadeias surgem da competição entre a repulsão eletrostática e o confinamento. O número de cadeias depende do valor da densidade de cargas do sistema, assim como da razão entre elas. Foi observado também que as modificações na estrutura do sistema são caracterizadas por transições de fases estruturais de primeira ou segunda ordem. As transições estruturais são todas descontínuas (primeira ordem), exceto a transição de uma para três cadeias (no caso de $\alpha < 0.136$) e a transição de uma para duas cadeias (para os outros valores de α), que são contínuas (segunda ordem). Todas essas transições serviram de base para a construção de um diagrama de fases ($\alpha \times \tilde{n}_e$).

Os modos normais apresentaram características intrínsecas que dependem dos parâmetros α e \tilde{n}_e . Foi mostrado que os modos normais de vibração dependem do número de partículas na célula unitária, além de apresentar na relação de dispersão, quatro tipos distintos desses, a saber: modo transversal longitudinal ótico ou acústico e modo longitudinal ótico ou acústico. Observa-se em geral que para baixas densidades, o modo transversal ótico

é praticamente igual ao modo transversal acústico, pois nesse caso a distância entre as partículas é maior do que no caso de altas densidades, pois para baixas densidades, as partículas se encontravam mais separadas ao longo da cadeia e com isso, a intensidade da força de repulsão eletrostática em cada partícula era pequena na direção perpendicular à cadeia (direção confinada). A intensidade dessa força resultante é maior à medida que a separação entre as cargas diminui (aumento da densidade). Logo, para uma pequena perturbação na posição vertical das partículas, a oscilação era favorecida devido a força de repulsão eletrostática na direção perpendicular à cadeia.

Um estudo de um modelo que também descreve sistemas mesoscópicos, nos quais seus constituintes interagem através do potencial competitivo foi apresentado e resultados preliminares estão de acordo com vários trabalhos experimentais e teóricos. Foram obtidas uma rica variedade de configurações, para diferentes densidades, variando-se em cada uma delas apenas o parâmetro B do potencial atrativo. Verificou-se que as partículas organizavam-se em linhas, aglomerados ou em anéis concêntricos. Pode-se identificar em todas as simulações feitas até aqui que para um valor crítico de B (o qual muda dependendo da razão entre os alcances do potencial repulsivo e atrativo), o sistema passa a formar predominantemente um aglomerado de anéis concêntricos (os quais denominamos de “clusters”), ao longo do “canal” de nossa simulação. Em relação a este sistema pretende-se ainda analisar a transição sólido-líquido.

Além de representar uma contribuição importante para o entendimento de sistemas mesoscópicos infinitos, os dois sistemas discutidos nessa dissertação abrem a possibilidade de uma série de estudos relacionados com as suas propriedades térmicas.

APÊNDICE A – Energia por partícula para diversas estruturas na forma de cadeias

As expressões da energia por partícula para as configurações geométricas de uma, duas, três, quatro, sete e oito cadeias são apresentadas abaixo. No caso em que a razão entre as cargas (representado por $\alpha = q_v/q_f$) das partículas presentes no primeiro modelo discutido nessa dissertação *é maior que 1*, para todas as configurações que seguem, as partículas de carga fixa $q_f = 1.0$ são representadas pela cor preta, enquanto as partículas de carga variável (q_v) são representadas pela cor cinza. No caso em que esta razão *é menor que 1* as partículas de carga fixa $q_f = 1.0$ são representadas pela cor cinza, enquanto as partículas de carga variável (q_v) são representadas pela cor preta. Todas as distâncias entre partículas estão em termos de a^* , que corresponde a distância entre duas partículas adjacentes.

OBS: Os cálculos a seguir foram efetuados considerando-se $\alpha > 1$.

A.1 1 Cadeia

A configuração de menor energia no caso da estrutura de uma cadeia (Figura 38), ocorre quando as partículas estão na forma alternada. A energia por partícula é dada por:

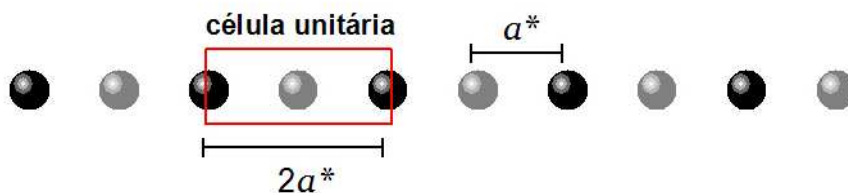


Figura 38: Configuração de 1 cadeia.

$$E_1 = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 \quad (\text{A.1})$$

onde:

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

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

V_3 é o potencial de interação entre os dois tipos de partículas existente.

V_4 é o potencial de confinamento (que para esse caso é nulo)

Cálculo de V_1 :

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

onde a^* é a distância entre partículas de mesma carga. O primeiro somatório representa o número de partículas com valor de carga q_f , ou seja, metade das partículas, portanto:

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

onde \tilde{n}_e representa a densidade ($\tilde{n}_e = 2/a^*$).

Cálculo de V_2 :

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

Agora o primeiro somatório representa o número de partículas com valor de carga q_v , portanto:

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

Cálculo de V_3 :

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

Agora o primeiro somatório representa o número total de partículas, portanto:

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

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

$$E_1 = (1 + \alpha^2) \frac{\tilde{n}_e}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-2\kappa j/\tilde{n}_e}}{j} + \alpha \frac{\tilde{n}_e}{2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-2\kappa(j-0.5)/\tilde{n}_e}}{(j-0.5)} \quad (\text{A.2})$$

A.2 2 Cadeias - Caso 1

No caso do arranjo na forma de duas cadeias-caso 1 (ver figura 39) temos:

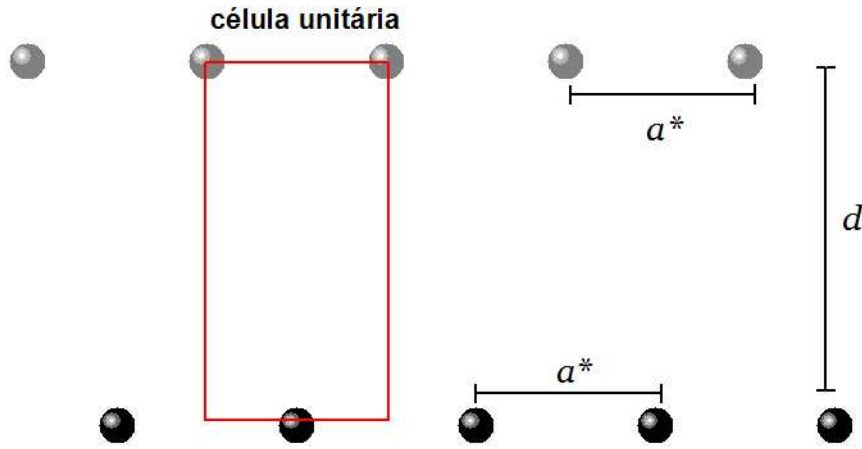


Figura 39: Configuração de 2 cadeias - caso 1.

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

onde a densidade é dada por ($\tilde{n}_e = 2/a^*$).

