

Estudo de um sistema clássico de dipolos magnéticos
carregados em estruturas de bicamadas

Igor Rochaid Oliveira Ramos

10 de janeiro de 2011

Igor Rochaid Oliveira Ramos

*Estudo de um sistema clássico de dipolos
magnéticos carregados em estruturas de
bicamadas*

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

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

Fortaleza – CE

05 de agosto de 2010

Dissertação de Mestrado sob o título Estudo de um sistema clássico de dipolos magnéticos carregados em estruturas de bicamadas, por Igor Rochaid Oliveira Ramos, submetida a julgamento pela banca examinadora constituída pelos doutores:

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

Prof. Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho
Departamento de Física - UFC

Prof. Dr. Teldo Anderson da Silva Pereira
Departamento de Física - UFMT

À minha família e à minha esposa.

Agradecimentos

- Inicialmente, agradeço a Deus por ter me dado todas as condições para que eu pudesse realizar este trabalho.
- Ao meu orientador, Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira, por toda a atenção, a motivação, a paciência, o respeito, o senso de humor, e por ter me ajudado nos momentos mais difíceis deste trabalho.
- Aos professores do Departamento de Física da UFC, em especial aos professores Raimundo Nogueira da Costa Filho e Josué Mendes Filho, que me ensinaram a não confundir física com matemática.
- À minha esposa, por todo o amor, pelo seu apoio incondicional, seu exemplo de caráter, e por estar ao meu lado durante todos esses anos.
- Aos meus pais, Rocha e Eliete, pela vida que me deram e por todo o amparo necessário para que eu pudesse chegar até aqui.
- Aos meus avós e pais, Rita Ramos e Miguel Ramos (*in memoriam*), à minha tia e mãe, Maria Socorro Rocha Ramos, ao meu primo e irmão Cirilo, e à minha outra mãe Ester por todo o amor, carinho, e os cuidados dedicados a mim até hoje.
- Aos meus tios, Raimundo, Rita, Gilson, Socorro, Conceição, e à Eliane, por toda a ajuda durante todos esses anos em Fortaleza.
- Aos meus irmãos, Paulo Roberto e Diego.
- A todos os outros membros da família.
- Ao meu amigo Mardônio, pelos seus ensinamentos, direcionamentos e pelo incentivo, desde o pré-vestibular.
- Aos amigos, Philipe, Sílvia, Alberto e Ítalo que muito me ajudaram neste trabalho e que, com certeza, sem eles eu não teria conseguido. Serei eternamente grato.
- Ao Josa (da xerox) pela sua amizade, pelo seu trabalho, e por aceitar os fiados quando o dinheiro acaba.

- Ao Reginaldo (da banquinha) pelo seu café, que muito contribui para um melhor rendimento dos estudantes deste departamento, e pelas suas brincadeiras.
- Ao chefe do Departamento.
- Aos examinadores da banca, pelas suas correções e sugestões, que muito enriqueceram este trabalho.
- Aos funcionários do Departamento de Física, em especial, a Rejane, Ana Cleide e Creuza.
- Ao CNPQ - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo suporte financeiro.

Resumo

Estudamos as estruturas e as propriedades dinâmicas de um cristal clássico bidimensional (2D) em bicamadas de partículas dipolares magnéticas carregadas em um arranjo no qual os dipolos são perpendiculares às camadas e com mesma densidade de partículas em cada camada. A energia do sistema é devido à interação carga - carga (interação coulombiana) e a interação dipolo - dipolo. Devido ao fato dessas interações serem de longo alcance, usamos o método da soma de Ewald para obter uma expressão para a energia envolvendo somas que convergem rapidamente. Comparando as energias de possíveis geometrias do cristal, determinamos o diagrama de fase do sistema em função do parâmetro η (que está relacionado com a distância entre as camadas de dipolos magnéticos carregados e a densidade de partículas) e da intensidade relativa das interações elétrica e magnética. Mudando a intensidade relativa da interação dipolo - dipolo com respeito à interação elétrica, podemos encontrar seis diferentes estruturas cristalinas estáveis em função de η . Uma característica interessante desse sistema é a possibilidade de permanecer em arranjos nos quais as camadas são ou não deslocadas uma em relação a outra, apenas variando a interação magnética entre os dipolos, por exemplo, através de um campo magnético externo. As transições entre as estruturas cristalinas podem ser contínuas e descontínuas. No intuito de investigar a estabilidade das configurações de mínima energia, calculamos o espectro dos fônons do sistema usando a aproximação harmônica. Para isto, recorreremos novamente a técnica de Ewald para obter somas que convergem rapidamente. A análise da relação de dispersão (fônons) revela características do sistema que são de grande utilidade no estudo da transição sólido-líquido (fusão).

Abstract

We study the structural and dynamical properties of a two-dimensional (2D) classical bi-layer crystal of charged magnetic dipolar particles in a setup where the dipoles are oriented perpendicular to the layers and equal density of charged dipolar particles in each layer. The energy of the system is due to the charge - charge interaction (Coulomb interaction) and the dipole - dipole interaction. Due to the long-range nature of the interactions, we use the Ewald summation method to obtain an expression for the energy involving rapidly convergent sums. By comparing the energies of a number of possible crystal geometries, we determine the phase diagram of the system as a function of the parameter η (which is related to the separation between the layers of charged magnetic dipoles and the particle density) and the relative intensity of the magnetic and electrical interactions. By changing the relative intensity of the dipole - dipole interaction with respect to electrical one, we are able to find six different stable crystalline structures as a function of η . An interesting feature of the present model system is the possibility to tune between the matched and staggered arrangements by varying the magnetic interaction between the dipoles, e.g. through an external magnetic field. The phase boundaries of the crystalline structures consist of both continuous and discontinuous transitions. In order to investigate the stability of the minimum energy arrangements we also calculate the phonon spectra of the system within the harmonic approximation. In this case, we resort again on the Ewald technique to obtain the rapidly convergent sums. The analysis of the phonon spectra reveals interesting features which are useful in the study of melting.

Sumário

Lista de Figuras	p. x
1 Introdução	p. 13
1.1 Cristalização de Wigner	p. 13
1.2 Sistemas Coloidais e Fluidos Magnéticos	p. 15
1.3 O Problema	p. 17
1.4 Estrutura da Dissertação	p. 19
2 Métodos Matemáticos	p. 20
2.1 Soma de Ewald	p. 20
2.1.1 Modelo Teórico	p. 21
2.1.2 Método de Ewald do ponto de vista qualitativo	p. 21
2.1.3 Método de Ewald do ponto de vista quantitativo	p. 22
2.2 Aproximação Harmônica	p. 28
2.2.1 Equação de Movimento	p. 29
3 Resultados e Discussões: $T=0$	p. 32
3.1 Modelo do Sistema	p. 32
3.1.1 Energia Estática do Estado Fundamental e Diagrama de Fase	p. 32
3.2 Relação de Dispersão	p. 41
3.2.1 Matriz Dinâmica	p. 43
4 Conclusões e perspectivas	p. 56

Apêndice A – Energia por partícula usando a soma de Ewald	p. 58
A.1 Caso elétrico	p. 58
A.1.1 Energia por partícula de interação coulombiana entre as partículas numa mesma camada	p. 58
A.1.2 Energia por partícula de interação coulombiana entre as partículas em diferentes camadas	p. 63
Referências	p. 73

Lista de Figuras

- 1 Um material com quatro domínios magnéticos. As setas dentro de cada domínio indicam os dipolos magnéticos do material. Figura extraída da Ref. [20] p. 15
- 2 Exemplo de uma partícula esférica multi-domínio ($D > D_c$) e mono-domínio ($D < D_c$), onde D é o diâmetro do material e D_c é o diâmetro crítico. Figura extraída da Ref. [20] p. 16
- 3 Densidade de carga superficial em função do pH do meio para nanopartículas coloidais de ferritas de cobalto. Figura extraída da Ref. [24] p. 18
- 4 (a) Duas redes hexagonais, em princípio, deslocadas uma em relação a outra (SAV) e separadas por uma distância d . Cada partícula possui carga Q e momento de dipolo magnético $\vec{\mu} = \mu\hat{z}$. (b) Figura anterior vista de cima. Figura adaptada da Ref. [49]. p. 33
- 5 (a) Curvas de energia em função de η para as várias redes cristalinas mostradas na Tabela 1, no caso em que $\lambda = 0.04$. (b) Exemplos de transições estruturais de primeira e segunda ordem. No primeiro caso, o sistema muda abruptamente da estrutura rômica (sem alinhamento vertical) para a estrutura hexagonal sem alinhamento vertical. No caso da transição de segunda ordem, o sistema passa da estrutura quadrada (note que $a_2/a_1 = 1$) para rômica, ambas sem alinhamento vertical. p. 40

- 6 Diagrama de fase do sistema. No eixo vertical, temos a intensidade relativa da interação dipolo - dipolo com respeito à interação elétrica. No eixo horizontal, temos o parâmetro η , que para uma densidade fixa, representa a distância entre as camadas. Temos seis estruturas energeticamente favoráveis dependendo dos valores desses parâmetros. As linhas sólidas entre as fases *II* e *III*, e entre as fases *III* e *IV* representam transições de segunda ordem. Todas as outras (para $\lambda \neq 0$) são de primeira ordem. Existem diferentes possibilidades (dependendo de η) de variarmos entre uma dada fase sem alinhamento vertical e a fase hexagonal com alinhamento vertical. Para um dado η , basta variar λ , que pode estar associado, por exemplo, à variação de um campo magnético externo. A fase *I* só aparece para $\lambda = 0$ e valores de η próximos de zero, e sua transição para a fase *II* é contínua[9]. p. 42
- 7 Relação de dispersão da fase *III* (qSAV) ao longo das direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin, para $\lambda = 0.002$ (Fig. (a)) e $\lambda = 0.029$ (Fig. (b)) e diferentes valores de η , como indicado na legenda. Os pontos de alta simetria ao longo da abscissa são rotulados de acordo com a figura auxiliar. As frequências são dadas em termos da frequência característica $\omega_1 = (Q^2 n^{3/2}/m)^{1/2}$ p. 51
- 8 Relação de dispersão da fase *VI* (hCAV) ao longo das direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin, para $\lambda = 0.046$ e dois valores de η , como indicado na legenda. Os pontos de alta simetria ao longo da abscissa são rotulados de acordo com a figura auxiliar. As frequências são dadas em termos da frequência característica $\omega_1 = (Q^2 n^{3/2}/m)^{1/2}$ p. 52
- 9 Relação de dispersão das fases *V* (hSAV) e *VI* (hCAV) ao longo das direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin, para $\eta = 0.8$ e diferentes valores de λ , como indicado na legenda. Os pontos de alta simetria ao longo da abscissa são rotulados de acordo com a figura auxiliar. As frequências são dadas em termos da frequência característica $\omega_1 = (Q^2 n^{3/2}/m)^{1/2}$ p. 53
- 10 Contorno onde as fases qSAV e hCAV são energeticamente favoráveis (círculos) e intervalo de estabilidade (quadrados) em $T = 0$, para $\eta = 0.27$, em função de λ p. 54

- 11 Contorno onde as fases hSAV e hCAV são energeticamente favoráveis (círculos) e intervalo de estabilidade (quadrados) em $T = 0$, para $\eta = 0.8$, em função de λ p. 54
- 12 Contorno onde as fases qSAV e hCAV são energeticamente favoráveis (círculos) e intervalo de estabilidade (quadrados) em $T = 0$, para $\lambda = 0.03$, em função de η p. 55

1 *Introdução*

1.1 **Cristalização de Wigner**

Um aglomerado de partículas interagindo fortemente pode apresentar uma fase estrutural de cristalização, dependendo dos valores de densidade e temperatura. Esta condição geral é observada em sistemas de natureza bastante distinta, de modo que o estudo das propriedades dessa fase estrutural é de interesse fundamental. O fenômeno de cristalização em um gás de elétrons tridimensional (3D), no limite de baixas densidades e temperaturas, foi originalmente previsto por Eugene P. Wigner [1], em 1934. A cristalização de elétrons em três dimensões ainda não foi observada experimentalmente. Em 1971, Crandall e Willians propuseram que um fenômeno de cristalização análogo, deveria ocorrer em um sistema bi-dimensional (2D) de elétrons em superfície de hélio líquido, para densidades suficientemente altas [2].

No regime clássico, o estado termodinâmico de um sistema coulombiano, é determinado pelo parâmetro de acoplamento Γ , definido como a razão entre a energia de interação média e a energia cinética média. Para o sistema 2D clássico de elétrons este parâmetro é dado por

$$\Gamma = \frac{e^2 \sqrt{\pi n}}{K_B T} \quad (1.1)$$

onde e é a carga do elétron, n é a densidade, K_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do sistema [3]. Para $\Gamma < 1$, a energia cinética é dominante, de modo que o sistema se comporta como um gás de elétrons. Para densidades intermediárias, $1 \leq \Gamma \leq 100$, o movimento dos elétrons se torna fortemente correlacionado e o sistema se comporta como um líquido. Para altas densidades, $\Gamma > 100$, a energia potencial coulombiana passa a ser dominante e é esperado que o sistema de elétrons sofra uma transição de fase, formando uma estrutura cristalina [3].

Em 1977, Bonsall e Maradudin, mostraram, através de cálculos analíticos usando o método da soma de Ewald, que um sistema 2D clássico de elétrons numa monocamada se

cristaliza numa estrutura hexagonal (ou triangular) a temperatura zero [4]. Este sistema, denominado cristal de Wigner em uma camada (CW1C), foi observado experimentalmente em 1979, por Grimes e Adams, em elétrons na superfície do hélio líquido, para baixas temperaturas e altas densidades [3].

Atualmente, o fenômeno de cristalização de Wigner é observado em diversos sistemas não-eletrônicos, e o termo cristal de Wigner é também usado em um sentido mais amplo para aglomerados de partículas com interação forte o bastante em relação às flutuações térmicas. Exemplos podem ser encontrados em sistemas bastante diferentes tais como: dispersões coloidais [5], plasmas complexos [6], sistemas biológicos, aglomerados atômicos e moleculares e esferas metálicas [7]. Além do caso carregado, o CW1C pode também ser obtido em um sistema de partículas dipolares, como demonstrado em experimentos realizados em suspensões coloidais bi-dimensionais com partículas paramagnéticas em uma interface gás/líquido [8].

Além da monocamada, CW1C, outro sistema que atrai bastante atenção é o cristal de Wigner numa estrutura de bi-camada (CW2C). Em 1996, Goldoni e Peeters, mostraram através de cálculos analíticos usando o método da soma de Ewald, que o CW2C de partículas carregadas apresenta um diagrama de fase estrutural bastante rico em comparação com CW1C. Cinco diferentes estruturas cristalinas estáveis são observadas em função da distância entre camadas e densidade do sistema [9]. Em 2001, Weis, Levesque e Jorge [10], usando o método de Monte Carlo, identificaram a sequência de fases do estado fundamental do CW2C calculada por Goldoni e Peeters.

Em 2008, Xin Lu *et al.* [11], estudaram o CW2C composto apenas por partículas contendo dipolos orientados perpendicularmente às camadas. Os pesquisadores observaram que devido ao caráter anisotrópico da interação dipolar, a estrutura de menor energia corresponde a uma rede hexagonal em cada plano, para todo o intervalo de parâmetros (distância entre as camadas e densidade do sistema) analisado. Além disso, essas estruturas estão alinhadas ao longo da direção perpendicular às camadas, fato este contrário ao caso do sistema carregado, no qual as redes de ambas as camadas são deslocadas uma em relação à outra ao longo da direção perpendicular às camadas [9].

Mais recentemente, em 2009, uma série de trabalhos abordaram as fases estruturais e suas dependências em função de parâmetros específicos, de sistemas mono- e bi-dispersos com diferentes número de camadas [12, 13].

1.2 Sistemas Coloidais e Fluidos Magnéticos

O termo colóide é usualmente associado a partículas com tamanho variando entre 10 nm e $10\text{ }\mu\text{m}$ (fase dispersa) e que estão dispersas em outro meio material denominado solvente (fase dispersante). Quando a fase dispersa, sólida, é constituída por nanopartículas magnéticas, uniformemente distribuídas em uma fase dispersante, líquida, de natureza polar (água) ou apolar (hexano, benzeno, óleos minerais), esse sistema magnético coloidal é denominado ferrofluido ou fluido magnético [18]. As nanopartículas são mono-domínios magnéticos, usualmente esféricas, com diâmetro (D) abaixo de 15 nm (diâmetro crítico) [18, 31].

Para entender como surgem os mono-domínios magnéticos usaremos o conceito de sólidos ferromagnéticos. Sólidos ferromagnéticos são materiais não-lineares (possuem magnetização mesmo na ausência de campo magnético externo) composto por regiões onde os dipolos magnéticos dos átomos individuais são orientados numa direção fixa; essas regiões são denominadas *domínios magnéticos* [19, 37]. Exemplos de domínios magnéticos são mostrados na Fig. 1. Como exemplos de materiais ferromagnéticos temos o ferro, níquel, cobalto e algumas de suas ligas e compostos [19, 37]. O dipolo magnético é responsável pelas características magnéticas do material e tem sua origem no momento angular orbital e no spin dos elétrons.