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

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

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

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

V_3 é o potencial de interação entre as partículas com valor de carga q_f e q_v :

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

onde $c = d/a^*$ (d é a distância entre as cadeias).

V_4 é o potencial de confinamento:

$$V_4 = \frac{c^2}{\tilde{n}_e^2}$$

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

$$E_{2I} = (1 + \alpha^2) \frac{\tilde{n}_e}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-2\kappa j/\tilde{n}_e}}{j} + \alpha \frac{\tilde{n}_e}{2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-2\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c^2}/\tilde{n}_e]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c^2}} + \frac{c^2}{\tilde{n}_e^2} \quad (\text{A.3})$$

A.3 2 Cadeias - Caso 2

No caso do arranjo na forma de duas cadeias-caso 2 (ver figura 40) temos:

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

A.4 2 Cadeias - Caso 3

No caso do arranjo na forma de duas cadeias-caso 3 (ver figura 41) temos:

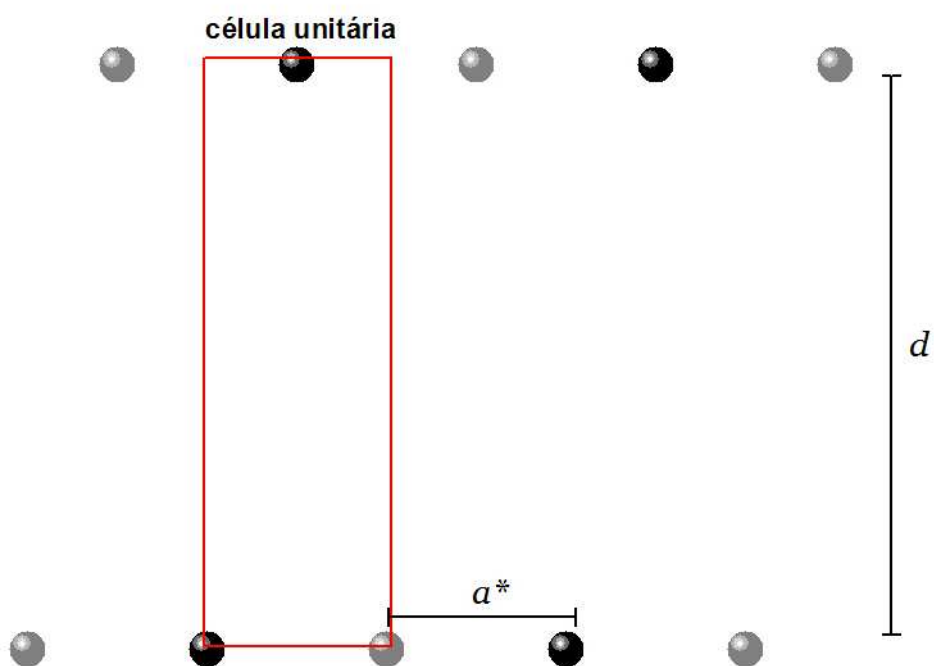


Figura 40: Configuração de 2 cadeias - caso 2.

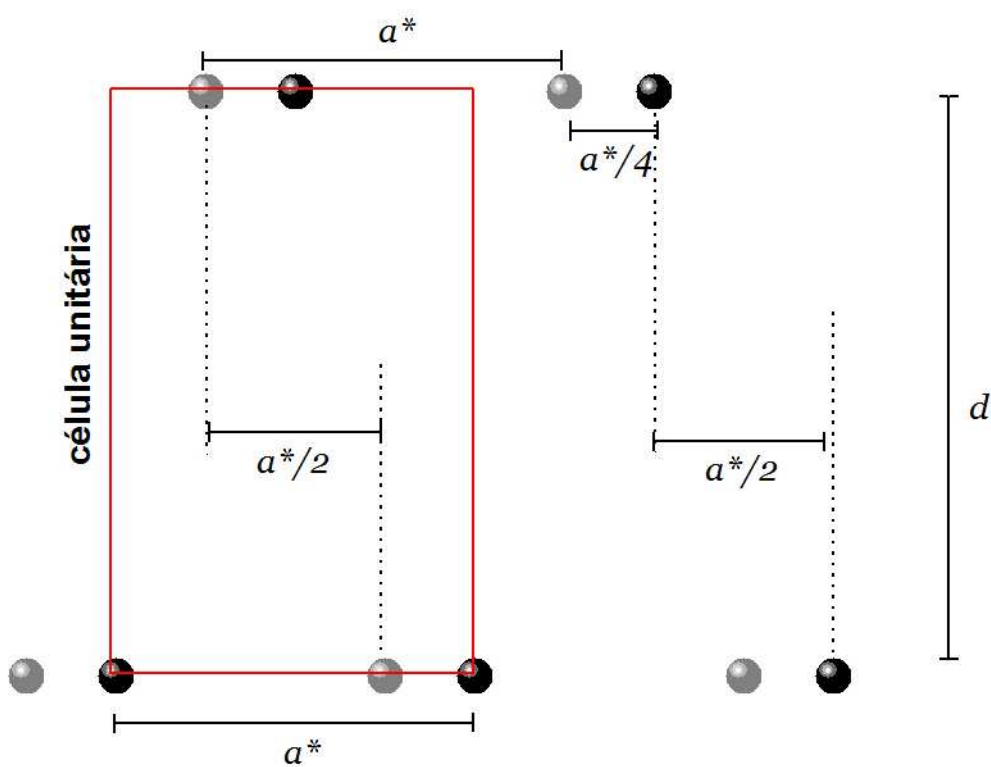


Figura 41: Configuração de 2 cadeias - caso 3.

$$\begin{aligned}
E_{2III} = & (1 + \alpha^2) \frac{\tilde{n}_e}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-4\kappa j/\tilde{n}_e}}{j} + (1 + \alpha^2) \frac{\tilde{n}_e}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c^2}} + \\
& \alpha \frac{\tilde{n}_e}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-4\kappa(j-0.25)/\tilde{n}_e]}{(j-0.25)} + \frac{\exp[-4\kappa(j-0.75)/\tilde{n}_e]}{(j-0.75)} \right) + \frac{c^2}{\tilde{n}_e^2} \quad (A.5) \\
& \alpha \frac{\tilde{n}_e}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-4\kappa\sqrt{(j-0.25)^2 + c^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + c^2}} + \frac{\exp[-4\kappa\sqrt{(j-0.75)^2 + c^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + c^2}} \right) +
\end{aligned}$$

A.5 2 Cadeias - Caso 4

No caso do arranjo na forma de duas cadeias (caso 4) (ver figura 42) temos:

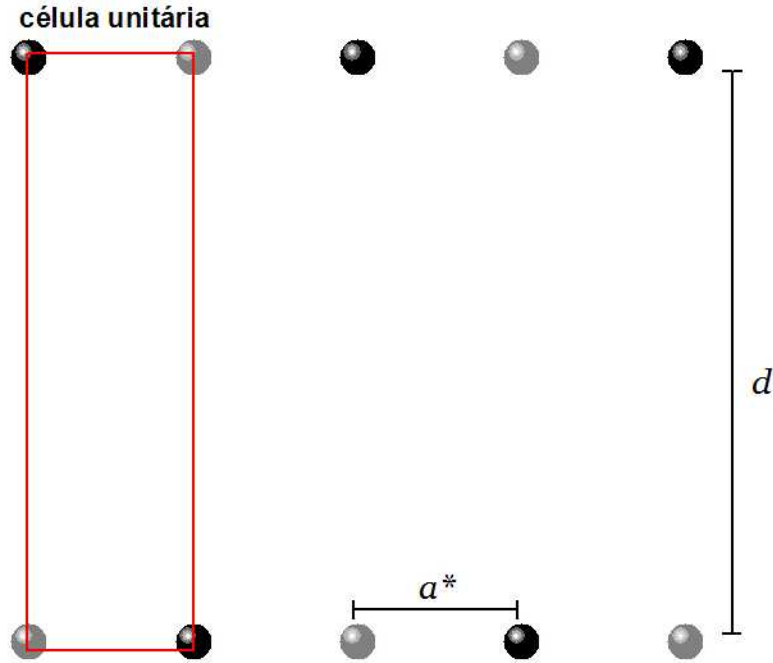


Figura 42: Configuração de 2 cadeias - caso 4.

$$\begin{aligned}
E_{2IV} = & (1 + \alpha^2) \frac{\tilde{n}_e}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-4\kappa j/\tilde{n}_e}}{j} + (1 + \alpha^2) \frac{\tilde{n}_e}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-2\kappa\sqrt{(2j-1)^2 + c^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(2j-1)^2 + c^2}} + \\
& \alpha \frac{\tilde{n}_e}{2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-2\kappa(2j-1)/\tilde{n}_e]}{(2j-1)} + \frac{c^2}{\tilde{n}_e^2} \quad (A.6)
\end{aligned}$$

A.6 3 Cadeias - Caso 1

No caso do arranjo na forma de três cadeias-caso 1 (ver figura 43)temos:

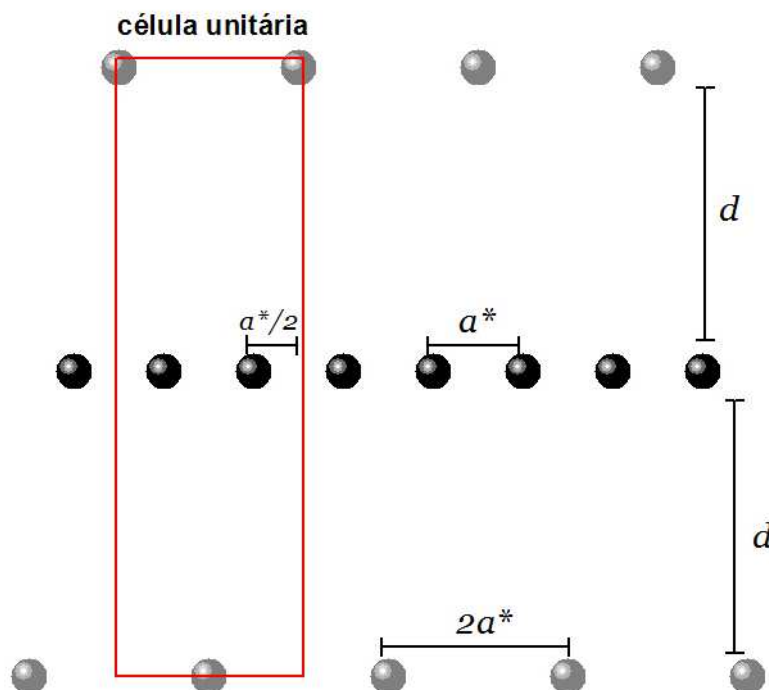


Figura 43: Configuração de 3 cadeias - caso 1.

$$\begin{aligned}
 E_{3I} = & \frac{\tilde{n}_e}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-4\kappa j/\tilde{n}_e}}{j} + \alpha^2 \frac{\tilde{n}_e}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-2\kappa j/\tilde{n}_e}}{j} + \frac{\tilde{n}_e}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-2\kappa\sqrt{(2j-1)^2 + 4c^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(2j-1)^2 + 4c^2}} + \\
 & \alpha \frac{\tilde{n}_e}{2} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-2\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c^2/\tilde{n}_e}]}{(j-0.5)} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-2\kappa\sqrt{(2j-1.5)^2 + c^2/\tilde{n}_e}]}{(2j-1.5)} \right) + (A.7) \\
 & \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-2\kappa\sqrt{(2j-0.5)^2 + c^2/\tilde{n}_e}]}{(2j-0.5)} \Bigg) + \frac{2c^2}{\tilde{n}_e^2}
 \end{aligned}$$

A.7 3 Cadeias - Caso 2

No caso do arranjo na forma de três cadeias(caso 2) (ver figura 44)temos:

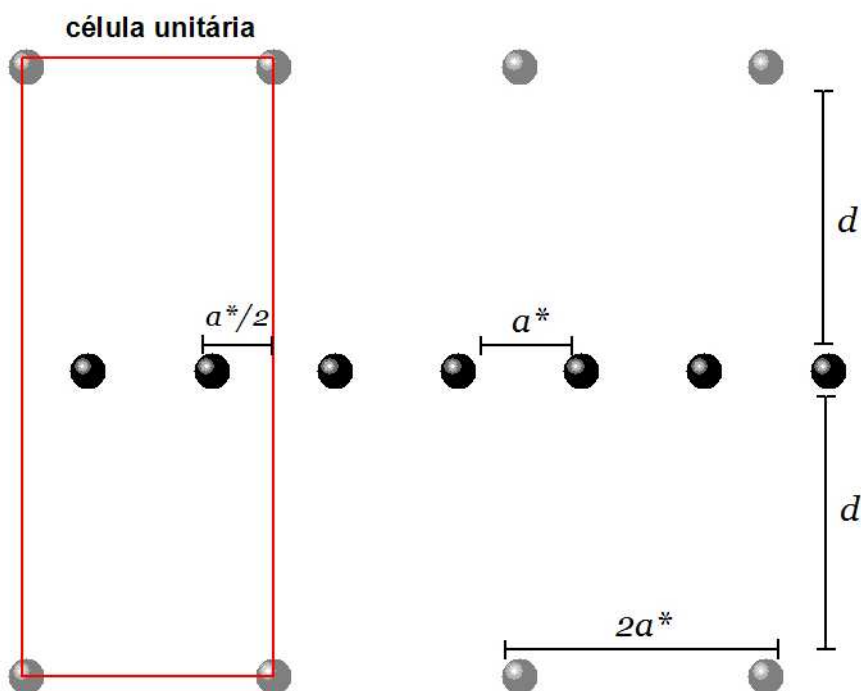


Figura 44: Configuração de 3 cadeias - caso 2.

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

A.8 4 Cadeias - Caso 1

Aqui as partículas não alinham-se verticalmente (ver figura 45) a energia por partícula é dada por:

$$E_{4I} = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5 + V_6 + V_7$$

onde a densidade é dada por ($\tilde{n}_e = 4/a^*$).