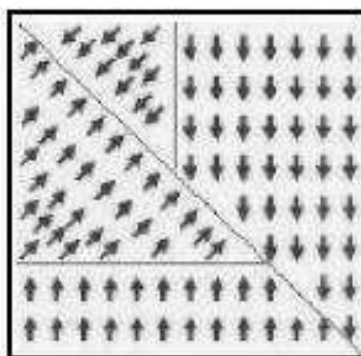


Figura 1: Um material com quatro domínios magnéticos. As setas dentro de cada domínio indicam os dipolos magnéticos do material. Figura extraída da Ref. [20]

Quando o tamanho do material ferromagnético é reduzido, os domínios se fundem em um único, gerando uma partícula mono-domínio. Este tamanho para o qual um material ferromagnético passa de multi-domínio para mono-domínio depende de cada material, e

é denominado tamanho crítico. Se a partícula gerada for esférica, denomina-se diâmetro crítico. Como mostrado na Fig. 2, se o diâmetro for menor do que o diâmetro crítico, temos uma partícula mono-domínio; caso contrário temos um material multi-domínio [20, 31, 32].

Em 1946, Kittel [31] apresentou a primeira estimativa do valor do diâmetro crítico (D_c) a partir do qual a partícula esférica é dita mono-domínio. Esse diâmetro crítico é de, aproximadamente, $15nm$ [31, 30, 21]. As partículas magnéticas com diâmetro (D) menor do que o diâmetro crítico ($D < D_c$), apresentam comportamento *superparamagnético*, devido ao fato de o momento magnético total estar entre o paramagnético e o ferromagnético [22, 30]. Então, a magnetização de saturação é maior nos materiais *superparamagnéticos* do que nos paramagnéticos. Outras características dos materiais *superparamagnéticos* são a ausência de histerese na curva de magnetização, e campo coercivo nulo [30]. Na curva de magnetização de um material, o campo coercivo é o campo magnético necessário para remover a magnetização residual.

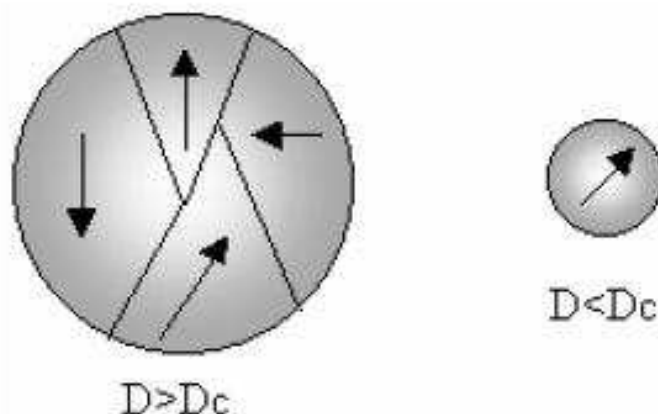


Figura 2: Exemplo de uma partícula esférica multi-domínio ($D > D_c$) e mono-domínio ($D < D_c$), onde D é o diâmetro do material e D_c é o diâmetro crítico. Figura extraída da Ref. [20]

Uma característica fundamental dos sistemas coloidais é a tendência natural de aglomeração das nanopartículas e, conseqüentemente, a precipitação [22]. Para minimizar a possibilidade de aglomeração, as partículas dispersas são grandes o bastante para que o solvente possa ser descrito como um meio contínuo e homogêneo e pequenas o suficiente de modo a apresentar movimento browniano. Além disso, as partículas são revestidas com uma camada de determinadas substâncias, que são escolhidas de acordo com o fim desejado [23]. Dependendo do tipo de revestimento escolhido para se obter a estabilidade

dos fluidos magnéticos, estes podem ser classificados em surfactados ou iônicos.

Nos fluidos magnéticos surfactados, a superfície da nanopartícula é recoberta por uma camada molecular chamada surfactante, com espessura da ordem de 1 a 3 nm , que adere à superfície da partícula criando uma repulsão entre elas, que impede a aglomeração e promove a estabilidade do fluido [18, 19, 21].

Nos fluidos magnéticos iônicos, a estabilidade coloidal está associada à repulsão eletrostática. O solvente é a água e a nanopartícula é carregada com uma densidade superficial de carga elétrica (σ) positiva ou negativa, dependendo do pH do meio. Os íons presentes na solução são adsorvidos à superfície da nanopartícula através de reação ácido-base [18, 19, 21].

Dessa forma, nos fluidos magnéticos surfactados e iônicos, as nanopartículas se mantêm em suspensão na forma de objetos isolados, evitando assim a aglomeração e subsequente precipitação (estabilidade coloidal). Uma amostra típica de fluido magnético contém nanopartículas na concentração de 10^{16} a 10^{17} partículas/ cm^3 . Assim, a distância média entre as partículas situa-se entre 20 e 50 nm [18].

A Fig. 3 mostra a densidade de carga superficial (σ) para nanopartículas coloidais de ferritas de cobalto em função do pH do meio. As superfícies das nanopartículas são carregadas positivamente em meio ácido ($pH < 7$) e negativamente em meio básico ($pH > 7$) [24].

Notemos ainda que os fluidos magnéticos iônicos apresentam em um único sistema, características magnéticas e elétricas.

1.3 O Problema

Os resultados citados anteriormente apontam para outra possibilidade que seria criação e seu estudo, de redes cristalinas compostas de partículas carregadas que possuem também um momento de dipolo magnético permanente. Nesse caso, a estrutura do sistema será o resultado da competição entre a interação coulombiana e o potencial dipolar. Além disso, note que o uso de partículas com propriedades magnéticas é interessante visto que sua organização pode ser alterada pela aplicação de um campo magnético externo, de modo que novas estruturas “adaptadas” ou “sintonizadas” pelo campo externo podem, em princípio, ser obtidas. Essas novas estruturas podem apresentar novas propriedades que venham a ser importantes para aplicações em pesquisa fundamental e/ou tecnologia.

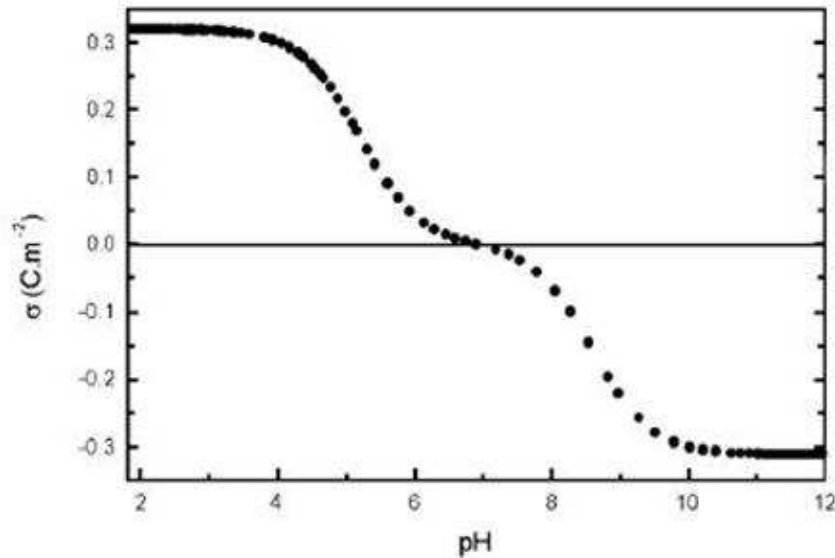


Figura 3: Densidade de carga superficial em função do pH do meio para nanopartículas coloidais de ferritas de cobalto. Figura extraída da Ref. [24]

Como exemplo, pode-se citar o caso de monocamadas de partículas coloidais adsorvidas em substratos periódicos que podem ter sua intensidade variável [15, 16]. Neste caso, é possível explorar a idéia de que a estrutura de bandas do espectro de fônons é variável, de acordo com a intensidade do substrato. Desde que o espectro de fônons está associado às propriedades térmicas, tem-se a possibilidade de criar estruturas cristalinas sobre as quais, em princípio, tais propriedades físicas possam ser controladas.

No caso de partículas coloidais com momento de dipolo magnético, como se pretende considerar neste trabalho, a presença de um campo magnético externo pode permitir controle sobre o espectro de fônons do sistema e, conseqüentemente, sobre as propriedades físicas a ele relacionadas. O ponto motivador aqui é o fato de que o estudo das diferentes fases cristalinas apresentadas pelo sistema é importante pela possibilidade real de criá-las experimentalmente, visto que sistemas coloidais são, atualmente, altamente “controláveis” [25], e com importantes aplicações científicas e tecnológicas tais como novos materiais com *band-gap* óptico (os chamados cristais fotônicos) [26], peneiras moleculares [27] e micro- ou nano-filtros com porosidade desejáveis [28]. Nano peneiras e filtros podem ser construídos em camadas coloidais confinadas em interfaces [28].

Por fim, e em associação à nanociência, destacamos que em estruturas ordenadas de sistemas coloidais, mono- e bi-dispersos, na escala *nanométrica* as distâncias envolvidas estão, em alguns casos, fora de uma escala “natural” de comprimento, gerando pro-

priedades que são fortemente dependentes da forma e tamanho do nanocristal. Nesse limite, novas estruturas cristalinas têm sido obtidas artificialmente [29]. Portanto, a caracterização de tais estruturas é de extrema relevância científica.

1.4 Estrutura da Dissertação

No capítulo 2, abordamos as ferramentas matemáticas utilizadas durante toda a dissertação, a saber: o método da soma de Ewald e a aproximação harmônica. Para introduzir e exemplificar a importância da soma de Ewald, utilizamos um sistema cúbico de partículas carregadas com interação coulombiana, sob condições de contorno periódicas e calculamos a energia do sistema. Por outro lado, a aproximação harmônica é discutida utilizando-se, como exemplo, um cristal bidimensional com p átomos por célula unitária.

No capítulo 3, calculamos as estruturas e a relação de dispersão, ambas em temperatura zero, de um cristal clássico de dipolos magnéticos carregados em estruturas de bicamadas.

No capítulo 4, apresentamos as conclusões do trabalho e as perspectivas para estudos futuros.

2 *Métodos Matemáticos*

Neste capítulo, apresentamos as ferramentas matemáticas usadas neste trabalho. A primeira delas é a técnica da soma de Ewald, usada em sistemas com grande número de partículas cujas interações são de longo alcance, no intuito de alcançar melhor precisão e rapidez do ponto de vista numérico. Como exemplo do uso da soma de Ewald, abordaremos um sistema cúbico de cargas pontuais sob condições de contorno periódicas, eletricamente neutro, com interação coulombiana e usaremos a soma de Ewald para obtermos uma expressão para a energia do sistema em termos de expressões que convergem rapidamente. O método da soma de Ewald é o mais conhecido entre os métodos de soma de redes. No entanto, outros métodos igualmente eficientes existem na literatura, tais como a soma de Lekner e soma de dipolos [13, 33].

Em seguida, comentaremos sobre a aproximação harmônica, usada para a obtenção dos modos normais de vibração de um sistema cristalino e caracterização do mesmo em relação à sua estabilidade estrutural. Na aproximação harmônica, as partículas executam pequenas oscilações (comparadas com a distância entre elas) em torno de suas respectivas posições de equilíbrio, onde a hipótese de que a energia potencial só depende da posição é assumida.

2.1 Soma de Ewald

Interações de longo alcance aparecem frequentemente em problemas físicos. Como exemplo, temos a interação eletrostática entre cargas e a interação dipolo-dipolo. Em simulação computacional de sistemas muito grandes de cargas ou partículas com interação de longo alcance, é comum usar a condição de contorno periódica de Born-von Karman para o cálculo da energia eletrostática de interação entre as cargas, que não é um problema simples [17, 34, 35]. Isso é devido ao grande esforço computacional exigido nos cálculos e, mesmo com computadores de alto poder de processamento, o cálculo direto é impraticável. Além disso, não se pode dizer que existe uma distância a partir da qual

podemos desprezar as interações entre partículas, como é o caso em interações de curto alcance, sob pena de que a acurácia dos resultados fica fortemente comprometida. Esse é um dos muitos contextos onde o Método de Ewald [38] é importante pois é uma técnica que transforma, matematicamente, expressões de longo alcance em outras equivalentes mas de curto alcance e que torna o esforço computacional bem menor. Nas próximas subseções iremos expor o método de Ewald detalhadamente.

2.1.1 Modelo Teórico

Consideremos um sistema cúbico de N cargas pontuais, eletricamente neutro, sob condições de contorno periódicas, com interação coulombiana. A energia eletrostática desse sistema é dada por

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\vec{n}}' \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}|} \quad (2.1)$$

onde

$$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j, \quad (2.2)$$

e

$$\vec{n} = (n_x L, n_y L, n_z L) \quad (2.3)$$

é o vetor da rede, com n_x, n_y, n_z inteiros e L é o comprimento dos lados do cubo. A vírgula no somatório significa que devemos omitir o termo em que $i = j$ quando $\vec{n} = 0$. A energia dada pela expressão (2.1), além de convergir lentamente é condicionalmente convergente, e isso significa que, dependendo da ordem em que os termos são somados, obtemos um valor diferente da energia do sistema, o que é fisicamente inconsistente [39]. Dessa forma, essa expressão não é interessante do ponto de vista computacional, o que torna necessário encontrar uma outra expressão para a energia que seja equivalente a anterior, mas que convirja rapidamente, e que seja absolutamente convergente. Esse é o intuito do método de Ewald.

2.1.2 Método de Ewald do ponto de vista qualitativo

A idéia do método de Ewald é a seguinte: primeiro, cada carga pontual é envolvida por uma distribuição de carga de mesma magnitude, mas de sinal oposto, que se estende radialmente a partir carga. Por ser mais simples, escolhemos uma distribuição gaussiana de carga. Com essa distribuição, a interação acontece apenas entre as cargas mais próximas,

ou seja essa distribuição blindada a interação entre as cargas mais próximas, não permitindo interação entre cargas distantes. Segundo, a energia eletrostática total blindada é então calculada no espaço real. Terceiro, uma distribuição gaussiana de carga, de mesma magnitude, mas de sinal contrário a anterior é adicionada. Ou seja, somamos e subtraímos uma distribuição gaussiana de carga. Assim, a energia do sistema não é alterada, e continua sendo devido a distribuição original de cargas pontuais. Essa distribuição gaussiana que cancela a primeira é somada no espaço recíproco.

2.1.3 Método de Ewald do ponto de vista quantitativo

Antes de iniciarmos a dedução da expressão da soma de Ewald, é necessário citarmos que o resultado depende do tipo de meio que envolve o sistema. Mais precisamente, o resultado final depende da constante dielétrica do meio. A soma de Ewald é dada em termos de quatro contribuições, explicitadas a seguir [40]:

$$E = E^r + E^k + E^{self} + E^d \quad (2.4)$$

onde E^r é a contribuição dada no espaço real, E^k é a contribuição no espaço recíproco, E^{self} é o termo de auto-interação que deve ser subtraído (esse termo tem o sinal negativo), e E^d é o termo de superfície que é uma energia associada com uma camada dipolar sobre a superfície do sistema, devido ao meio que envolve o sistema. Esse termo é dado por [40]

$$E^d = \frac{2\pi}{(2\epsilon + 1)V} \left| \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i \right|^2 \quad (2.5)$$

onde ϵ é a constante dielétrica do meio e V é o volume do cubo. Se o meio circundante é um bom condutor ($\epsilon = \infty$), então $E^d = 0$. Por outro lado, se o meio é o vácuo ($\epsilon = 1$), temos que E^d é

$$E^d = \frac{2\pi}{3V} \left| \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i \right|^2. \quad (2.6)$$

Então, temos a seguinte relação [17],

$$E(\epsilon = \infty) = E(\epsilon = 1) - \frac{2\pi}{3V} \left| \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i \right|^2. \quad (2.7)$$

Vamos obter a expressão da soma de Ewald para o caso em que o meio circundante é um condutor ($\epsilon = \infty$). Nesse caso, como já discutimos, não temos o termo de superfície. O

potencial em \vec{r} devido a uma partícula i de carga q_i em \vec{r}_i é

$$\phi_i(\vec{r}) = \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}. \quad (2.8)$$

Assim, o potencial que as N partículas carregadas mais suas cargas imagens, em $\vec{r}_i + \vec{n}$, sob condições de contorno periódicas, geram em \vec{r} , é escrito como

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{\vec{n}} \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{|\vec{r}_i - \vec{r} + \vec{n}|}. \quad (2.9)$$

Dessa forma, o potencial na posição \vec{r}_i da partícula i fica

$$\phi(\vec{r}_i) = \sum_{\vec{n}} \sum_{j=1}^{N'} \frac{q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{n}|}. \quad (2.10)$$

A vírgula no somatório da equação (2.10) é para indicar que devemos excluir a partícula i no somatório. No intuito de facilitar os cálculos, vamos definir o potencial gerado por todas as partículas mais suas imagens, excluindo a partícula i , em uma posição \vec{r} qualquer, como [41]

$$\phi_{[i]}(\vec{r}) \equiv \phi(\vec{r}) - \phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{n}} \sum_{j=1}^{N'} \frac{q_j}{|\vec{r} - \vec{r}_j + \vec{n}|}. \quad (2.11)$$

Comparando esta equação com a equação (2.1), concluímos que

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{[i]}(\vec{r}_i). \quad (2.12)$$

A densidade de carga para uma carga pontual q_i é dada por

$$\rho_i(\vec{r}) = q_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i). \quad (2.13)$$

Pelo método de Ewald, podemos escrever esta densidade de carga, como

$$\rho_i(\vec{r}) = \rho_i^S(\vec{r}) + \rho_i^L(\vec{r}) \quad (2.14)$$

onde

$$\rho_i^S(\vec{r}) = q_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) - q_i G(\vec{r} - \vec{r}_i), \quad (2.15)$$

$$\rho_i^L(\vec{r}) = q_i G(\vec{r} - \vec{r}_i), \quad (2.16)$$

e

$$G(\vec{r}) = \frac{\alpha^3}{\pi^{\frac{3}{2}}} \exp(-\alpha^2 r^2). \quad (2.17)$$

Dessa forma, somamos e subtraímos uma distribuição de carga gaussiana $G(\vec{r})$ a cada

carga pontual do sistema. Com isso, o potencial de uma carga pontual pode ser escrito da seguinte forma,

$$\phi_i(\vec{r}) = \phi_i^S(\vec{r}) + \phi_i^L(\vec{r}) \quad (2.18)$$

onde $\phi_i^S(\vec{r})$ e $\phi_i^L(\vec{r})$, são os potenciais devido as distribuições de carga $\rho_i^S(\vec{r})$ e $\rho_i^L(\vec{r})$, respectivamente. Usando a definição (2.12), podemos ainda escrever as seguintes equações,

$$\phi_{[i]}(\vec{r}) = \phi_{[i]}^S(\vec{r}) + \phi_{[i]}^L(\vec{r}) \quad (2.19)$$

$$\phi_{[i]}(\vec{r}) = \phi_{[i]}^S(\vec{r}) + \phi^L(\vec{r}) - \phi_i^L(\vec{r}). \quad (2.20)$$

Então, a equação (2.12) pode ser reescrita como

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{[i]}^S(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi^L(\vec{r}_i) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_i^L(\vec{r}_i) \quad (2.21)$$

tal que

$$E = E^S + E^L - E^{self} \quad (2.22)$$

onde

$$E^S = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{[i]}^S(\vec{r}_i), \quad (2.23)$$

$$E^L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi^L(\vec{r}_i), \quad (2.24)$$

$$E^{self} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_i^L(\vec{r}_i). \quad (2.25)$$

Usando a equação de Poisson na forma integral, temos

$$\phi_i^S(\vec{r}) = q_i \int \frac{\delta(\vec{r} - \vec{r}_i) - G(\vec{r} - \vec{r}_i)}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} dV, \quad (2.26)$$

donde

$$\phi_i^S(\vec{r}) = \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} - q_i \int \frac{G(\vec{r} - \vec{r}_i)}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} dV, \quad (2.27)$$

onde usamos uma propriedade da função delta

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{a}) d\vec{r} = f(\vec{a}). \quad (2.28)$$

Por outro lado,

$$\phi_i^L(\vec{r}) = q_i \int \frac{G(\vec{r} - \vec{r}_i)}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} dV. \quad (2.29)$$

Como a distribuição gaussiana só depende de r , é mais conveniente encontrar o potencial devido a uma distribuição de carga gaussiana via equação de Poisson na forma diferencial. Assim, temos

$$\nabla^2 \phi_i^L(\vec{r}) = -4\pi\rho_i^L(\vec{r}) \quad (2.30)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi_i^L(\vec{r})}{\partial r} \right) = -4\pi q_i G(\vec{r} - \vec{r}_i). \quad (2.31)$$

onde usamos o laplaciano em coordenadas esféricas. A equação (2.31) pode ser reescrita como

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \phi_i^L(r)) = -4\pi q_i G(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (2.32)$$

que resulta em

$$\phi_i^L(\vec{r}) = \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \operatorname{erf}(\alpha|\vec{r} - \vec{r}_i|) \quad (2.33)$$

que é o potencial devido a uma distribuição gaussiana de carga centrada em \vec{r}_i . Aqui, erf é a função erro, definida por

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (2.34)$$

Observe que para $\vec{r} \gg \vec{r}_i$, ou seja, para grandes distâncias, temos que, $\phi_i^L(\vec{r}) = \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}$, pois $\operatorname{erf}(\infty) = 1$. Tal resultado é consistente com a teoria eletromagnética, que diz que o potencial a grandes distâncias de uma distribuição de carga comporta-se como se fosse o potencial devido a uma carga pontual [37]. Uma outra função que iremos usar é a função erro complementar. Tal função, é definida por

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt. \quad (2.35)$$

Como

$$\operatorname{erf}(x) + \operatorname{erfc}(x) = 1, \quad (2.36)$$

$\phi_i^S(\vec{r})$ é dado por

$$\phi_i^S(\vec{r}) = \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \operatorname{erfc}(\alpha|\vec{r} - \vec{r}_i|) \quad (2.37)$$

que é o potencial devido a uma carga pontual mais uma distribuição gaussiana de carga com sinal contrário. Assim, para grandes distâncias, temos $\phi_i^S = 0$, uma vez que $\operatorname{erfc}(\infty) = 0$. Esse resultado pode ser pensado em termos da expansão de multipolo estudada em eletromagnetismo, que nos mostra que o primeiro termo da expansão quando a carga total é zero (que é o caso para ϕ_i^S) é o termo de dipolo que cai com $1/r^2$ [37]. A função erro é uma função de longo alcance, e dessa forma, o potencial dado na equação (2.33) ainda não resolve o nosso problema. Por outro lado, a função erro complementar é

de curto alcance, e o potencial em (2.37) atende ao objetivo. Então,

$$\phi^S(\vec{r}) = \sum_{\vec{n}} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{|\vec{r} - \vec{r}_j + \vec{n}|} \operatorname{erfc}(\alpha|\vec{r} - \vec{r}_j + \vec{n}|) \quad (2.38)$$

$$\phi_{[i]}^S(\vec{r}) = \sum_{\vec{n}} \sum_{j=1}^{N'} \frac{q_j}{|\vec{r} - \vec{r}_j + \vec{n}|} \operatorname{erfc}(\alpha|\vec{r} - \vec{r}_j + \vec{n}|), \quad (2.39)$$

e a equação (2.23) torna-se

$$E^S = \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N'} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{n}|} \operatorname{erfc}(\alpha|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{n}|) \quad (2.40)$$

que resolve parte do nosso problema. O fato de o potencial em (2.33) ser de longo alcance, é útil para calcularmos todas as autointerações existentes no nosso sistema, o que não é possível quando a função erro complementar está presente, pois esta é de curto alcance e não varre todas as partes do sistema. Para calcularmos as autointerações, vamos usar o seguinte resultado,

$$\lim_{x \rightarrow 0} \operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} x \quad (2.41)$$

que é obtido usando a definição da função erro e a série de Taylor da função exponencial. Assim, usando (2.33) e (2.41), temos que

$$\phi_i^L(\vec{r}_i) = q_i \lim_{\vec{r} \rightarrow \vec{r}_i} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \operatorname{erfc}(\alpha|\vec{r} - \vec{r}_i|) \quad (2.42)$$

$$\phi_i^L(\vec{r}_i) = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} q_i. \quad (2.43)$$

Com esta última equação e a equação (2.25),

$$E^{self} = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (2.44)$$

que é o termo de autointeração que deve ser subtraído da energia total do sistema. O nosso próximo passo agora é encontrar uma maneira de obter o termo E^L da energia na equação (2.24) numa forma que seja de curto alcance, uma vez que a equação (2.33) não é interessante para esse fim. A densidade de carga gaussiana para uma carga é dada na equação (2.16). A densidade total de carga devido a todas as cargas mais suas cargas imagens é dada por

$$\rho^L(\vec{r}) = \sum_{\vec{n}} \sum_{j=1}^N q_j G(\vec{r} - \vec{r}_j + \vec{n}). \quad (2.45)$$

Como a densidade de carga gaussiana e o potencial são periódicos, ambos podem ser

expandidos em série de Fourier como

$$\phi^L(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \hat{\phi}^L(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.46)$$

$$\rho^L(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \hat{\rho}^L(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.47)$$

tal que

$$\nabla^2 \phi^L(\vec{r}) = -4\pi \rho^L(\vec{r}) \quad (2.48)$$

$$k^2 \hat{\phi}^L(\vec{k}) = 4\pi \hat{\rho}^L(\vec{k}) \quad (2.49)$$

$$\hat{\phi}^L(\vec{k}) = \frac{4\pi}{k^2} \hat{\rho}^L(\vec{k}). \quad (2.50)$$

Por outro lado, os coeficientes $\hat{\rho}^L(\vec{k})$ da série de Fourier (2.47) são,

$$\hat{\rho}^L(\vec{k}) = \int_V \rho^L(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r}. \quad (2.51)$$

Substituindo (2.45) em (2.51), temos

$$\hat{\rho}^L(\vec{k}) = \int_V \sum_{\vec{n}} \sum_{j=1}^N q_j G(\vec{r} - \vec{r}_j + \vec{n}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r}. \quad (2.52)$$

Como \vec{n} varre todas as células que formam o sistema periódico, a integral acima pode ser reescrita como

$$\hat{\rho}^L(\vec{k}) = \sum_{j=1}^N q_j \int_{-\infty}^{\infty} G(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.53)$$

cuja integral acima é a transformada de Fourier de uma gaussiana. Usando o fato de que a transformada de Fourier de uma gaussiana é outra gaussiana [36] e fazendo uma mudança de variáveis simples, temos que

$$\hat{\rho}^L(\vec{k}) = \sum_{j=1}^N q_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} e^{-k^2/4\alpha^2} \quad (2.54)$$

e usando (2.50), a equação (2.46) fica

$$\phi^L(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k} \neq 0} \sum_{j=1}^N \frac{4\pi}{k^2} q_j e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}_j)} e^{-k^2/4\alpha^2}. \quad (2.55)$$

Observe que para $k = 0$,

$$\phi^L(\vec{r}) = 4\pi \frac{1}{V} \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\sum_{j=1}^N q_j}{k^2}. \quad (2.56)$$

Ou seja, se o sistema não for eletricamente neutro, a energia do sistema diverge, e se o

sistema for eletricamente neutro esse termo é igual a zero. Vemos assim que a condição de que o sistema seja eletricamente neutro aparece explicitamente nos cálculos. Assim, substituindo (2.55) em (2.24), encontramos

$$E^L = \frac{1}{2V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} q_i q_j e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} e^{-k^2/4\alpha^2}. \quad (2.57)$$

Então, a energia do sistema quando o meio circundante for um condutor ou vácuo, é dada pelas equações (2.7), (2.40), (2.44), e (2.57). Para o segundo caso,

$$\begin{aligned} E(\epsilon = 1) &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N'} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}|} \operatorname{erfc}(\alpha|\vec{r}_{ij} + \vec{n}|) + \\ &\frac{1}{2V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} q_i q_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}} e^{-k^2/4\alpha^2} - \\ &\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{2\pi}{3V} \left| \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i \right|^2. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Concluindo, reescrevemos a energia eletrostática de um sistema de N cargas pontuais, eletricamente neutro, sob condições de contorno periódicas, em uma outra forma equivalente, mas que convirja rapidamente. Assim, temos uma expressão que é interessante do ponto de vista numérico.

2.2 Aproximação Harmônica

Como veremos no próximo capítulo, para determinar as configurações do cristal clássico de dipolos magnéticos carregados em bicamadas, calculamos a energia do sistema considerando todas as partículas em repouso (do ponto de vista quântico esta suposição viola o princípio da incerteza) nas suas respectivas posições de equilíbrio em $T = 0$ e usamos o critério de mínima energia. Ou seja, a configuração de menor energia dentre as consideradas é assumida como o estado fundamental do sistema.

Em $T \neq 0$ (mas muito menor que a temperatura de fusão do cristal) vamos considerar que as partículas executam pequenas vibrações, comparadas com a distância entre as partículas, em torno de suas respectivas posições de equilíbrio (flutuações térmicas) e que a energia potencial do cristal é função apenas das posições instantâneas das partículas. Neste contexto, podemos usar a aproximação harmônica, que consiste em expandir a en-

energia potencial do cristal usando a série de Taylor, em torno das respectivas posições de equilíbrio de cada partícula, até segunda ordem. Depois disso, encontramos as equações de movimento das partículas que, a princípio, geram soluções muito complicadas, pois são equações diferenciais acopladas. No entanto, levando em conta a periodicidade do sistema e interessados em soluções do sistema como um todo (movimento coletivo), usamos uma solução do tipo ondas planas. Dessa forma, obtemos a matriz dinâmica, que através dos seus autovalores, que são as frequências ao quadrado, nos dá a relação de dispersão do sistema, e cujos autovetores dão a direção de vibração. Como a matriz dinâmica é hermitiana, temos que os autovalores são reais e os autovetores são ortogonais. Vale ressaltar que a relação de dispersão é importante, pois complementa o estudo das possíveis estruturas do sistema, determinando se tais estruturas são ou não estáveis. Uma configuração é dita estável se todos os autovalores da matriz dinâmica forem positivos. Por outro lado, se pelo menos um dos autovalores for negativo, então a estrutura é instável.

2.2.1 Equação de Movimento

Consideremos um cristal bidimensional formado por um número infinito de células unitárias, e que cada uma delas tenha p átomos. O vetor posição do k -ésimo átomo na l -ésima célula unitária é dado por [42, 43, 44],

$$\vec{R}(lk) = \vec{R}(l) + \vec{R}(k) \quad (2.59)$$

com

$$\vec{R}(l) = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 \quad (2.60)$$

onde l_1, l_2 são números inteiros e \vec{a}_1, \vec{a}_2 são os vetores de translação primitivos da rede. No caso em que o k -ésimo átomo na l -ésima célula unitária executa pequenas oscilações (comparadas com a distância entre os átomos) $\vec{u}(lk)$, temos que o vetor posição agora é dado por,

$$\vec{X}(lk) = \vec{R}(lk) + \vec{u}(lk). \quad (2.61)$$

Na hipótese de que a energia potencial total ϕ do cristal é função apenas da posição instantânea dos átomos, podemos expandir ϕ em série de Taylor em torno das posições de equilíbrio $\vec{R}(lk)$ [42, 43, 44]. Ou seja,

$$\phi = \phi_0 + \sum_{l,k,\alpha} \phi_\alpha(lk) u_\alpha(lk) + \frac{1}{2} \sum_{l,k,\alpha} \sum_{l',k',\beta} \phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') u_\alpha(lk) u_\beta(l'k') + \dots \quad (2.62)$$

onde $\alpha, \beta = x, y$. Além disso, temos que

$$\phi_\alpha(lk) = \left. \frac{\partial \phi}{\partial u_\alpha(lk)} \right|_{\text{equilíbrio}} \quad (2.63)$$

$$\phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') = \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial u_\alpha(lk) \partial u_\beta(l'k')} \right|_{\text{equilíbrio}}. \quad (2.64)$$

Na configuração de equilíbrio, a força que atua em cada partícula é zero. Assim, como a energia cinética do cristal é

$$T = \sum_{l,k,\alpha} \frac{p_\alpha^2(lk)}{2m_k}, \quad (2.65)$$

o Hamiltoniano $H = T + \phi$ é dado por

$$H = \sum_{l,k,\alpha} \frac{p_\alpha^2(lk)}{2m_k} + \phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{l,k,\alpha} \sum_{l',k',\beta} \phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') u_\alpha(lk) u_\beta(l'k'). \quad (2.66)$$

Usando as equações de Hamilton,

$$\dot{u}_\alpha(lk) = \frac{\partial H}{\partial p_\alpha(lk)} \quad (2.67)$$

$$\dot{p}_\alpha(lk) = -\frac{\partial H}{\partial u_\alpha(lk)}, \quad (2.68)$$

as equações de movimento do cristal são

$$m_k \ddot{u}_\alpha(lk) = - \sum_{l',k',\beta} \phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') u_\beta(l'k'). \quad (2.69)$$

Devido à periodicidade do cristal, procuramos soluções do tipo onda plana na forma

$$u_\alpha(lk) = \frac{1}{\sqrt{m_k}} e_\alpha(k) \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{R}(lk) - \omega t)] \quad (2.70)$$

onde, como já vimos, $\vec{R}(lk) = \vec{R}(l) + \vec{R}(k)$ é a posição de do k -ésimo átomo na l -ésima célula unitária e, $e_\alpha(k)$ dá a direção de vibração. Substituindo (2.70) em (2.69), obtemos

$$\sum_{k',\beta} C_{\alpha\beta}(kk' | \vec{q}) e_\beta(k' | \vec{q}) = \omega_j^2(\vec{q}) e_\alpha(k | \vec{q}) \quad (2.71)$$

onde

$$C_{\alpha\beta}(kk' | \vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \sum_{l'} \phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') \exp[-i\vec{q} \cdot (\vec{R}(lk) - \vec{R}(l'k'))] \quad (2.72)$$

é a matriz dinâmica do sistema. A matriz acima, é uma matriz hermitiana $2p \times 2p$, onde p é o número de partículas por célula unitária [46, 48]. Devido à invariância translacional, temos a seguinte relação para as constantes de força [42]

$$\sum_{lk, l'k'} \phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') = 0. \quad (2.73)$$

Da equação (2.70), podemos ver porque os autovalores da matriz dinâmica têm que ser positivos para a estrutura ser estável. Notemos que para um dado autovalor negativo, a frequência se torna imaginária e assim, a amplitude do movimento dos átomos aumenta exponencialmente com o tempo, o que acarreta uma instabilidade da estrutura [45, 47].