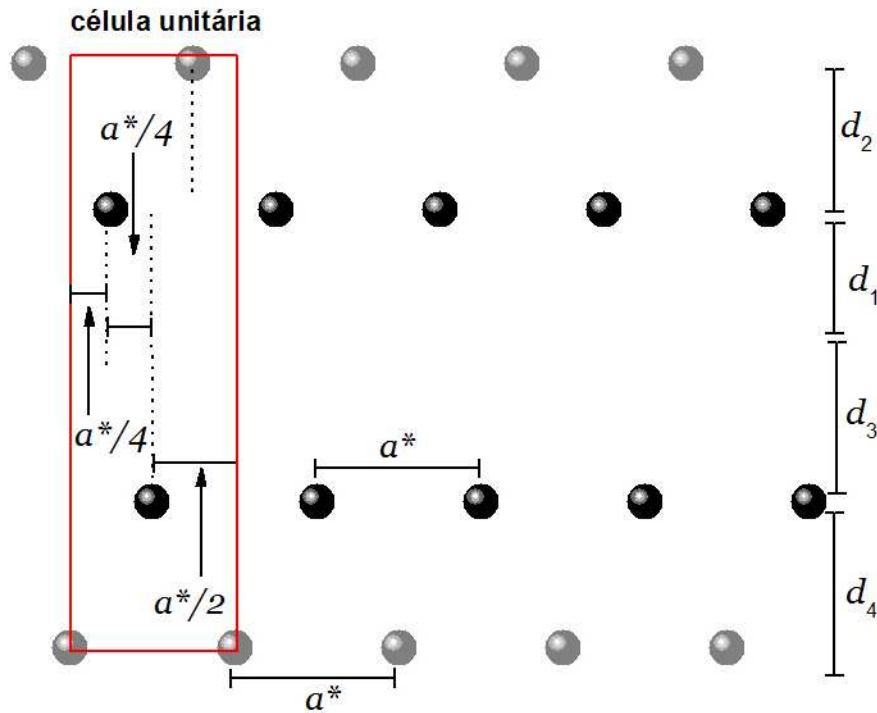


Figura 45: Configuração de 4 cadeias-caso 1.

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

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

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

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

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

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

onde $c_1 = d_1/a^*$ e $c_3 = d_3/a^*$.

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

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

onde $c_2 = d_2/a^*$ e $c_4 = d_4/a^*$.

V_5 é o potencial de interação entre as partículas com valor de carga q_f e q_v em cadeias diferentes e não alinhados na vertical:

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

V_6 é o potencial de interação entre as partículas com valor de carga q_f e q_v em cadeias diferentes e não alinhados na vertical:

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

V_7 é o potencial de confinamento:

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

Substituindo os cálculos de $V_1, V_2, V_3, V_4, V_5, V_6$ e V_7 na expressão de E_{4I} , temos:

$$\begin{aligned}
E_{4I} = & (1 + \alpha^2) \frac{\tilde{n}_e}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-4\kappa j/\tilde{n}_e}}{j} + \frac{\tilde{n}_e}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1+c_3)^2/\tilde{n}_e}]/\tilde{n}_e}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1+c_3)^2}} + \\
& \frac{\tilde{n}_e}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1+c_3)^2/\tilde{n}_e}]/\tilde{n}_e}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1+c_3)^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{\tilde{n}_e}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1+c_2+c_3+c_4)^2/\tilde{n}_e}]/\tilde{n}_e}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1+c_2+c_3+c_4)^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{\tilde{n}_e}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1+c_2+c_3+c_4)^2/\tilde{n}_e}]/\tilde{n}_e}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1+c_2+c_3+c_4)^2}} + \\
& \alpha \left(\frac{\tilde{n}_e}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2/\tilde{n}_e}]/\tilde{n}_e}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2}} + \frac{\tilde{n}_e}{8} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.5)^2 + c_4^2/\tilde{n}_e}]/\tilde{n}_e}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_4^2}} \right) + \tag{A.9} \\
& \alpha \frac{\tilde{n}_e}{16} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1+c_2+c_3)^2/\tilde{n}_e}]/\tilde{n}_e}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1+c_2+c_3)^2}} + \right. \\
& \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1+c_2+c_3)^2/\tilde{n}_e}]/\tilde{n}_e}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1+c_2+c_3)^2}} + \\
& \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1+c_3+c_4)^2/\tilde{n}_e}]/\tilde{n}_e}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (c_1+c_3+c_4)^2}} + \\
& \left. \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa \sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1+c_3+c_4)^2/\tilde{n}_e}]/\tilde{n}_e}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (c_1+c_3+c_4)^2}} \right) + \\
& \frac{4}{\tilde{n}_e^2} (2c_1^2 + 2c_1c_2 + c_2 + 2c_3^2 + 2c_3c_4 + c_4^2)
\end{aligned}$$

A.9 4 Cadeias - Caso 2

Aqui as partículas alinham-se verticalmente (ver figura 46):

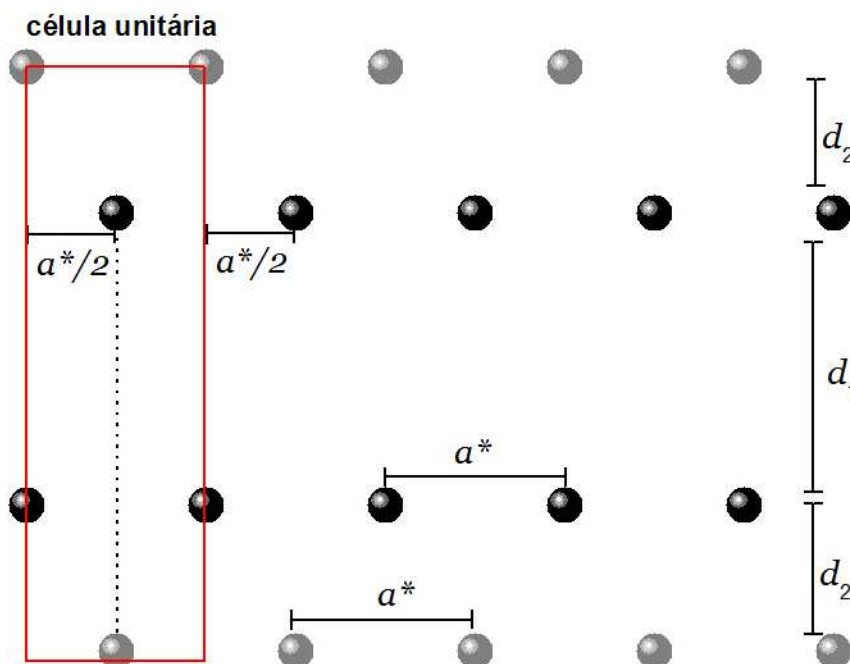


Figura 46: Configuração de 4 cadeias-caso 2.

a energia por partícula é dada por:

$$E_{4II} = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5 + V_6 + V_7$$

onde a densidade é dada por ($\tilde{n}_e = 4/a^*$).