3 *Resultados e Discussões: $T=0$*

3.1 Modelo do Sistema

3.1.1 Energia Estática do Estado Fundamental e Diagrama de Fase

O modelo estudado consiste de um cristal clássico em uma estrutura de bicamadas de partículas magnéticas dipolares carregadas com densidade total n . As partículas são igualmente distribuídas sobre as camadas, cada uma com densidade $n_s = n/2$. Cada partícula possui carga Q e momento de dipolo magnético $\vec{\mu} = \mu\hat{z}$ e estão dispostas em dois planos paralelos ao longo das direções (x,y) , separados por uma distância d ao longo da direção z ; ou seja, os dipolos são perpendiculares a esses planos. O cristal é considerado como uma rede $2D$ na qual cada célula unitária possui duas partículas situadas em camadas opostas. No intuito de facilitar os cálculos, denominamos as camadas como A e B, tal que as posições de equilíbrio das partículas em cada uma são dadas, respectivamente, por:

$$\vec{R}_A = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2, \quad (3.1)$$

$$\vec{R}_B = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + \vec{c}, \quad (3.2)$$

onde l_1 e l_2 são números inteiros, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores primitivos de translação, e \vec{c} é um vetor bidimensional associado à posição relativa entre as camadas ao longo do plano xy , como ilustrado na Fig. 4. Ou seja, se $\vec{c} = \vec{0}$, significa que as camadas não estão deslocadas uma em relação a outra, estando portanto alinhadas verticalmente. No caso $\vec{c} \neq \vec{0}$, as camadas estão deslocadas uma em relação a outra ao longo do plano xy . Definimos, portanto, o caso com alinhamento vertical (CAV), no qual $\vec{c} = \vec{0}$ e o caso sem alinhamento vertical (SAV) no qual $\vec{c} \neq \vec{0}$.

Consideramos a energia do sistema como sendo dada pela interação carga-carga (interação coulombiana) e pela interação dipolo-dipolo, entre partículas numa mesma camada

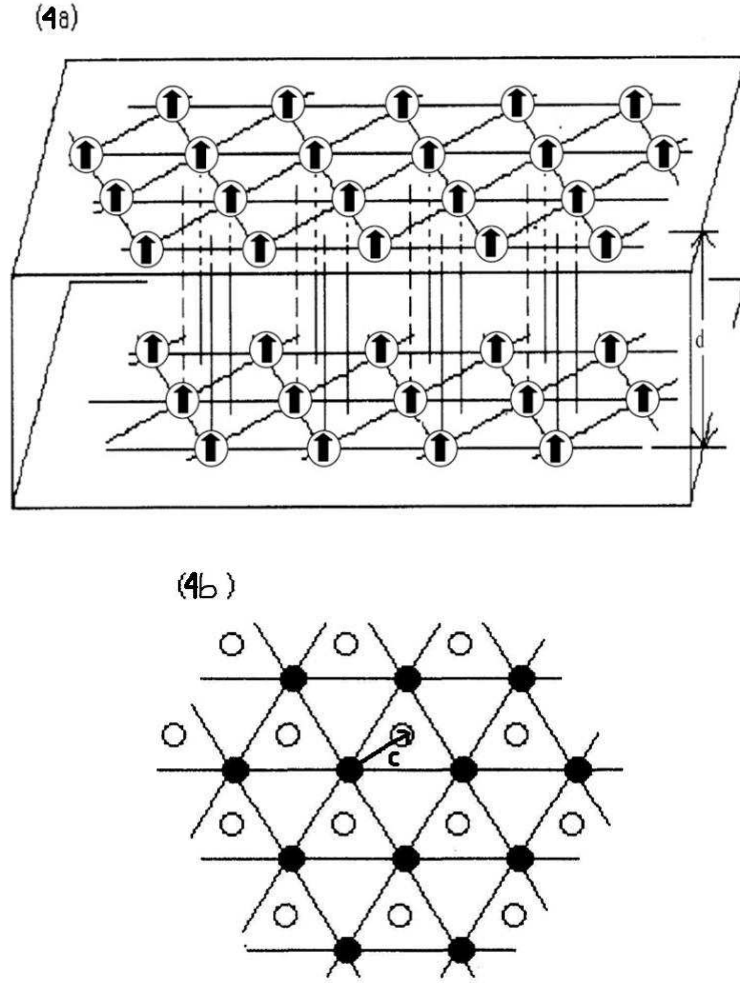


Figura 4: (a) Duas redes hexagonais, em princípio, deslocadas uma em relação a outra (SAV) e separadas por uma distância d . Cada partícula possui carga Q e momento de dipolo magnético $\vec{\mu} = \mu\hat{z}$. (b) Figura anterior vista de cima. Figura adaptada da Ref. [49].

e em camadas diferentes. Assim, a energia total é dada por

$$V = V_{el} + V_{mag} \quad , \quad (3.3)$$

onde,

$$V_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}_A \neq \vec{R}'_A} \frac{Q^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}'_A|} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}_B \neq \vec{R}'_B} \frac{Q^2}{|\vec{R}_B - \vec{R}'_B|} + \sum_{\vec{R}_A, \vec{R}_B} \frac{Q^2}{[|\vec{R}_A - \vec{R}_B|^2 + d^2]^{1/2}} \quad , \quad (3.4)$$

é a interação carga-carga e

$$V_{mag} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}_A \neq \vec{R}'_A} \frac{\mu^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}'_A|^3} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}_B \neq \vec{R}'_B} \frac{\mu^2}{|\vec{R}_B - \vec{R}'_B|^3} + \sum_{\vec{R}_A, \vec{R}_B} \frac{\mu^2 (|\vec{R}_A - \vec{R}_B|^2 - 2d^2)}{[|\vec{R}_A - \vec{R}_B|^2 + d^2]^{5/2}} \quad , \quad (3.5)$$

é a interação magnética dipolo-dipolo, onde d é a distância entre os planos ao longo da direção z . A multiplicação por $\frac{1}{2}$ evita dupla contagem. Como as duas camadas são equivalentes e estamos desconsiderando efeitos de superfície, a energia potencial por partícula fica

$$E = \frac{V}{N} = E_{el} + E_{mag} \quad (3.6)$$

com

$$E_{el} = \frac{1}{2}(E_{0E} + E_{IE}) \quad , \quad (3.7)$$

$$E_{mag} = \frac{1}{2}(E_{0M} + E_{IM}) \quad , \quad (3.8)$$

onde

$$E_{0E} = \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \frac{Q^2}{|\vec{R}|} \quad (3.9)$$

e

$$E_{0M} = \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \frac{\mu^2}{|\vec{R}|^3} \quad (3.10)$$

representam, respectivamente, a energia de interação elétrica e magnética numa mesma camada, e $\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2$. Por outro lado,

$$E_{IE} = \sum_{\vec{R}} \frac{Q^2}{[|\vec{R} + \vec{c}|^2 + d^2]^{1/2}} \quad (3.11)$$

e

$$E_{IM} = \sum_{\vec{R}} \frac{\mu^2 (|\vec{R} + \vec{c}|^2 - 2d^2)}{[|\vec{R} + \vec{c}|^2 + d^2]^{5/2}} \quad (3.12)$$

representam, respectivamente, a energia de interação elétrica e magnética entre as camadas. Seguindo as Refs. [4, 14, 9, 11] definiremos as seguintes funções:

$$T_0(\vec{r}, \vec{q}) = e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{R}} \frac{e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{R})}}{|\vec{r} - \vec{R}|} - \frac{1}{r} \quad (3.13)$$

$$T_I(\vec{r}, \vec{q}) = e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{R}} \frac{e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{R} + \vec{c})}}{[|\vec{r} - \vec{R} + \vec{c}|^2 + d^2]^{1/2}} \quad (3.14)$$

$$\psi_0(\vec{r}, \vec{q}) = e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \frac{e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r} + \vec{R})}}{|\vec{r} + \vec{R}|^3} \quad (3.15)$$

$$\psi_I(\vec{r}, \vec{q}) = e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{R}} \left(\frac{e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r} + \vec{R} + \vec{c})}}{|\vec{r} + \vec{R}|^3} + \frac{-3d^2 e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r} + \vec{R} + \vec{c})}}{|\vec{r} + \vec{R}|^5} \right) \quad (3.16)$$

Além disso, $\psi_I(\vec{r}, \vec{q})$ pode ser reescrita como

$$\psi_I(\vec{r}, \vec{q}) = \psi_{I1}(\vec{r}, \vec{q}) - 3d^2\psi_{I2}(\vec{r}, \vec{q}) \quad (3.17)$$

com

$$\psi_{I1}(\vec{r}, \vec{q}) = \sum_{\vec{R}} \frac{e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R} + \vec{c})}}{|\vec{r} + \vec{R}|^3} \quad (3.18)$$

e

$$\psi_{I2}(\vec{r}, \vec{q}) = \sum_{\vec{R}} \frac{e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R} + \vec{c})}}{|\vec{r} + \vec{R}|^5} \quad (3.19)$$

onde

$$|\vec{r} + \vec{R}| \equiv [|\vec{r} + \vec{R} + \vec{c}|^2 + d^2]^{1/2}. \quad (3.20)$$

Com essas funções, as equações (3.7) a (3.10) são dadas por,

$$E_{0E} = Q^2 \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} T_0(\vec{r}, \vec{0}), \quad (3.21)$$

$$E_{IE} = Q^2 \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} T_I(\vec{r}, \vec{0}), \quad (3.22)$$

$$E_{0M} = \mu^2 \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} \psi_0(\vec{r}, \vec{0}), \quad (3.23)$$

$$E_{IM} = \mu^2 \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} \psi_I(\vec{r}, \vec{0}). \quad (3.24)$$

Como ambas as interações são de longo alcance, utilizaremos o método da soma de Ewald para transformar T_0 , ψ_0 , T_I e ψ_I em expressões que convergem rapidamente. Para o caso elétrico (os detalhes dos cálculos estão no apêndice A), seguindo as Refs. [4, 14, 9], as expressões transformadas são,

$$\begin{aligned} T_0(\vec{r}, \vec{q}) &= \sqrt{n_s} \sum_{\vec{G}} e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \Phi \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|^2}{4\pi n_s} \right) + \sqrt{n_s} \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} \Phi(\pi n_s |\vec{r} - \vec{R}|^2) + \\ &\quad \sqrt{n_s} \Phi(\pi n_s |\vec{r}|^2) - \frac{1}{r}, \end{aligned} \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} T_I(\vec{r}, \vec{q}) &= \sqrt{n_s} \sum_{\vec{G}} e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{c}} \Psi \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|^2}{4\pi n_s}, \pi \eta^2 \right) + \\ &\quad \sqrt{n_s} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R} - \vec{c})} \Phi(\pi [n_s |\vec{r} - \vec{R} + \vec{c}|^2 + \eta^2]), \end{aligned} \quad (3.26)$$

onde as funções $\Phi(x)$ e $\Psi(x, y)$,

$$\Phi(x) = \sqrt{\frac{\pi}{x}} \operatorname{erfc}(\sqrt{x}), \quad (3.27)$$

$$\Psi(x, y) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{x}} [e^{\sqrt{4xy}} \operatorname{erfc}(\sqrt{x} + \sqrt{y}) + e^{-\sqrt{4xy}} \operatorname{erfc}(\sqrt{x} - \sqrt{y})] , \quad (3.28)$$

convergem rapidamente a zero para grandes valores de seus argumentos, e $\eta = d\sqrt{n/2}$ é um parâmetro adimensional, onde d é a distância entre os planos ao longo de z e n é a densidade total de partículas. Além disso,

$$\vec{G} = l_1 \vec{b}_1 + l_2 \vec{b}_2 , \quad (3.29)$$

onde l_1, l_2 são números inteiros e \vec{b}_1, \vec{b}_2 são os vetores primitivos de translação da rede recíproca. Com as expressões (3.25) e (3.26), as equações (3.21) e (3.22) são dadas por,

$$E_{0E} = Q^2 \sqrt{n_s} \left[2 \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \Phi(\pi n_s |\vec{R}|^2) - 4 \right] \quad (3.30)$$

ou

$$E_{0E} = Q^2 \sqrt{n_s} A , \quad (3.31)$$

$$E_{IE} = Q^2 \sqrt{n_s} \left[\sum_{\vec{R}} \Phi(\pi [n_s |\vec{R} + \vec{c}|^2 + \eta^2]) + \sum_{\vec{G} \neq \vec{0}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{c}} \Psi \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|^2}{4\pi n_s}, \pi \eta^2 \right) + 2\{\pi \eta \operatorname{erfc}(\sqrt{\pi} \eta) - e^{-\pi \eta^2}\} \right] \quad (3.32)$$

ou

$$E_{IE} = Q^2 \sqrt{n_s} B(\eta) , \quad (3.33)$$

com $E_{el} = \frac{1}{2}(E_{0E} + E_{IE})$. Por outro lado, para o caso magnético, seguindo a Ref. [11], as expressões que convergem rapidamente são,

$$\begin{aligned} \psi_0(\vec{r}, \vec{q}) = & \pi n_s \sum_{\vec{G}} e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \left[\frac{4\varepsilon}{\sqrt{\pi}} e^{-|\vec{q} + \vec{G}|^2 / 4\varepsilon^2} - 2|\vec{q} + \vec{G}| \operatorname{erfc} \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{2\varepsilon} \right) \right] + \\ & \left[\frac{2\varepsilon e^{-\varepsilon^2 r^2}}{\sqrt{\pi} r^2} - \frac{\operatorname{erf}(\varepsilon r)}{r^3} \right] + \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} \left[\frac{\operatorname{erfc}(\varepsilon |\vec{R} + \vec{r}|)}{|\vec{R} + \vec{r}|^3} + \right. \\ & \left. \left(\frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \right) \frac{e^{-\varepsilon^2 |\vec{R} + \vec{r}|^2}}{|\vec{R} + \vec{r}|^2} \right] , \quad (3.34) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\psi_I(\vec{r}, \vec{q}) &= \pi n_s \sum_{\vec{G}} e^{i(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{c}} \left[\frac{4\varepsilon}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{|\vec{q}+\vec{G}|^2}{4\varepsilon^2} - \varepsilon^2 d^2} - \right. \\
& e^{-|\vec{q}+\vec{G}|d} |\vec{q} + \vec{G}| \operatorname{erfc} \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{2\varepsilon} - \varepsilon d \right) - \\
& \left. e^{|\vec{q}+\vec{G}|d} |\vec{q} + \vec{G}| \operatorname{erfc} \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{2\varepsilon} + \varepsilon d \right) \right] + \\
& \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{R}+\vec{c})} \left[\frac{\operatorname{erfc}(\varepsilon|\vec{R} + \vec{r}|)}{|\vec{R} + \vec{r}|^3} + \left(\frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \right) \frac{e^{-\varepsilon^2|\vec{R}+\vec{r}|^2}}{|\vec{R} + \vec{r}|^2} - \right. \\
& \left. 3d^2 \left(\frac{\operatorname{erfc}(\varepsilon|\vec{R} + \vec{r}|)}{|\vec{R} + \vec{r}|^5} + \left(\frac{2\varepsilon}{3\sqrt{\pi}} \right) \frac{(3 + 2\varepsilon^2|\vec{R} + \vec{r}|^2)e^{-\varepsilon^2|\vec{R}+\vec{r}|^2}}{|\vec{R} + \vec{r}|^4} \right) \right] , \quad (3.35)
\end{aligned}$$

onde ε é maior que zero e está relacionado, por conveniência, com o inverso da distância média entre as partículas, ou seja, $\varepsilon = 1/r_0 = \sqrt{\pi n_s}$. Assim, as equações (3.23) e (3.24) tomam as seguintes formas, respectivamente:

$$\begin{aligned}
\frac{E_{0M}}{\mu^2 n_s^{3/2}} &= \sum_{\vec{G}} \left[4\pi e^{-|\vec{G}|^2/4\pi n_s} - \frac{2|\vec{G}|\pi}{\sqrt{n_s}} \operatorname{erfc} \left(\frac{|\vec{G}|}{2\sqrt{\pi n_s}} \right) \right] + \\
& \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \left[\frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\pi n_s}|\vec{R}|)}{n_s^{3/2}|\vec{R}|^3} + \left(\frac{2}{n_s} \right) \frac{e^{-\pi n_s|\vec{R}|^2}}{|\vec{R}|^2} \right] - \frac{4\pi}{3} \quad (3.36)
\end{aligned}$$

ou

$$E_{0M} = \mu^2 n_s^{3/2} C \quad , \quad (3.37)$$

$$\begin{aligned}
\frac{E_{IM}}{\mu^2 n_s^{3/2}} &= \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{c}} \left[4\pi e^{-\frac{|\vec{G}|^2}{4\pi n_s} - \pi\eta^2} - \right. \\
& \frac{\pi|\vec{G}|}{\sqrt{n_s}} e^{-|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}} \operatorname{erfc} \left(\frac{|\vec{G}|}{2\sqrt{\pi n_s}} - \sqrt{\pi}\eta \right) - \\
& \left. \frac{\pi|\vec{G}|}{\sqrt{n_s}} e^{|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}} \operatorname{erfc} \left(\frac{|\vec{G}|}{2\sqrt{\pi n_s}} + \sqrt{\pi}\eta \right) \right] + \\
& \sum_{\vec{R}} \left[\frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\pi n_s}|\vec{R}|)}{n_s^{3/2}|\vec{R}|^3} \left(1 - \frac{3\eta^2}{n_s|\vec{R}|^2} \right) + \right. \\
& \left. \frac{2e^{-\pi n_s|\vec{R}|^2}}{n_s|\vec{R}|^2} \left(1 - \frac{3\eta^2}{n_s|\vec{R}|^2} - 2\pi\eta^2 \right) \right] \quad (3.38)
\end{aligned}$$

ou

$$E_{IM} = \mu^2 n_s^{3/2} D(\eta) \quad , \quad (3.39)$$

com $E_{mag} = \frac{1}{2}(E_{0M} + E_{IM})$, $n_s = n/2$ e $\eta = d\sqrt{n_s}$.