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

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

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

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

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

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

onde $c_1 = d_1/a^*$ e $c_2 = d_2/a^*$.

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

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

V_5 é o potencial de interação entre as partículas com valor de carga q_f e q_v em cadeias diferentes e na mesma vertical:

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

V_6 é o potencial de interação entre as partículas com valor de carga q_f e q_v em cadeias diferentes e não alinhados na vertical:

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

onde $c_1 = d_1/a^*$ e $c_2 = d_2/a^*$.

V_7 é o potencial de confinamento:

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

Substituindo os cálculos de V_1 , V_2 , V_3 , V_4 , V_5 , V_6 e V_7 na expressão de E_{4II} , temos:

$$\begin{aligned}
E_{4II} = & (1 + \alpha^2) \frac{\tilde{n}_e}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-4\kappa j/\tilde{n}_e}}{j} + \frac{\tilde{n}_e}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_1^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_1^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{\tilde{n}_e}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2)^2}} + \\
& \alpha \left(\frac{\tilde{n}_e}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa\sqrt{j^2 + (c_1 + c_2)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{j^2 + (c_1 + c_2)^2}} + \frac{\tilde{n}_e \exp[-4\kappa(c_1 + c_2)/\tilde{n}_e]}{8(c_1 + c_2)} \right) + \\
& \alpha \frac{\tilde{n}_e}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2}} + \frac{2}{\tilde{n}_e^2} (2c_1^2 + 4c_1c_2 + 4c_2^2)
\end{aligned} \tag{A.10}$$

A.10 4 Cadeias - Caso 3

No caso do arranjo na forma de quatro cadeias-caso 3 (ver figura 47) temos:

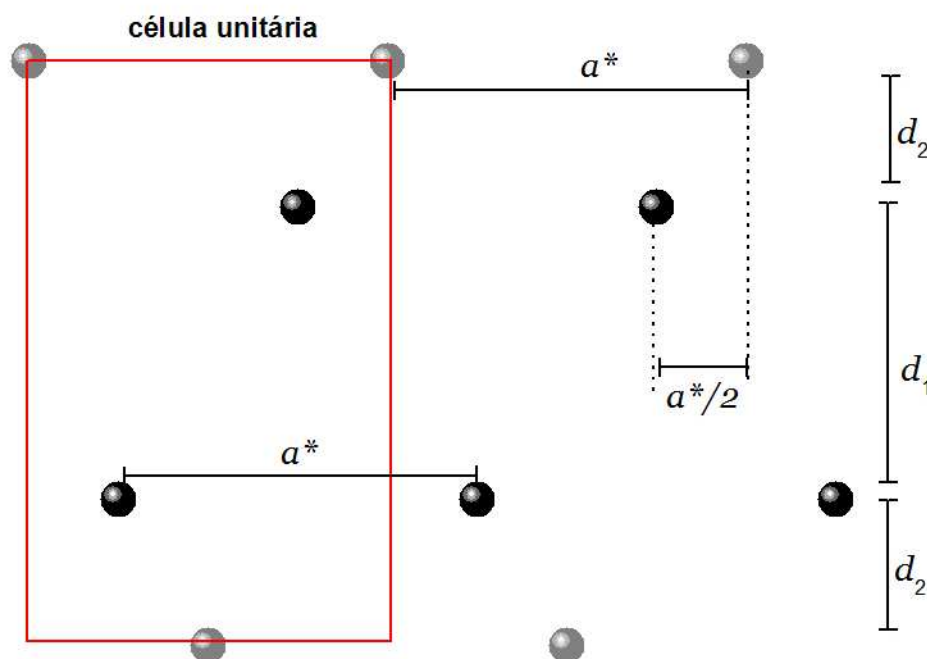


Figura 47: Configuração de 4 cadeias - caso 3.

$$\begin{aligned}
 E_{AIII} = & (1 + \alpha^2) \frac{\tilde{n}_e}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-4\kappa j/\tilde{n}_e}}{j} + \frac{\tilde{n}_e}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_1^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_1^2}} + \\
 & \alpha^2 \frac{\tilde{n}_e}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (c_1 + 2c_2)^2}} + \\
 & \alpha \frac{\tilde{n}_e}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\exp[-4\kappa\sqrt{(j-0.25)^2 + c_2^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + c_2^2}} + \right. \\
 & \left. \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa\sqrt{(j-0.75)^2 + c_2^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + c_2^2}} \right) + \\
 & \alpha \left(\frac{\tilde{n}_e}{8} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-4\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2}} + \frac{\tilde{n}_e}{8} \frac{\exp[-4\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_4^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_4^2}} \right) + \\
 & \frac{2}{\tilde{n}_e^2} (2c_1^2 + 4c_1c_2 + 4c_2)
 \end{aligned} \tag{A.11}$$

A.11 7 Cadeias - Caso 1

Para a estrutura de sete cadeias (ver figura 48), temos:

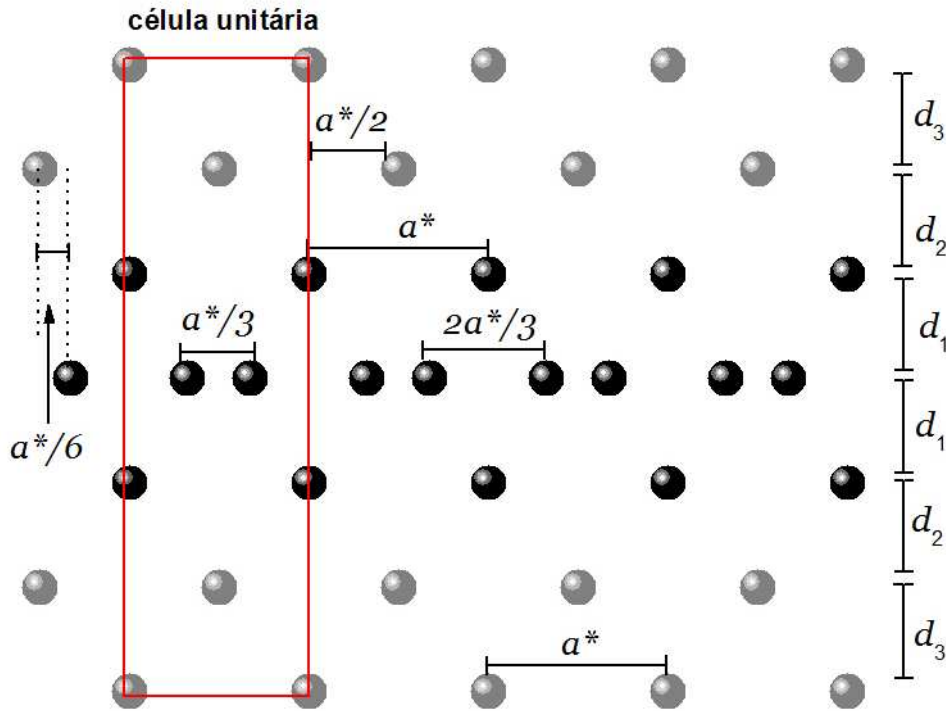


Figura 48: Configuração de 7 cadeias - caso 1.

a energia por partícula é dado por:

$$E_7 = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5 + V_6 + V_7 + V_8 + V_9 + V_{10} + V_{11} + V_{12} + V_{13} + V_{14} \quad (\text{A.12})$$

onde:

$$(\tilde{n}_e = 8/a^*)$$

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

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

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

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

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

$$V_3 = \frac{\tilde{n}_e}{16} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-1/3)^2 + c_1^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-1/3)^2 + c_1^2}} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-2/3)^2 + c_1^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-2/3)^2 + c_1^2}} \right)$$

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

$$V_4 = \alpha^2 \frac{\tilde{n}_e}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_3^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_3^2}}$$

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

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

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

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

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

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

V_8 é o potencial de interação entre as partículas com valor de carga q_f e q_v .

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

V_9 é o potencial de interação entre as partículas com valor de carga q_f e q_v .

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

V_{10} é o potencial de interação entre as partículas com valor de carga q_f e q_v .

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

V_{11} é o potencial de interação entre as partículas com valor de carga q_f e q_v .

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

V_{12} é o potencial de interação entre as partículas com valor de carga q_f e q_v .

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

V_{13} é o potencial de interação entre as partículas com valor de carga q_f e q_v .

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

V_{14} é o potencial de confinamento.

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

onde $c_1 = d_1/a^*$, $c_2 = d_2/a^*$, $c_3 = d_3/a^*$ e $c_4 = d_4/a^*$. Substituindo os cálculos de V_1 , V_2 , V_3 , V_4 , V_5 , V_6 , V_7 , V_8 , V_9 , V_{10} , V_{11} , V_{12} , V_{13} e V_{14} na expressão de E_7 , temos:

$$\begin{aligned}
E_{7I} = & \frac{\tilde{n}_e}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa j/\tilde{n}_e}}{j} + \frac{\tilde{n}_e}{64} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa(j-2/3)/\tilde{n}_e}}{j-2/3} + \alpha^2 \frac{\tilde{n}_e}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa j/\tilde{n}_e}}{j} + \\
& \frac{\tilde{n}_e}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-1/3)^2 + c_1^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-1/3)^2 + c_1^2}} + \alpha \frac{\tilde{n}_e}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_2^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{\tilde{n}_e}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_3^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_3^2}} + \frac{\tilde{n}_e}{128} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa(j-1/3)/\tilde{n}_e}}{j-1/3} + \\
& \alpha^2 \frac{\tilde{n}_e}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (2c_1 + 2c_2 + c_3)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (2c_1 + 2c_2 + c_3)^2}} + \frac{\tilde{n}_e}{128} \frac{\exp[-16\kappa c_1/\tilde{n}_e]}{c_1} + \\
& \frac{\tilde{n}_e}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + 4c_1^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{j^2 + 4c_1^2}} + \frac{16}{\tilde{n}_e^2} \left(c_1^2 + (c_1 + c_2)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2 \right) + \\
& \alpha^2 \frac{\tilde{n}_e}{32} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + 4(c_1 + c_2 + c_3)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{j^2 + 4(c_1 + c_2 + c_3)^2}} + \right. \\
& \left. \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + 4(c_1 + c_2)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{j^2 + 4(c_1 + c_2)^2}} \right) + \\
& \alpha^2 \frac{\tilde{n}_e}{64} \left(\frac{\exp[-16\kappa(c_1 + c_2 + c_3)^2/\tilde{n}_e]}{2(c_1 + c_2 + c_3)^2} + \frac{\exp[-16\kappa(c_1 + c_2)^2/\tilde{n}_e]}{2(c_1 + c_2)^2} \right) + \\
& \alpha \left(\frac{\tilde{n}_e}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + (c_2 + c_3)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{j^2 + (c_2 + c_3)^2}} + \frac{\tilde{n}_e}{32} \frac{\exp[-8\kappa(c_2 + c_3)^2/\tilde{n}_e]}{(c_2 + c_3)^2} \right) + \\
& \alpha \frac{\tilde{n}_e}{16} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-1/3)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-1/3)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2}} + \right. \\
& \left. \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-2/3)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-2/3)^2 + (c_1 + c_2 + c_3)^2}} \right) + \\
& \alpha \frac{\tilde{n}_e}{16} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-1/6)^2 + (c_1 + c_2)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-1/6)^2 + (c_1 + c_2)^2}} + \right. \\
& \left. \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-5/6)^2 + (c_1 + c_2)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-5/6)^2 + (c_1 + c_2)^2}} \right) + \frac{\tilde{n}_e}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-2/3)^2 + c_1^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-2/3)^2 + c_1^2}} + \\
& \alpha \left(\frac{\tilde{n}_e}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{j^2 + (2c_1 + c_2 + c_3)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{j^2 + (2c_1 + c_2 + c_3)^2}} + \frac{\tilde{n}_e}{32} \frac{\exp[-8\kappa(2c_1 + c_2 + c_3)^2/\tilde{n}_e]}{(2c_1 + c_2 + c_3)^2} \right) + \\
& \alpha \frac{\tilde{n}_e}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + (2c_1 + c_2)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + (2c_1 + c_2)^2}}
\end{aligned} \tag{A.13}$$

A.12 7 Cadeias - Caso 2

Para a estrutura de sete cadeias-caso2(ver figura 49), temos:

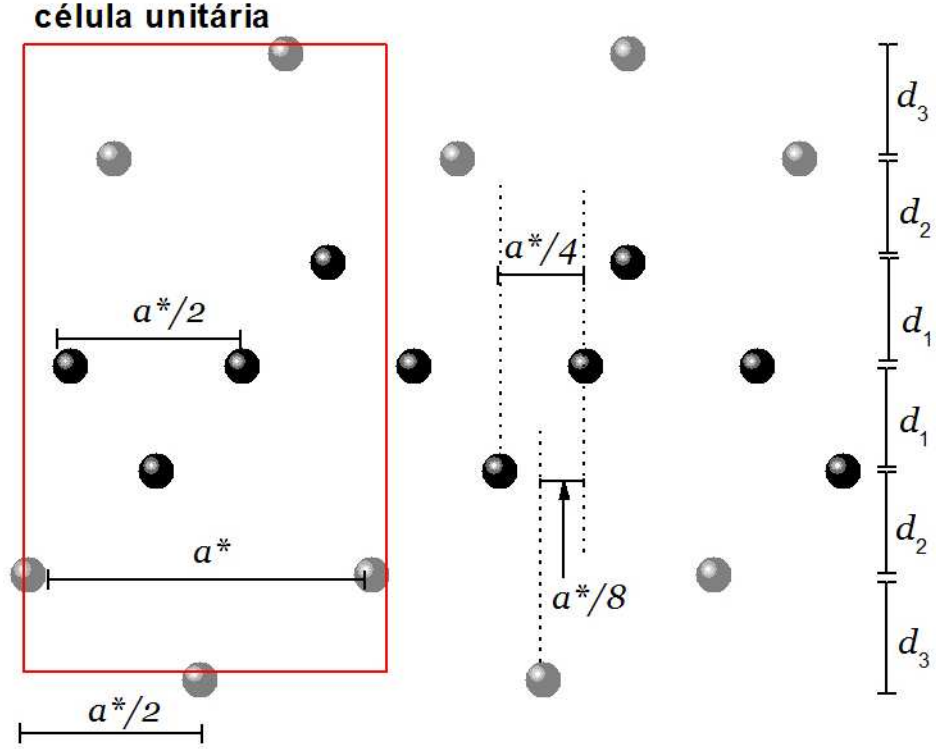


Figura 49: Configuração de 7 cadeias - caso 2.