Então, a energia total por partícula é dada por

$$E = \frac{1}{2}(E_{0E} + E_{IE}) + \frac{1}{2}(E_{0M} + E_{IM}) \quad , \quad (3.40)$$

$$E = \frac{1}{2}Q^2\sqrt{n_s}(A + B(\eta)) + \frac{1}{2}\mu^2 n_s^{3/2}(C + D(\eta)) \quad , \quad (3.41)$$

$$E = \frac{1}{2}\frac{Q^2\sqrt{n}}{\sqrt{2}}(A + B(\eta)) + \frac{1}{2}\frac{\mu^2 n^{3/2}}{2^{3/2}}(C + D(\eta)) \quad , \quad (3.42)$$

$$\frac{E}{Q^2\sqrt{n}} = \frac{1}{2\sqrt{2}}(A + B(\eta)) + \frac{\mu^2 n}{Q^2} \frac{1}{2^{5/2}}(C + D(\eta)) \quad . \quad (3.43)$$

Seja

$$\lambda = \frac{\mu^2 n}{Q^2} \quad (3.44)$$

um parâmetro adimensional que relaciona o módulo do momento de dipolo, a carga de cada partícula e a densidade do sistema, que consideraremos constante. Assim,

$$\frac{E}{Q^2\sqrt{n}} = \frac{1}{2\sqrt{2}}(A + B(\eta)) + \frac{\lambda}{2^{5/2}}(C + D(\eta)) \quad . \quad (3.45)$$

Note que λ , está relacionado à intensidade relativa da interação dipolo-dipolo com respeito à interação elétrica, e que pode estar associado, por exemplo, a um campo magnético externo. Além disso, a energia do sistema é função somente de η , de modo que um diagrama de fases $\lambda \times \eta$ a $T = 0$ pode ser obtido.

Para determinar as possíveis estruturas cristalinas do sistema, calculamos $E/Q^2\sqrt{n}$ (lembrando que E é a energia por partícula) para as diferentes redes listadas na Tabela 1, tanto para $\vec{c} = \vec{0}$ (caso CAV) como para $\vec{c} \neq \vec{0}$ (caso SAV) em função de λ e η . Das várias curvas de energia, aquela com menor valor de energia para o conjunto dos parâmetros (λ, η) escolhidos, é a configuração do estado fundamental. Exemplos das curvas de energia em função de η para as várias redes cristalinas mostradas na Tabela 1 são apresentadas na Fig. 5, no caso em que $\lambda = 0.04$. Na Fig. 5(b) apresentamos ainda exemplos de transições estruturais de primeira e segunda ordem. No primeiro caso, o sistema muda abruptamente da estrutura rômbrica (sem alinhamento vertical) para a estrutura hexagonal sem alinhamento vertical. No caso da transição de segunda ordem mostrada na Fig. 5(b), o sistema passa da estrutura quadrada para rômbrica, ambas sem

alinhamento vertical. Note que neste caso, as curvas de energia das estruturas quadrada e rômbrica coincidem antes da transição. De fato, a diferença entre tais estruturas ocorre apenas no ângulo θ entre os vetores primitivos. Para a estrutura rômbrica, $\theta < \pi/2$, enquanto que para a rede quadrada $\theta = \pi/2$.

Fases	$\frac{\vec{a}_1}{a}$	$\frac{\vec{a}_2}{a}$	\vec{c}	$\frac{\vec{b}_1}{(2\pi/a)}$	$\frac{\vec{b}_2}{(2\pi/a)}$	$n_s a^2$
I.uma-comp. hexagonal (h1)	(1, 0)	(0, $\sqrt{3}$)	$\frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2}{2}$	(1, 0)	(0, $\frac{1}{\sqrt{3}}$)	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
II.retangular SAV (reSAV)	(1,0)	(0, $\frac{a_2}{a_1}$)	$\frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2}{2}$	(1,0)	(0, $\frac{a_1}{a_2}$)	$\frac{a_1}{a_2}$
III.quadrada SAV (qSAV)	(1,0)	(0,1)	$\frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2}{2}$	(1,0)	(0,1)	1
IV.rômbrica SAV (roSAV)	(1,0)	($\cos \theta$, $\sin \theta$)	$\frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2}{2}$	(1, $\frac{-\cos \theta}{\sin \theta}$)	(0, $\frac{1}{\sin \theta}$)	$\frac{1}{\sin \theta}$
V.hexagonal SAV (hSAV)	(1,0)	($\frac{1}{2}$, $\frac{\sqrt{3}}{2}$)	$\frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2}{3}$	(1, $\frac{-1}{\sqrt{3}}$)	(0, $\frac{2}{\sqrt{3}}$)	$\frac{2}{\sqrt{3}}$
VI.hexagonal CAV (hCAV)	(1,0)	($\frac{1}{2}$, $\frac{\sqrt{3}}{2}$)	$\vec{0}$	(1, $\frac{-1}{\sqrt{3}}$)	(0, $\frac{2}{\sqrt{3}}$)	$\frac{2}{\sqrt{3}}$
VII.retangular CAV (reCAV)	(1,0)	(0, $\frac{a_2}{a_1}$)	$\vec{0}$	(1,0)	(0, $\frac{a_1}{a_2}$)	$\frac{a_1}{a_2}$
VIII.quadrada CAV (qCAV)	(1,0)	(0,1)	$\vec{0}$	(1,0)	(0,1)	1
IX.rômbrica CAV (roCAV)	(1,0)	($\cos \theta$, $\sin \theta$)	$\vec{0}$	(1, $\frac{-\cos \theta}{\sin \theta}$)	(0, $\frac{1}{\sin \theta}$)	$\frac{1}{\sin \theta}$

Tabela 1: Parâmetros de rede das nove geometrias consideradas, onde a é a distância entre os primeiros vizinhos, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores primitivos, \vec{c} é o vetor deslocamento entre camadas, \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores da rede recíproca, e n_s é a densidade em uma camada. SAV e CAV significam sem alinhamento vertical e com alinhamento vertical, respectivamente. A sigla comp. na fase I significa componente. Nas fases II e VII, a_2/a_1 é a razão entre os módulos dos vetores primitivos, e nas fases IV e IX, θ é o ângulo entre eles.

Ressaltamos aqui que uma transição estrutural de segunda ordem (contínua) é aquela em que a energia e a sua primeira derivada em relação a um dado parâmetro χ que está sendo variado são contínuas, enquanto que a segunda derivada da energia em relação a χ é descontínua. Já a transição estrutural de primeira ordem é aquela em que a energia é contínua, mas a sua derivada primeira em relação a um dado χ é descontínua.

Seguindo então o procedimento acima descrito, de encontrar as estruturas de menor energia para diferentes valores dos parâmetros λ e η , obtivemos o diagrama de fases $\lambda \times \eta$ a $T = 0$, que é apresentado na Fig. 6. Seis diferentes estruturas energeticamente favoráveis foram observadas. Além disso, caracterizamos as transições estruturais de primeira (linhas pontilhadas) e segunda (linhas sólidas) ordem, que separa as diferentes fases.

Iniciamos nossa análise do diagrama de fase considerando o ponto $(\lambda, \eta) = (0, 0)$. Nesse caso particular, o sistema apresenta-se em uma única camada ($\eta = 0$) e somente com interação elétrica ($\lambda = 0$). A estrutura observada é hexagonal (fase I), resultado esse de acordo com aqueles anteriormente obtidos nas Refs. [4][9]. A linha ($\lambda = 0$) do diagrama de fases representa, conforme mencionado, o caso em que as partículas possuem apenas interação eletrostática. Nesse caso, cinco estruturas energeticamente favoráveis, todas sem

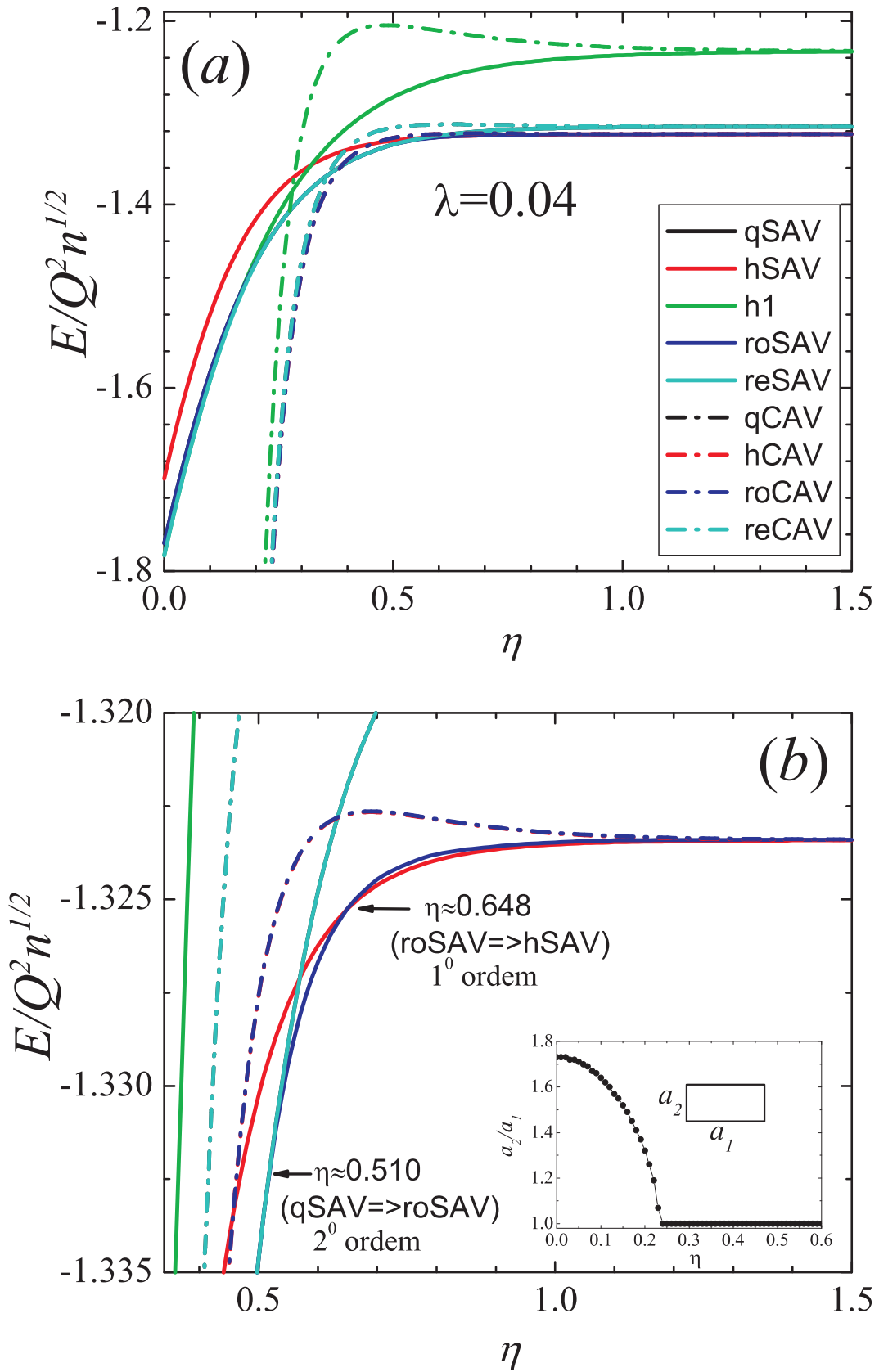


Figura 5: (a) Curvas de energia em função de η para as várias redes cristalinas mostradas na Tabela 1, no caso em que $\lambda = 0.04$. (b) Exemplos de transições estruturais de primeira e segunda ordem. No primeiro caso, o sistema muda abruptamente da estrutura rômbrica (sem alinhamento vertical) para a estrutura hexagonal sem alinhamento vertical. No caso da transição de segunda ordem, o sistema passa da estrutura quadrada (note que $a_2/a_1 = 1$) para rômbrica, ambas sem alinhamento vertical.

alinhamento vertical, foram encontradas, a saber: retangular (reSAV), quadrada (qSAV), rômica (roSAV), hexagonal (hSAV) e aquela do ponto (0,0) que corresponde a uma camada hexagonal (h1). O resultado obtido está de acordo com aquele apresentado na Ref. [9], com uma transição estrutural de segunda ordem entre as fases de estrutura uma-componente hexagonal e retangular, entre as fases retangular e quadrada, e entre as fases quadrada e rômica. Uma transição estrutural de primeira ordem ocorre entre as fases rômica e hexagonal. Todas as estruturas sem alinhamento vertical. Quando a interação magnética é introduzida no sistema ($\lambda \neq 0$) observa-se que independentemente de η , o sistema sempre sofre uma transição estrutural de primeira ordem para a fase hexagonal com alinhamento vertical (hCAV), onde o valor crítico de λ depende de η . Como pode ser visto na Fig. 6, o valor crítico de λ cresce monotonicamente com η até atingir uma saturação, alcançando um valor constante ($\lambda \approx 0.044$) quando o sistema está inicialmente na fase hSAV.

O comportamento da curva $\lambda \times \eta$ pode ser entendido levando-se em conta o alcance das interações elétrica (longo alcance) e dipolar magnética (curto alcance). Frequentemente, uma interação é definida como sendo de curto alcance, se diminui com a distância mais rapidamente do que $1/r^d$, onde d é a dimensionalidade do sistema; caso contrário, a interação é de longo alcance[17]. Para η pequeno (camadas próximas uma da outra) a interação dipolar magnética torna-se relevante em relação à interação elétrica, de modo que um menor valor de λ é suficiente para o sistema atingir a configuração hCAV, que é a única observada no caso em que as partículas possuem apenas interação dipolar magnética[11]. Note que a tendência dos dipolos de se alinhar força rapidamente o sistema para a estrutura hCAV. À medida que η aumenta, (camadas mais separadas) uma interação magnética mais intensa (maior λ) é necessária para superar a repulsão gerada pela interação elétrica de longo alcance. Para η grande (fase hSAV), as camadas estão suficientemente separadas de modo que as fases hSAV e hCAV praticamente não apresentam diferença de energia. Vale ressaltar que a fase I só aparece para $\lambda = 0$ e valores de η próximos de zero. Para $\lambda \neq 0$, o diagrama de fase sempre começa com a estrutura hCAV.

3.2 Relação de Dispersão

Conforme comentário do capítulo anterior, a relação de dispersão complementa o estudo da estabilidade das estruturas mostradas no diagrama de fase (Fig. 6), pois somente o critério de mínima energia não informa se temos um estado de equilíbrio associado a um mínimo local ou global de energia. A relação de dispersão determina a dependência

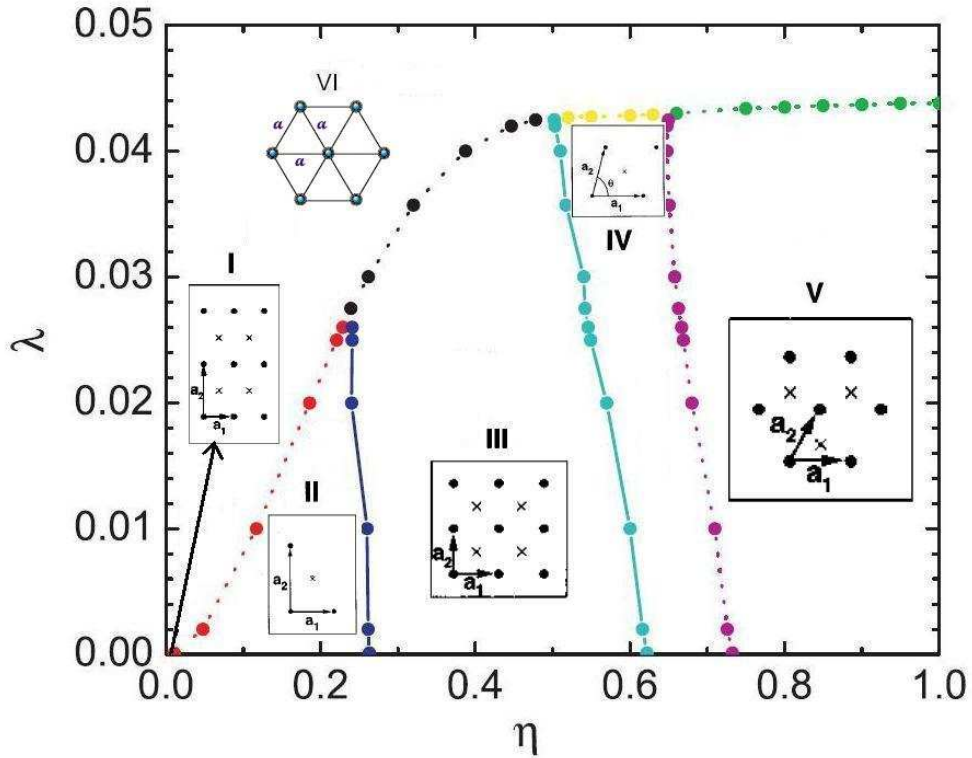


Figura 6: Diagrama de fase do sistema. No eixo vertical, temos a intensidade relativa da interação dipolo - dipolo com respeito à interação elétrica. No eixo horizontal, temos o parâmetro η , que para uma densidade fixa, representa a distância entre as camadas. Temos seis estruturas energeticamente favoráveis dependendo dos valores desses parâmetros. As linhas sólidas entre as fases *II* e *III*, e entre as fases *III* e *IV* representam transições de segunda ordem. Todas as outras (para $\lambda \neq 0$) são de primeira ordem. Existem diferentes possibilidades (dependendo de η) de variarmos entre uma dada fase sem alinhamento vertical e a fase hexagonal com alinhamento vertical. Para um dado η , basta variar λ , que pode estar associado, por exemplo, à variação de um campo magnético externo. A fase *I* só aparece para $\lambda = 0$ e valores de η próximos de zero, e sua transição para a fase *II* é contínua[9].

entre as frequências e vetores de onda dos fônons (vibrações de rede), e está associada a propriedades térmicas (como expansão térmica, calor específico e temperatura de fusão), bem como a propriedades sonoras.