$$\begin{aligned}
E_{7II} = & \frac{\tilde{n}_e}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa j/\tilde{n}_e}}{j} + \frac{\tilde{n}_e}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa(j-2/3)/\tilde{n}_e}}{j-2/3} + \alpha^2 \frac{\tilde{n}_e}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-8\kappa j/\tilde{n}_e}}{j} + \\
& \frac{\tilde{n}_e}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.25)^2 + c_1^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + c_1^2}} + \frac{\tilde{n}_e}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.75)^2 + c_1^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + c_1^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{\tilde{n}_e}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + c_3^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + c_3^2}} + \frac{\tilde{n}_e}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.5)^2 + 4c_1^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.5)^2 + 4c_1^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{\tilde{n}_e}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.25)^2 + (2c_1 + 2c_2 + c_3)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + (2c_1 + 2c_2 + c_3)^2}} \tag{A.14} \\
& + \alpha^2 \frac{\tilde{n}_e}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.75)^2 + (2c_1 + 2c_2 + c_3)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + (2c_1 + 2c_2 + c_3)^2}} + \\
& \alpha^2 \frac{\tilde{n}_e}{64} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.25)^2 + 4(c_1 + c_2 + c_3)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + 4(c_1 + c_2 + c_3)^2}} + \right. \\
& \left. \alpha^2 \frac{\tilde{n}_e}{64} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.75)^2 + 4(c_1 + c_2 + c_3)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + 4(c_1 + c_2 + c_3)^2}} + \right. \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.25)^2 + 4(c_1+c_2)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.25)^2 + 4(c_1+c_2)^2}} + \\
& \alpha \left(\frac{\tilde{n}_e}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.125)^2 + (c_2+c_3)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.125)^2 + (c_2+c_3)^2}} + \right. \\
& \alpha \left(\frac{\tilde{n}_e}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.875)^2 + (c_2+c_3)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.875)^2 + (c_2+c_3)^2}} + \right. \\
& \alpha \frac{\tilde{n}_e}{32} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.375)^2 + (c_1+c_2+c_3)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.375)^2 + (c_1+c_2+c_3)^2}} + \right. \\
& \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.625)^2 + (c_1+c_2+c_3)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.625)^2 + (c_1+c_2+c_3)^2}} + \left. \right) + \\
& \alpha \frac{\tilde{n}_e}{32} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.375)^2 + (c_1+c_2)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.375)^2 + (c_1+c_2)^2}} + \right. \\
& \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.625)^2 + (c_1+c_2)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.625)^2 + (c_1+c_2)^2}} + \left. \right) + \\
& \frac{\tilde{n}_e}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.375)^2 + c_2^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.375)^2 + c_2^2}} + \alpha \left(\frac{\tilde{n}_e}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.625)^2 + c_2^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.625)^2 + c_2^2}} + \right. \\
& \alpha \frac{\tilde{n}_e}{16} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.625)^2 + (2c_1+c_2+c_3)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.625)^2 + (2c_1+c_2+c_3)^2}} \\
& \alpha \left(\frac{\tilde{n}_e}{32} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.375)^2 + (2c_1+c_2+c_3)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.375)^2 + (2c_1+c_2+c_3)^2}} + \right. \\
& + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[-8\kappa\sqrt{(j-0.75)^2 + 4(c_1+c_2)^2/\tilde{n}_e}]}{\sqrt{(j-0.75)^2 + 4(c_1+c_2)^2}} + \left. \right) + \\
& \frac{16}{\tilde{n}_e^2} \left(c_1^2 + (c_1+c_2)^2 + (c_1+c_2+c_3)^2 \right)
\end{aligned}$$

Referências

- [1] ALLEN, M.P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, Oxford (1992).
- [2] RAPAPORT, D. C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. [Second Edition]: Cambridge University Press, 2004.
- [3] FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding Molecular Simulation - From Algorithms to Applications*. Academic Press: São Diego, EUA, 1996.
- [4] HUANG, K. *Statistical Mechanics*. John Wiley Sons: Nova Iorque, EUA, 1987.
- [5] KNUTH, E. L. *Introduction to Statistical Thermodynamics*. McGraw-Hill Book Company: Nova Iorque, EUA, (1966).
- [6] SCHERER, C. *Métodos Computacionais da Física* (1a Edição); Editora Livraria da Física: São Paulo, (2005).
- [7] KOCK, S.W. *Dynamics of First-Order Phase Transitions in Equilibrium and Non-equilibrium Systems* (Edited by H. Araki, J. Ehlers, K. Hepp, R. Kippenhahn, H.A.Weidenmüller and J. Zittartz), p.1. Springer-Verlag, New York, (1984).
- [8] PIACENTE G. *Static and dynamical properties of classic quasi-one-dimensional Wigner crystals*, PhD thesis, Universiteit Antwerpen, (2005).
- [9] KONG M. *Static and dynamical properties of classical two-dimensional clusters*, PhD thesis, Universiteit Antwerpen, (2004).
- [10] EWALD P. P. *Ann. Physik*, v. 64, p. 253, (1921).
- [11] WIGNER E. *Phys. Rev.*, v. 46, p. 1002 (1934).
- [12] METROPOLIS, N.; ULAM, S.; J. *Amer. Stat. Ass.*, v. 44, p. 339, (1949).
- [13] METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H. E TELLER, E. *J. Chem Phys.*, v. 21, p. 1087 (1953).
- [14] ALDER, B. J. WAINWRIGTH, T. E. *J. Chem. Phys.*, v. 27, p. 1207, (1957).
- [15] MERMIN N. D., *Phys. Rev.* v. 171, p. 272 (1968).
- [16] CRANDALL, R. S. E WILLIAMS, R. *Phys. Lett. A* v. 34, p. 404 (1971).
- [17] GRIMES, C. C. E ADAMS G. *Phys. Rev. Lett.* v. 42, p. 795 (1979).
- [18] LEIDERER, P.; EBNER, W.; SHIKIN, V. B. *Surf. Sci.* v. 113, p. 405 (1987).