3.2.1 Matriz Dinâmica

Para calcular a relação de dispersão usando a aproximação harmônica, usaremos a matriz dinâmica dada pela equação (2.72), onde pela (2.71) seus autovalores são as frequências ao quadrado. Como o sistema considerado é um cristal bidimensional (2D) com duas partículas por célula unitária, a matriz dinâmica é uma matriz 4×4 que pode ser escrita em blocos da forma [9]

$$D = \begin{pmatrix} D^{AA} & D^{AB} \\ D^{BA} & D^{BB} \end{pmatrix}, \quad (3.46)$$

onde D^{AA}, D^{AB}, D^{BA} , e D^{BB} são matrizes 2×2 que contêm as interações elétrica e magnética entre partículas numa mesma camada e entre partículas de camadas distintas.

Então,

$$[D^{AA}(\vec{q})]_{\alpha\beta} = [D_{el}^{AA}(\vec{q})]_{\alpha\beta} + [D_{mag}^{AA}(\vec{q})]_{\alpha\beta} \quad (3.47)$$

$$[D^{AB}(\vec{q})]_{\alpha\beta} = [D_{el}^{AB}(\vec{q})]_{\alpha\beta} + [D_{mag}^{AB}(\vec{q})]_{\alpha\beta} \quad (3.48)$$

onde $\alpha, \beta = x, y$, e da equação (2.72),

$$[D_{el}^{AA}(\vec{q})]_{\alpha\beta} = \frac{1}{m} \sum_{\vec{R}} \phi_{\alpha\beta}^{el}(\vec{R}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad (3.49)$$

$$[D_{el}^{AB}(\vec{q})]_{\alpha\beta} = \frac{1}{m} \sum_{\vec{R}} \phi_{\alpha\beta}^{el}(\vec{R} - \vec{c}) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R} - \vec{c})} \quad (3.50)$$

$$[D_{mag}^{AA}(\vec{q})]_{\alpha\beta} = \frac{1}{m} \sum_{\vec{R}} \phi_{\alpha\beta}^{mag}(\vec{R}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad (3.51)$$

$$[D_{mag}^{AB}(\vec{q})]_{\alpha\beta} = \frac{1}{m} \sum_{\vec{R}} \phi_{\alpha\beta}^{mag}(\vec{R} - \vec{c}) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R} - \vec{c})}, \quad (3.52)$$

onde

$$\phi_{\alpha\beta}^{el}(\vec{R}) = Q^2 \lim_{r \rightarrow R} \partial_\alpha \partial_\beta \frac{1}{r}, \quad (3.53)$$

$$\phi_{\alpha\beta}^{el}(\vec{R} - \vec{c}) = Q^2 \lim_{r \rightarrow [|\vec{R} - \vec{c}|^2 + d^2]^{1/2}} \partial_\alpha \partial_\beta \frac{1}{r}, \quad (3.54)$$

$$\phi_{\alpha\beta}^{mag}(\vec{R}) = \mu^2 \lim_{r \rightarrow R} \partial_\alpha \partial_\beta \frac{1}{r^3} \quad , \quad (3.55)$$

$$\phi_{\alpha\beta}^{mag}(\vec{R} - \vec{c}) = \mu^2 \lim_{r \rightarrow [|\vec{R} - \vec{c}|^2 + d^2]^{1/2}} \partial_\alpha \partial_\beta \frac{1}{r^3} - 3d^2 \mu^2 \lim_{r \rightarrow [|\vec{R} - \vec{c}|^2 + d^2]^{1/2}} \partial_\alpha \partial_\beta \frac{1}{r^5} \quad . \quad (3.56)$$

Vamos, inicialmente, trabalhar com a parte elétrica das matrizes (3.47) e (3.48). Da equação (2.73), temos que

$$\phi_{\alpha\beta}(\vec{R} = \vec{0}) = - \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \phi_{\alpha\beta}(\vec{R}) - \sum_{\vec{R}} \phi_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{c}) \quad (3.57)$$

tal que (3.49) fica

$$[D_{el}^{AA}(\vec{q})]_{\alpha\beta} = \frac{1}{m} \phi_{\alpha\beta}^{el}(\vec{R} = \vec{0}) + \frac{1}{m} \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \phi_{\alpha\beta}^{el}(\vec{R}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad (3.58)$$

$$\Rightarrow [D_{el}^{AA}(\vec{q})]_{\alpha\beta} = - \frac{1}{m} \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \phi_{\alpha\beta}^{el}(\vec{R}) - \frac{1}{m} \sum_{\vec{R}} \phi_{\alpha\beta}^{el}(\vec{R} - \vec{c}) + \frac{1}{m} \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \phi_{\alpha\beta}^{el}(\vec{R}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad . \quad (3.59)$$

Substituindo (3.53) e (3.54) em (3.59) ficamos com

$$\begin{aligned} [D_{el}^{AA}(\vec{q})]_{\alpha\beta} &= - \frac{Q^2}{m} \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \lim_{r \rightarrow R} \partial_\alpha \partial_\beta \frac{1}{r} - \frac{Q^2}{m} \sum_{\vec{R}} \lim_{r \rightarrow [|\vec{R} - \vec{c}|^2 + d^2]^{1/2}} \partial_\alpha \partial_\beta \frac{1}{r} + \\ &\quad \frac{Q^2}{m} \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \lim_{r \rightarrow R} \partial_\alpha \partial_\beta \frac{1}{r} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} \end{aligned} \quad (3.60)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow [D_{el}^{AA}(\vec{q})]_{\alpha\beta} &= - \frac{Q^2}{m} \lim_{r \rightarrow R} \partial_\alpha \partial_\beta \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \frac{1}{r} - \frac{Q^2}{m} \lim_{r \rightarrow [|\vec{R} - \vec{c}|^2 + d^2]^{1/2}} \partial_\alpha \partial_\beta \sum_{\vec{R}} \frac{1}{r} + \\ &\quad \frac{Q^2}{m} \lim_{r \rightarrow R} \partial_\alpha \partial_\beta \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \frac{e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}}}{r} \quad . \end{aligned} \quad (3.61)$$

Seguindo o procedimento apresentado na Ref. [9], obtemos

$$[S_{el}^{AA}(\vec{q})]_{\alpha\beta} = -Q^2 \lim_{r \rightarrow R} \partial_\alpha \partial_\beta \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \frac{e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}}}{r} \quad , \quad (3.62)$$

que pode ser reescrita em termos da equação (3.13) como

$$[S_{el}^{AA}(\vec{q})]_{\alpha\beta} = -Q^2 \lim_{r \rightarrow 0} \partial_\alpha \partial_\beta T_0(\vec{r}, \vec{q}) \quad . \quad (3.63)$$

Além disso, seja

$$[S_{el}^{AB}(\vec{q})]_{\alpha\beta} = -Q^2 \lim_{r \rightarrow [|\vec{R}-\vec{c}|^2+d^2]^{1/2}} \partial_\alpha \partial_\beta \sum_{\vec{R}} \frac{e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{R}-\vec{c})}}{r} , \quad (3.64)$$

que, reescrita em termos de (3.14), toma a forma

$$[S_{el}^{AB}(\vec{q})]_{\alpha\beta} = -Q^2 \lim_{r \rightarrow 0} \partial_\alpha \partial_\beta T_I(\vec{r}, \vec{q}) . \quad (3.65)$$

Assim,

$$[D_{el}^{AA}(\vec{q})]_{\alpha\beta} = \frac{1}{m} \{ [S_{el}^{AA}(0)]_{\alpha\beta} + [S_{el}^{AB}(0)]_{\alpha\beta} - [S_{el}^{AA}(\vec{q})]_{\alpha\beta} \} \quad (3.66)$$

$$[D_{el}^{AB}(\vec{q})]_{\alpha\beta} = \frac{1}{m} \{ -[S_{el}^{AB}(\vec{q})]_{\alpha\beta} \} . \quad (3.67)$$

Vale lembrar que T_0 e T_I são reescritas, usando o método da soma de Ewald, em termos de funções que convergem rapidamente, dadas nas equações (3.25) e (3.26), respectivamente. Então das equações (3.25) e (3.63) temos

$$[S_{el}^{AA}(\vec{q})]_{\alpha\beta} = -Q^2 \lim_{r \rightarrow 0} \partial_\alpha \partial_\beta T_0(\vec{r}, \vec{q}) = -Q^2 \sqrt{n_s} [E(\vec{q})]_{\alpha\beta} , \quad (3.68)$$

onde

$$[E(\vec{q})]_{\alpha\beta} = - \sum_{\vec{G}} (\vec{q} + \vec{G})_\alpha (\vec{q} + \vec{G})_\beta \Phi \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|^2}{4\pi n_s} \right) + \lim_{r \rightarrow 0} \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} \partial_\alpha \partial_\beta \Phi \left(\pi n_s |\vec{r} - \vec{R}|^2 \right) + \delta_{\alpha\beta} \frac{4}{3} \pi n_s . \quad (3.69)$$

Por outro lado, das equações (3.26) e (3.65) obtemos

$$[S_{el}^{AB}(\vec{q})]_{\alpha\beta} = -Q^2 \lim_{r \rightarrow 0} \partial_\alpha \partial_\beta T_I(\vec{r}, \vec{q}) = -Q^2 \sqrt{n_s} [F(\vec{q}, \eta)]_{\alpha\beta} , \quad (3.70)$$

com

$$[F(\vec{q}, \eta)]_{\alpha\beta} = - \sum_{\vec{G}} (\vec{q} + \vec{G})_\alpha (\vec{q} + \vec{G})_\beta e^{-i\vec{G}\cdot\vec{c}} \Psi \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|^2}{4\pi n_s}, \pi \eta^2 \right) + \lim_{r \rightarrow 0} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{R}-\vec{c})} \partial_\alpha \partial_\beta \Phi \left(\pi [n_s |\vec{r} - \vec{R} + \vec{c}|^2 + \eta^2] \right) . \quad (3.71)$$

Para a parte magnética das matrizes (3.47) e (3.48), seguindo a Ref. [11], temos que

$$[D_{mag}^{AA}(\vec{q})]_{\alpha\beta} = \frac{1}{m} \{ [S_{mag}^{AA}(0)]_{\alpha\beta} + [S_{mag}^{AB}(0)]_{\alpha\beta} - [S_{mag}^{AA}(\vec{q})]_{\alpha\beta} \} , \quad (3.72)$$

$$[D_{mag}^{AB}(\vec{q})]_{\alpha\beta} = \frac{1}{m} \{ -[S_{mag}^{AB}(\vec{q})]_{\alpha\beta} \} , \quad (3.73)$$

$$[S_{mag}^{AA}(\vec{q})]_{\alpha\beta} = -\mu^2 \lim_{r \rightarrow 0} \partial_\alpha \partial_\beta \psi_0(\vec{r}, \vec{q}) = -\mu^2 \sqrt{n_s} [G(\vec{q})]_{\alpha\beta} \quad , \quad (3.74)$$

$$[S_{mag}^{AB}(\vec{q})]_{\alpha\beta} = -\mu^2 \lim_{r \rightarrow 0} \partial_\alpha \partial_\beta \psi_I(\vec{r}, \vec{q}) = -\mu^2 \sqrt{n_s} [H(\vec{q}, \eta)]_{\alpha\beta} \quad , \quad (3.75)$$

onde

$$\begin{aligned} [G(\vec{q})]_{\alpha\beta} &= -\pi n_s \sum_{\vec{G}} (\vec{q} + \vec{G})_\alpha (\vec{q} + \vec{G})_\beta \Upsilon \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{2\varepsilon}, 0 \right) + \\ &\lim_{r \rightarrow 0} \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} \partial_\alpha \partial_\beta \Omega_1(|\vec{r} + \vec{R}|) + \delta_{\alpha\beta} \frac{8\varepsilon^5}{5\sqrt{\pi}} \quad , \end{aligned} \quad (3.76)$$

$$\begin{aligned} [H(\vec{q}, \eta)]_{\alpha\beta} &= -\pi n_s \sum_{\vec{G}} (\vec{q} + \vec{G})_\alpha (\vec{q} + \vec{G})_\beta e^{i\vec{G} \cdot \vec{c}} \Upsilon \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{2\varepsilon}, \varepsilon d \right) + \\ &\lim_{r \rightarrow 0} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R} + \vec{c})} \partial_\alpha \partial_\beta \Omega_2(|\vec{r} + \vec{R}|) \quad , \end{aligned} \quad (3.77)$$

com

$$\Upsilon(x, y) = \frac{4\varepsilon}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2 - y^2} + \sum_{\pm} (-2)\varepsilon x e^{\pm 2xy} \operatorname{erfc}(x \pm y) \quad , \quad (3.78)$$

$$\Omega_1(x) = \frac{\operatorname{erfc}(\varepsilon x)}{x^3} + \frac{2\varepsilon e^{-\varepsilon^2 x^2}}{\sqrt{\pi} x^2} \quad , \quad (3.79)$$

$$\Omega_2(x) = \frac{\operatorname{erfc}(\varepsilon x)}{x^3} + \frac{2\varepsilon e^{-\varepsilon^2 x^2}}{\sqrt{\pi} x^2} - 3d^2 \left[\frac{\operatorname{erfc}(\varepsilon x)}{x^5} + \frac{2\varepsilon(3 + 2\varepsilon^2 x^2)e^{-\varepsilon^2 x^2}}{3\sqrt{\pi} x^4} \right] \quad , \quad (3.80)$$

e lembrando que $\varepsilon = 1/r_0 = \sqrt{\pi n_s}$ e d é a distância entre os planos. Então, a matriz (3.46) fica

$$\begin{aligned} [D^{AA}(\vec{q})]_{\alpha\beta} &= \frac{-Q^2 \sqrt{n_s}}{m} \{ [E(0)]_{\alpha\beta} + [F(0, \eta)]_{\alpha\beta} - [E(\vec{q})]_{\alpha\beta} \} + \\ &\frac{-\mu^2}{m} \{ [G(0)]_{\alpha\beta} + [H(0, \eta)]_{\alpha\beta} - [G(\vec{q})]_{\alpha\beta} \} \end{aligned} \quad (3.81)$$

$$\begin{aligned} [D^{AA}(\vec{q})]_{\alpha\beta} &= \frac{-Q^2 \sqrt{n_s}}{m} \{ [E(0)]_{\alpha\beta} + [F(0, \eta)]_{\alpha\beta} - [E(\vec{q})]_{\alpha\beta} + \\ &\frac{\mu^2/m}{Q^2 \sqrt{n_s}/m} [G(0)]_{\alpha\beta} + [H(0, \eta)]_{\alpha\beta} - [G(\vec{q})]_{\alpha\beta} \} \quad . \end{aligned} \quad (3.82)$$

Como $n_s = n/2$ e $\lambda = \mu^2 n/Q^2$, temos que

$$[D^{AA}(\vec{q})]_{\alpha\beta} = \frac{-Q^2 n^{3/2}}{m} \left[\frac{1}{2^{3/2} n_s} \{ [E(0)]_{\alpha\beta} + [F(0, \eta)]_{\alpha\beta} - [E(\vec{q})]_{\alpha\beta} \} + \frac{\lambda}{(2n_s)^{5/2}} \{ [G(0)]_{\alpha\beta} + [H(0, \eta)]_{\alpha\beta} - [G(\vec{q})]_{\alpha\beta} \} \right]. \quad (3.83)$$

Da mesma forma, obtemos

$$[D^{AB}(\vec{q})]_{\alpha\beta} = \frac{-Q^2 n^{3/2}}{m} \left[\frac{1}{2^{3/2} n_s} [-F(\vec{q}, \eta)]_{\alpha\beta} + \frac{\lambda}{(2n_s)^{5/2}} [-H(\vec{q}, \eta)]_{\alpha\beta} \right]. \quad (3.84)$$

Como as duas camadas são equivalentes, temos que $D^{AA} = D^{BB}$, e da equação (2.72), $D^{AB} = [D^{BA}]^\dagger$. Ou seja, a matriz dinâmica

$$D = \begin{pmatrix} D^{AA} & D^{AB} \\ D^{BA} & D^{BB} \end{pmatrix} \quad (3.85)$$

já pode ser obtida e, dadas as variáveis λ , \vec{q} , e η , obtemos os autovalores ω^2/ω_1^2 , com $\omega_1^2 = Q^2 n^{3/2}/m$, e seus autovetores correspondentes. Em geral, a matriz D é hermitiana complexa. No entanto, é possível aplicar uma transformação unitária que resulta numa matriz real simétrica[9][50]. Tal transformação é dada pela matriz

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} I_2 & iI_2 \\ iI_2 & I_2 \end{pmatrix} \quad (3.86)$$

onde I_2 é uma matriz identidade 2×2 , tal que

$$\bar{D} = UDU^{-1} = \begin{pmatrix} D^{AA} + ImD^{AB} & ReD^{AB} \\ ReD^{AB} & D^{AA} - ImD^{AB} \end{pmatrix} \quad (3.87)$$

onde ReD^{AB} e ImD^{AB} são as partes real e imaginária de D^{AB} , respectivamente. Como uma transformação unitária não altera os autovalores, a matriz a ser diagonalizada passa a ser a matriz real simétrica \bar{D} . Assim, dados λ e η que especificam as estruturas no diagrama de fase, variamos o vetor de onda \vec{q} ao longo das direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin das fases correspondentes. Para cada vetor de onda \vec{q} geramos uma matriz 4×4 que fornece quatro autovalores $\omega_j^2(\vec{q})/\omega_1^2$ ($j = 1, \dots, 4$), e para cada autovalor temos um autovetor correspondente $\vec{e}(\vec{q}, j)$.

Na relação de dispersão, apresentamos apenas as frequências para as quais $\omega_j^2(\vec{q})/\omega_1^2 \geq 0$. Lembremos que para $\omega^2 < 0$, as frequências se tornam imaginárias e o movimento das partículas aumenta exponencialmente com o tempo (pela Eq. 2.70); isto significa que a estrutura cristalina se torna instável[45]. Em todas as estruturas estudadas, temos duas

partículas por célula unitária, uma em cada camada. Neste caso, a relação de dispersão apresenta modos de vibração acústicos e óticos, que estão relacionados com as vibrações em fase e fora de fase das partículas em cada célula unitária, respectivamente. Os ramos acústicos são aqueles para os quais $\omega(\vec{q}) \rightarrow 0$ quando $\vec{q} \rightarrow \vec{0}$ e os ramos óticos são aqueles para os quais $\omega(\vec{q}) \rightarrow \text{constante}$ quando $\vec{q} \rightarrow \vec{0}$. Além disso, os ramos acústicos e óticos podem ser longitudinais tal que $\vec{e} \parallel \vec{q}$, e transversais tal que $\vec{e} \perp \vec{q}$ [45].

O espaço de parâmetros do sistema permite uma grande variedade de possibilidades de combinações de (η, λ) a serem estudadas. No caso dos modos normais, escolhemos aqui alguns exemplos que descrevem o comportamento geral do sistema. Voltando ao diagrama de fases $\eta \times \lambda$ (Fig. 6), observamos seis estruturas energeticamente favoráveis (contando com aquela encontrada em $(\eta, \lambda) = (0, 0)$). No entanto, vale lembrar que tais estruturas são obtidas em temperatura $T = 0$. É interessante, portanto, estudar a estabilidade de tais arranjos estruturais fora dessa condição. Conforme comentado, as frequências dos modos normais são obtidas considerando uma pequena perturbação das partículas em relação às suas respectivas posições de equilíbrio (aproximação harmônica). Este fato é suficiente para observarmos se uma dada estrutura energeticamente favorável é estável ou não. Além disso, informações sobre a estabilidade são de grande importância no estudo do sistema em $T \neq 0$, onde, por exemplo, estamos interessados na transição sólido-líquido.

A seguir, apresentamos os resultados para o espectro dos modos normais em função de η e λ . O parâmetro η é definido em termos da separação entre as camadas (ao longo do eixo z) d e da densidade n . No entanto, como as frequências estão em unidades de $\omega_1 = (Q^2 n^{3/2}/m)^{1/2}$, fixamos a densidade, de modo que η está associado diretamente à separação entre camadas.

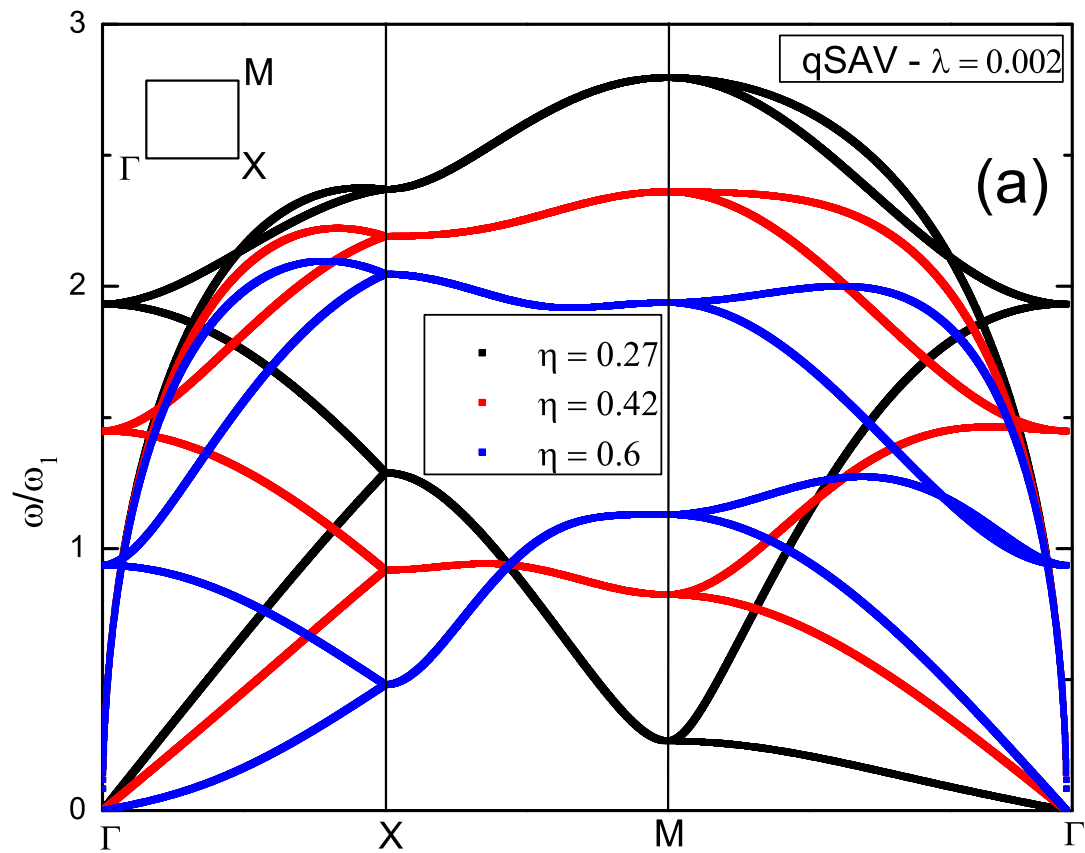
Em geral, o comportamento qualitativo do espectro de frequências, para uma mesma geometria da configuração de mínima energia não depende de λ , sendo função apenas do parâmetro η . Como exemplo, mostramos na Fig. 7, o caso da rede quadrada, onde consideramos $\lambda = 0.002$ (Fig. 7(a)) e $\lambda = 0.029$ (Fig. 7(b)) e diferentes valores de η . Note que para valores de λ uma ordem de grandeza distintos, o mesmo comportamento qualitativo é encontrado. No entanto, ao longo da direção ΓX ocorre um amolecimento do modo transversal acústico (TA) quando o valor de η é aumentado. O comportamento oposto é observado ao longo da direção de alta simetria ΓM . Nesse caso, o amolecimento do modo TA ocorre quando η é diminuído. Em ambos os casos, tal comportamento é explicado pelo fato de que os valores de η estão se aproximando daqueles que definem os limites da região onde a fase qSAV é energeticamente favorável e estável. A fase

qSAV não é energeticamente favorável no caso de partículas com interação apenas dipolar [11]. A presença da interação coulombiana torna possível a estabilidade de tal fase. Por exemplo, para $\eta = 0.27$ e $\lambda > 0.03$, a estrutura energeticamente favorável é a hCAV. Neste caso, observamos na Fig. 10, que a fase qSAV mantém-se estável, indicando que existe a possibilidade de uma transição estrutural termicamente induzida, por exemplo. A Fig. 11, para $\eta = 0.8$ e $\lambda > 0.0169$, nos mostra que a fase hSAV é instável mesmo na região onde ela é energeticamente favorável. Isto pode indicar que a fase hSAV tem uma temperatura de fusão muito baixa. Por outro lado, a fase hCAV, assim como a fase qSAV na Fig. 10, também é estável fora da região onde ela é energeticamente favorável. Mas, para $0.0169 < \lambda < 0.0401$, nem uma das fases hSAV e hCAV é estável. Um comportamento similar é também observado quando o valor do parâmetro λ é fixado e analisamos a estabilidade das configurações em função de η . Vale lembrar que para $\lambda = 0$ (somente interação elétrica), o intervalo de estabilidade da fase qSAV coincide com o intervalo onde ela é energeticamente favorável [9]. Por outro lado, observa-se na Fig. 12 que estes intervalos não mais coincidem quando a interação magnética é introduzida no sistema ($\lambda \neq 0$). Novamente, isto é um indicativo que transições estruturais termicamente induzidas podem, em princípio, serem observadas, já que as fases qSAV e hCAV apresentam estabilidade fora da região onde elas são energeticamente favoráveis.

Na Fig. 8, analisamos o espectro de frequências em função de η , considerando $\lambda = 0.046$, que corresponde à estrutura energeticamente favorável como sendo hCAV. Observa-se altos valores das frequências associadas aos modos óticos para $\eta = 0.1$. No caso em que $\eta = 0.8$, ambos os modos óticos e acústicos apresentam frequências com mesma ordem de grandeza. Tal comportamento pode ser entendido com base no forte acoplamento dipolar que ocorre quando as camadas estão próximas. Note que a interação dipolar (que diminui com $1/r^3$) é dominante em relação à interação coulombiana (que diminui com $1/r$) para pequenos valores de r , que está associado à separação entre as camadas (η).

Na Fig. 9, para $\eta = 0.8$, temos a relação de dispersão para as fases V (hSAV) e VI (hCAV) que, pelo diagrama de fase, são as duas estruturas energeticamente favoráveis. Podemos notar que aumentando-se o valor de λ , as frequências dos ramos transversais acústicos da fase V (hSAV), ao longo das direções ΓJ e ΓX , se tornam imaginárias; ou seja, esta estrutura vai se tornando instável com o aumento de λ (que como já dissemos, pode estar associado, por exemplo, a um campo magnético externo) e acima de um valor crítico de λ , por exemplo, $\lambda = 0.046$, é mais conveniente para o sistema passar para uma fase mais estável, que é a fase VI (hCAV). Lembremos que aumentar λ significa aumentar a interação magnética, e como os dipolos nas duas camadas tendem a ficar

alinhados numa rede hexagonal[11], é de se esperar que o sistema passe para a fase *VI* (hCAV). Esta transição estrutural indica que podemos permanecer em arranjos nos quais as camadas são ou não deslocadas uma em relação a outra apenas variando a interação magnética entre os dipolos. Do diagrama de fase, temos que essa transição é de primeira ordem.



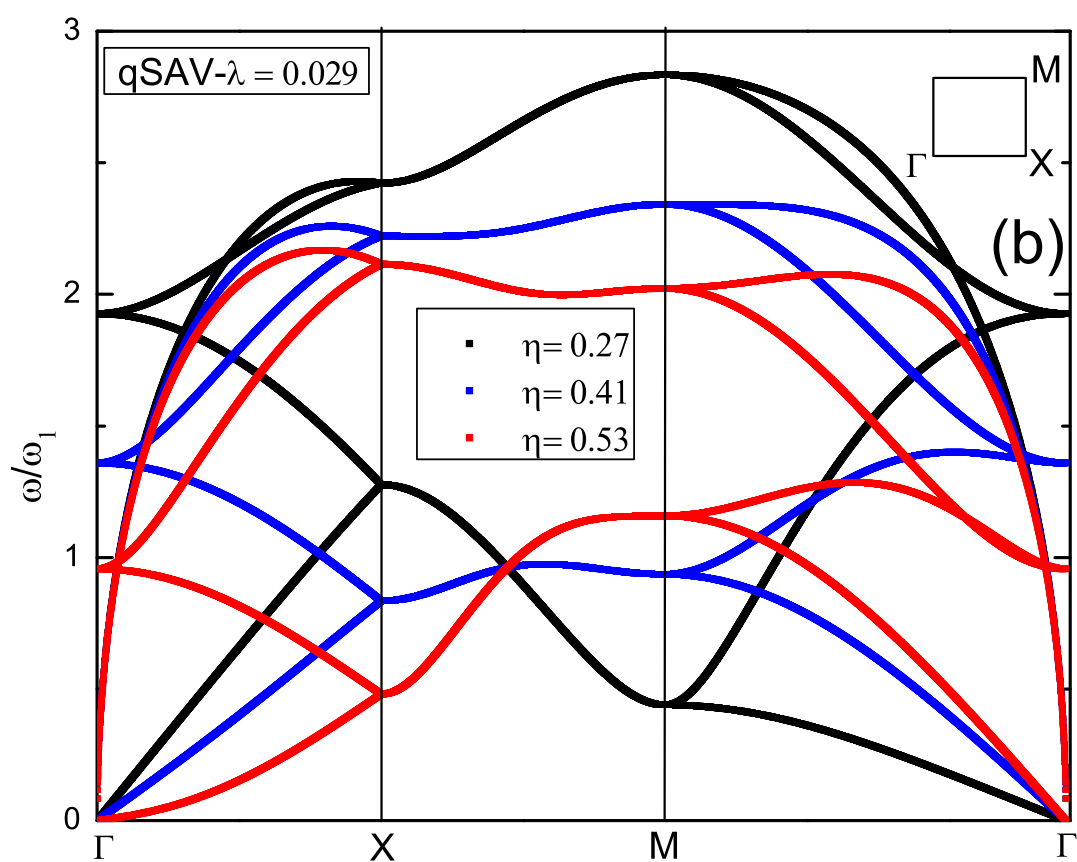


Figura 7: Relação de dispersão da fase III (qSAV) ao longo das direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin, para $\lambda = 0.002$ (Fig. (a)) e $\lambda = 0.029$ (Fig. (b)) e diferentes valores de η , como indicado na legenda. Os pontos de alta simetria ao longo da abscissa são rotulados de acordo com a figura auxiliar. As frequências são dadas em termos da frequência característica $\omega_1 = (Q^2 n^{3/2}/m)^{1/2}$.

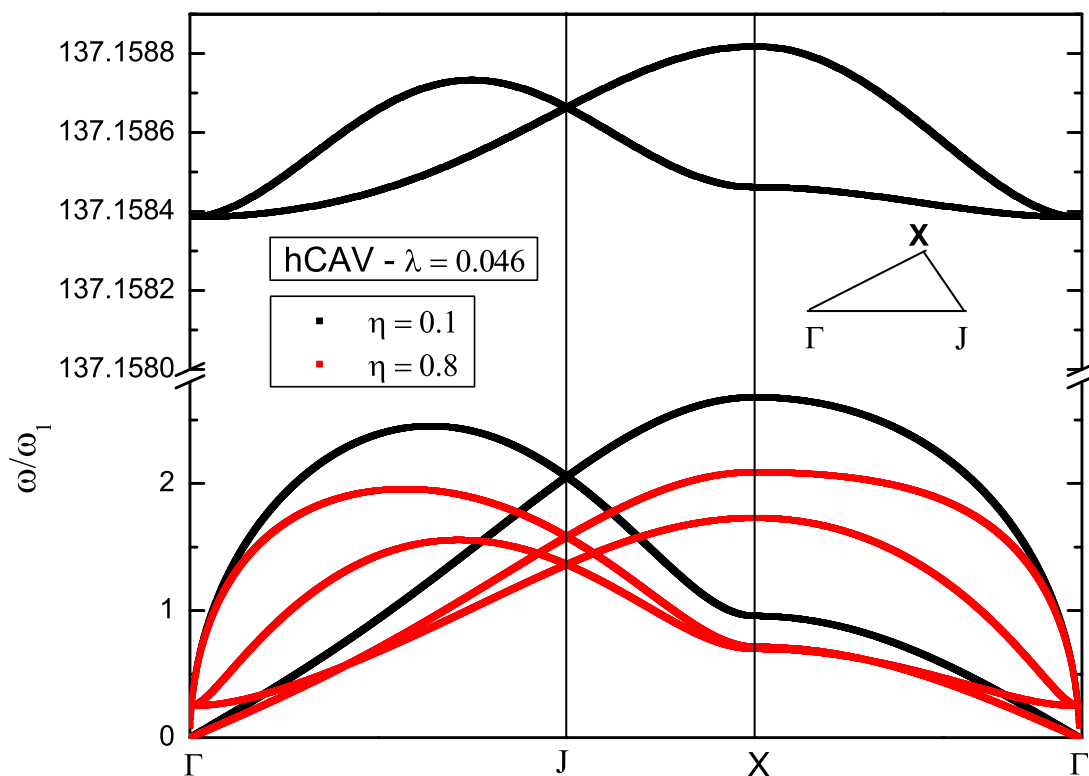


Figura 8: Relação de dispersão da fase VI (hCAV) ao longo das direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin, para $\lambda = 0.046$ e dois valores de η , como indicado na legenda. Os pontos de alta simetria ao longo da abscissa são rotulados de acordo com a figura auxiliar. As frequências são dadas em termos da frequência característica $\omega_1 = (Q^2 n^{3/2}/m)^{1/2}$.