- [19] ELLIOTT, P. L.; NAZIN, S. S.; PAKES, C. I.; SKRBEBK, L.; VINEN, W. F. E COX, G. F. *Phys. Rev. B* v. 56, p. 3447 (1997).
- [20] ASHOORI, R. C. *Nature (London)*, v. 379, p. 413 (1996).
- [21] NESER, S.; BECHINGER, C.; LEIDERER, P. E PALBERG, T. *Phys. Rev. Lett.* v. 79, p. 2348 (1997).
- [22] R. BUBECK, C. BECHINGER, S. NESER, E P. LEIDERER., *Phys. Rev. Lett.* v. 82, p. 3364 (1999).
- [23] CHU J. H. E L. I, *Phys. Rev. Lett.* v. 72, p. 4009 (1994).
- [24] THOMAS H.; MORFILL G. E.; DEMMEL V.; GOREE J.; FEUERBACHER B.; E MOHLMANN D. *Phys. Rev. Lett.* v. 73, p. 652 (1994).
- [25] HAYASHI Y. E TACHIBANA K. *J. Appl. Phys.* v. 33, p. 804 (1994).
- [26] MELZER A.; TROTTENBERG T.; E PIEL A. *Phys. Lett. A* v. 191, p. 301 (1994).
- [27] MELZER, A.; KLINDWORTH, M. E PIEL, A. *Phys. Rev. Lett*, v. 87, p. 115002, (2001).
- [28] WOLTER, M.; MELZER, A. *Phy. Rev. E*, v. 71, p. 036414, (2005).
- [29] NOSENKO, V.; AVINAHS, K.; GOREE J. E LIU, B. *Phys. Rev. Lett.*, v. 92, p. 085001, (2004).
- [30] NOSÉ, S. J. *Chem. Phys.*, v. 81, p. 511, (1984).
- [31] ANDERSON, H. C. *J. Chem. Phys.*, v. 72, p. 2384, (1980).
- [32] PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. *Phys. Rev. Lett.*, v. 45, p. 1196, (1980).
- [33] PARRINELLO, M. E RAHMAN, A. *J. Appl. Phys.*, v. 52, p. 7182, 1981.
- [34] RAHMAN, A. *Phys. Rev.* 136, A405 (1964).
- [35] BEEMAN, D. J. *Comp. Phys.*, v. 20, p. 130, (1976).
- [36] JACAK L.; HAWRYLAK P.; E WOJS A. *Quantum Dots* Springer-Verlag, Berlin, (1998).
- [37] KONG, M.; PARTOENS, B.; MATULIS, A. E PEETERS, F. M. *Phys. Rev. E*, v. 69, p. 036412, (2004).
- [38] FARIAS, G. A. E PEETERS, F. M. *Solid State Commun.*, v. 100, p. 711, (1996).
- [39] FERREIRA, W. P.; FARIAS, G. A.; CARMONA, H. A. E PEETERS, F. M. *Solid State Commun.*, v. 122, p. 665, (2002).
- [40] FERREIRA, W. P.; MATULIS, A.; FARIAS, G. A. E PEETERS, F. M. *Phys. Rev. E*, v. 67, p. 046601, (2003).
- [41] LAI, Y. J. *Phy. Rev. E*, v. 60, p. 4743, (1999)

- [42] BEDANOV, V. M. E PETEERS, F. M. *Phys. Rev. B*, v. 49, p. 2667, (1994).
- [43] PIACENTE, G.; SCHWEIGERT, I. V.; BETOURAS, J. J. E PEETERS, F. M. *Phys. Rev. B*, v. 69, p. 045324, (2004).
- [44] NELISSEN, K.; PARTOENS, B. E PEETERS, F. M.; *Phys. Rev. E*, v. 71, p. 066204, (2005).
- [45] SEUL, M. E ANDELMAN D. *Science* v. 267, p. 476 (1995).
- [46] WHITESIDES, G. M. E GRZYBOWSKI B. *Science* v. 295, p. 2418 (2002).
- [47] KELLER S. L. E MCCONNELL HARDEN M. *Phys. Rev. Lett.* v. 82, p. 1602 (1999).
- [48] KITTEL C. *Phys. Rev.* v. 70, p. 965 (1946).
- [49] AHARONY, A. E AUERBACH, E. A. *Phys. Rev. Lett.* 70, 1874 (1993).
- [50] SCIORTINO F. *Nat. Mater.* v. 1, p. 145 (2002).
- [51] REICHHARDT, C. J.; REICHHARDT, C.; MARTIN, I. E BISHOP, A. R. *Phys. Rev Lett.*, v. 90, p. 026401, (2003).
- [52] REICHHARDT, C. J.; REICHHARDT, C.; MARTIN, I. E BISHOP, A. R. *Phys. Rev Lett.*, v. 92, p. 016801, (2003).
- [53] REICHHARDT, C. J. O.; REICHHARDT, C. O.; MARTIN, I. E BISHOP, A. R. *Phys- ica D*, v. 193, p. 303, 2004.
- [54] REICHHARDT C.J. O.; REICHHARDT, C. E BISHOP A. R.; *The European Physical Journal E - Soft Matter*, v. 22, p. 11, 2007
- [55] MALESCIO, G. E PELLICANE G. *Nat. Mater.*, v. 2, p. 97, (2003).
- [56] BLAADEREN, A. V. *Science* v.301, p.470; (2003).
- [57] GRWYBOWSKI B. A.; WILES J. A. E WHITESIDES G. M., *Nature (London)* 405, 1033 (2003)
- [58] GULLUP J. P. E LANGER J. S., *Rev. Mod. Phys.* 71, 396 (1999).
- [59] DE HOOG, E. H. A.; KEGEL, W. K.; VAN BLAANDEREN A. E LEKKERKERKER, H. N. W. *Phys. Rev. E* v. 64, p. 021407, (2001).
- [60] RICCI A.; NIELABA P.; SENGUPTA S. E BINDER K. *Phys. Rev. E* 74, 010404(R) (2006).
- [61] LIU B.; K. AVINASH, E GOREE J. *Phys. Rev. Lett.* 91, 255003 (2003).
- [62] LIU, B. E GOREE, J. *Phys. Rev. E* 71, 046410 (2005).
- [63] SQUIRES, T. M. E QUAKE S. R. *Rev. Mod. Phys.* v77; (2005).
- [64] DENDUKURI, D.; PREGIBON, D. C.; COLLINS, J.; HATTON, T. A. E DOYLE, P. S. *Nat. Mater.*, 5, (2006).

- [65] HAGHGOOIE, R. E DOYLE, P. S. *Phys. Rev. E* v70, p061408; (2004).
- [66] HAGHGOOIE R. E DOYLE P. S. *Phys. Rev. E* 72, 011405; (2005).
- [67] LIU, J.; LAWRENCE, E. M.; WU, A.; IVEY, M. L.; FLORES, G. A.; JAVIER, K. E BIBETTE, J.; *Phys. Rev. Lett.* 74, 2828; (1995).
- [68] UKAI, T. E MAEKAWA, T. *Phys. Rev. E* v. 69, p. 032501; (2004).
- [69] CARLETTO, P. E BOSSIS, G. *J. Phys. Condens. Matter* v. 15, p. 1437; (2003).
- [70] GLASSON P.; DOTSENKO V.; FOZOONI P.; LEA M. J.; BAILEY W.; PAPAGEORGIOU G.; ANDRESEN S. E.; E KRISTENSEN A. *Phys. Rev. Lett.* v. 87, p. 176802 (2001).
- [71] BRÓDKA, A. *Chemical Physics Letters* v.363, p.604; (2002)