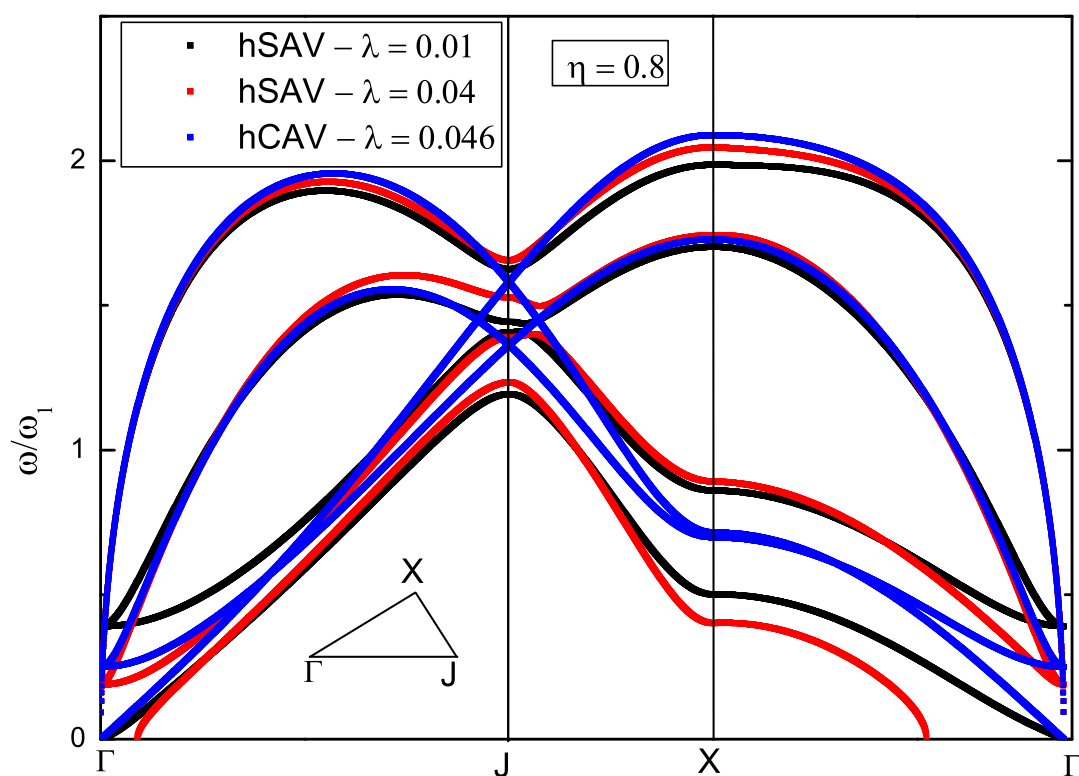


Figura 9: Relação de dispersão das fases V (hSAV) e VI (hCAV) ao longo das direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin, para $\eta = 0.8$ e diferentes valores de λ , como indicado na legenda. Os pontos de alta simetria ao longo da abscissa são rotulados de acordo com a figura auxiliar. As frequências são dadas em termos da frequência característica $\omega_1 = (Q^2 n^{3/2}/m)^{1/2}$.

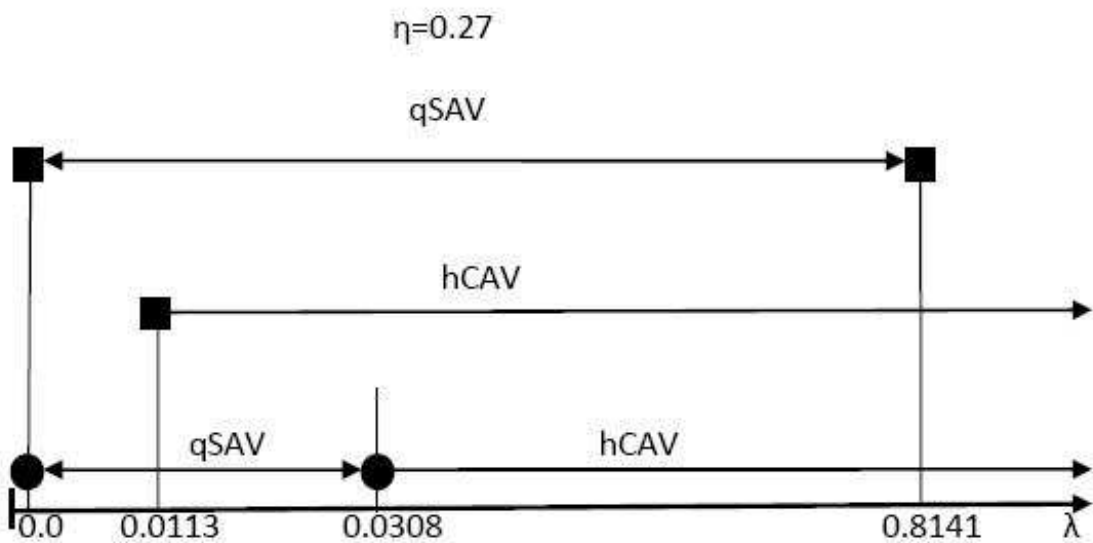


Figura 10: Contorno onde as fases qSAV e hCAV são energeticamente favoráveis (círculos) e intervalo de estabilidade (quadrados) em $T = 0$, para $\eta = 0.27$, em função de λ .

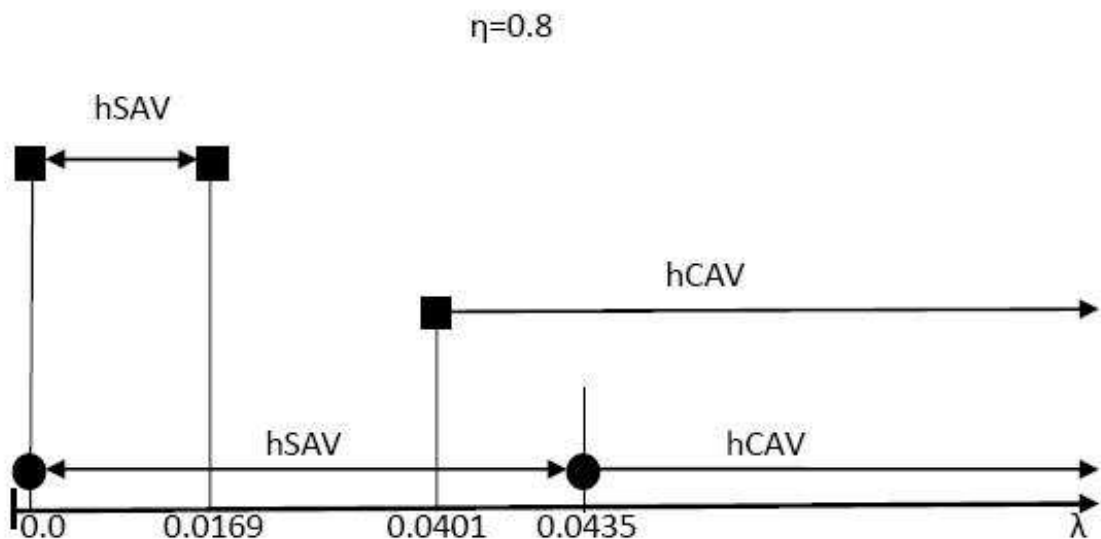


Figura 11: Contorno onde as fases hSAV e hCAV são energeticamente favoráveis (círculos) e intervalo de estabilidade (quadrados) em $T = 0$, para $\eta = 0.8$, em função de λ .

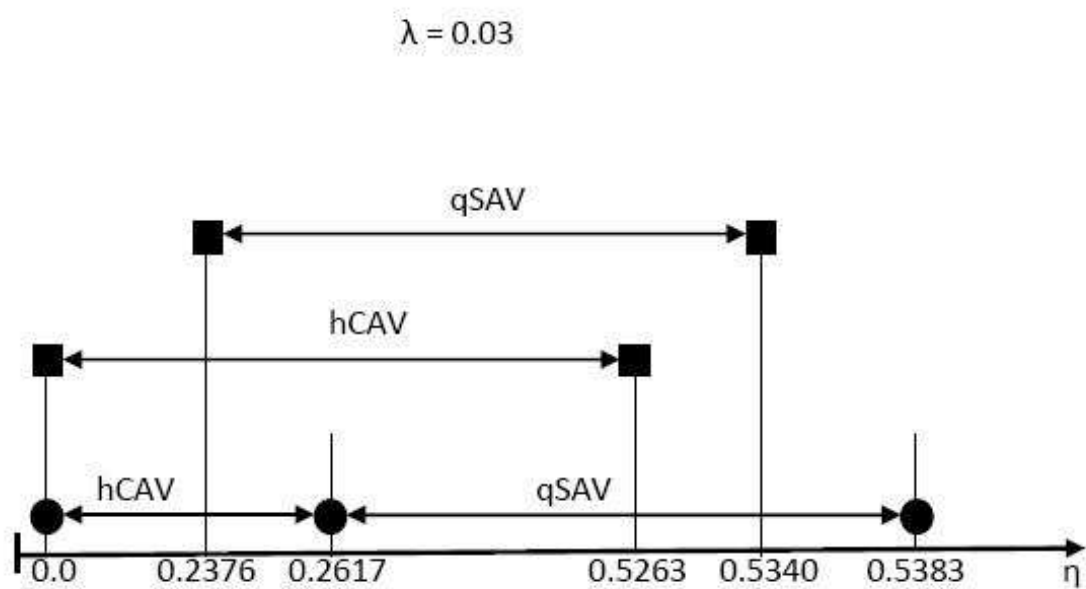


Figura 12: Contorno onde as fases qSAV e hCAV são energeticamente favoráveis (círculos) e intervalo de estabilidade (quadrados) em $T = 0$, para $\lambda = 0.03$, em função de η .

4 *Conclusões e perspectivas*

Neste trabalho, estudamos as estruturas e as propriedades dinâmicas de um cristal clássico de dipolos magnéticos carregados em bicamadas. A energia do sistema é devido à interação carga-carga e à interação dipolo-dipolo.

Para determinar as estruturas do cristal, calculamos a energia total considerando todas as partículas em repouso nas suas respectivas posições de equilíbrio, em $T = 0$, e usamos o critério de mínima energia. Ou seja, a estrutura de menor energia dentre as consideradas é assumida como o estado fundamental do sistema. Dessa forma, fizemos o diagrama de fase do sistema em função da distância entre as camadas (η) e da intensidade relativa da interação magnética com respeito à interação elétrica (λ). Dependendo das combinações de (η, λ) , obtemos seis estruturas energeticamente favoráveis, e transições estruturais de primeira e segunda ordem. Como resultado da competição entre a interação coulombiana e a interação dipolar, podemos ter arranjos onde as camadas são deslocadas uma em relação à outra (sem alinhamento vertical), onde a interação coulombiana é dominante, e arranjos onde as camadas não são deslocadas uma em relação à outra (com alinhamento vertical), onde agora, a interação dipolar passa a ser dominante. Podemos controlar esse alinhamento ou não alinhamento entre as camadas, apenas variando o parâmetro λ , que pode estar associado, por exemplo, a variação de um campo magnético externo.

No intuito de saber se as estruturas no diagrama de fase são estáveis ou não, consideramos uma pequena perturbação das partículas em relação às suas respectivas posições de equilíbrio (aproximação harmônica), e calculamos as frequências de vibração do sistema. Dessa forma, estudamos a estabilidade das estruturas em função de η e λ . Devido às várias possibilidades de combinações de (η, λ) , escolhemos apenas alguns casos que representam o comportamento geral do sistema. Vimos que a instabilidade pode resultar tanto da variação de η , no caso da fase *III* (qSAV), como da variação de λ , no caso da fase *V* (hSAV). Além disso, na fase *VI* (hCAV), observamos que quando as camadas estão muito próximas, ocorre um aumento considerável das frequências dos ramos óticos, resultado do forte acoplamento entre os dipolos, pois nessa condição, a interação dipolar

passa a ser dominante.

Vimos também, que uma fase pode ser estável fora da região onde ela é energeticamente favorável, caso da fase *III* (qSAV) e da fase *VI* (hCAV), e pode ser instável mesmo na região onde ela é energeticamente favorável, caso da fase *V* (hSAV).

As informações sobre a estabilidade são de grande importância no estudo do sistema em $T \neq 0$, onde, por exemplo, estamos interessados na transição sólido-líquido. Ou seja, pretendemos calcular a temperatura de fusão do sistema em função de η e λ usando o critério de Lindemann modificado, apropriado para sistemas 2D.

Pretendemos ainda, estudar esse sistema através de simulação de Monte Carlo, e também, estudar sistemas com várias camadas.

APÊNDICE A – Energia por partícula usando a soma de Ewald

Neste apêndice, vamos mostrar em detalhes o cálculo da energia por partícula usando a soma de Ewald para o caso elétrico, ou seja, somente interação coulombiana (para os interessados no cálculo com a interação dipolo-dipolo, a Ref. [11] fornece os detalhes).

A.1 Caso elétrico

A.1.1 Energia por partícula de interação coulombiana entre as partículas numa mesma camada

Da equação (3.9) temos

$$E_{0E} = \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \frac{Q^2}{|\vec{R}|} \quad (\text{A.1})$$

$$E_{0E} = Q^2 \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} \left[\sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} - \frac{1}{r} \right] \quad (\text{A.2})$$

Seguindo as Refs. [14, 9], definiremos a seguinte função:

$$T_0(\vec{r}, \vec{q}) = e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{R}} \frac{e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{R})}}{|\vec{r} - \vec{R}|} - \frac{1}{r} . \quad (\text{A.3})$$

Então, podemos reescrever (A.2) da seguinte forma:

$$E_{0E} = Q^2 \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} T_0(\vec{r}, \vec{0}) . \quad (\text{A.4})$$

Usando as equações,

$$\operatorname{erf}(x) + \operatorname{erfc}(x) = 1 \quad (\text{A.5})$$

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (\text{A.6})$$

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt. \quad (\text{A.7})$$

podemos escrever $1/|\vec{r} - \vec{R}|$ como

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} [\operatorname{erf}(\varepsilon|\vec{r} - \vec{R}|) + \operatorname{erfc}(\varepsilon|\vec{r} - \vec{R}|)] . \quad (\text{A.8})$$

Substituindo (A.8) em $T_0(\vec{r}, \vec{q})$ temos:

$$T_0(\vec{r}, \vec{q}) = e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{R})} \frac{[\operatorname{erf}(\varepsilon|\vec{r} - \vec{R}|) + \operatorname{erfc}(\varepsilon|\vec{r} - \vec{R}|)]}{|\vec{r} - \vec{R}|} - \frac{1}{r} \quad (\text{A.9})$$

$$T_0(\vec{r}, \vec{q}) = e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{R})} \frac{\operatorname{erf}(\varepsilon|\vec{r} - \vec{R}|)}{|\vec{r} - \vec{R}|} + e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{R})} \frac{\operatorname{erfc}(\varepsilon|\vec{r} - \vec{R}|)}{|\vec{r} - \vec{R}|} - \frac{1}{r} \quad (\text{A.10})$$

$$T_0(\vec{r}, \vec{q}) = e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{R})} \frac{\operatorname{erf}(\varepsilon|\vec{r} - \vec{R}|)}{|\vec{r} - \vec{R}|} + e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{R})} \frac{\operatorname{erfc}(\varepsilon|\vec{r} - \vec{R}|)}{|\vec{r} - \vec{R}|} + \frac{\operatorname{erfc}(\varepsilon|\vec{r}|)}{|\vec{r}|} - \frac{1}{r} \quad (\text{A.11})$$

Seja

$$t = \gamma\xi \quad (\text{A.12})$$

$$dt = \gamma d\xi \quad (\text{A.13})$$

Assim,

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/\gamma} \gamma e^{-\gamma^2 \xi^2} d\xi \quad (\text{A.14})$$

nos dá

$$\frac{\operatorname{erf}(\varepsilon\gamma)}{\gamma} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\varepsilon} e^{-\gamma^2 \xi^2} d\xi \quad (\text{A.15})$$

Substituindo (A.15) em (A.11), temos

$$T_0(\vec{r}, \vec{q}) = \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\varepsilon} e^{-|\vec{r}-\vec{R}|^2 \xi^2} d\xi + e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{R})} \frac{\operatorname{erfc}(\varepsilon|\vec{r} - \vec{R}|)}{|\vec{r} - \vec{R}|} + \frac{\operatorname{erfc}(\varepsilon|\vec{r}|)}{|\vec{r}|} - \frac{1}{r} \quad (\text{A.16})$$

Vamos trabalhar separadamente com o primeiro termo desta equação:

$$\sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\varepsilon e^{-|\vec{r}-\vec{R}|^2\xi^2} d\xi = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\varepsilon \left[\sum_{\vec{R}} e^{-|\vec{r}-\vec{R}|^2\xi^2} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} \right] d\xi \quad (\text{A.17})$$

Substituindo a seguinte transformação

$$\sum_{\vec{R}} e^{-|\vec{r}-\vec{R}|^2\xi^2} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} = \frac{n_s\pi}{\xi^2} \sum_{\vec{G}} e^{-|\vec{q}+\vec{G}|^2/4\xi^2} e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\text{A.18})$$

em (A.17) ficamos com

$$2\sqrt{\pi}n_s \sum_{\vec{G}} e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \left[\int_0^\varepsilon \frac{1}{\xi^2} e^{-|\vec{q}+\vec{G}|^2/4\xi^2} d\xi \right] \quad (\text{A.19})$$

Se

$$t = |\vec{q} + \vec{G}|/2\xi \quad (\text{A.20})$$

então

$$\int_0^\varepsilon \frac{1}{\xi^2} e^{-|\vec{q}+\vec{G}|^2/4\xi^2} d\xi = \frac{2}{|\vec{q} + \vec{G}|} \left[\int_{|\vec{q}+\vec{G}|/2\varepsilon}^\infty e^{-t^2} dt \right] = \frac{\sqrt{\pi}}{|\vec{q} + \vec{G}|} \operatorname{erfc} \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{2\varepsilon} \right) \quad (\text{A.21})$$

e (A.19) torna-se

$$2\pi n_s \sum_{\vec{G}} \frac{e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}}}{|\vec{q} + \vec{G}|} \operatorname{erfc} \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{2\varepsilon} \right) . \quad (\text{A.22})$$

Seja

$$\Phi(x) = \sqrt{\frac{\pi}{x}} \operatorname{erfc}(\sqrt{x}) . \quad (\text{A.23})$$

Com isso,

$$\frac{\operatorname{erfc}(\varepsilon r)}{r} = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \Phi(\varepsilon^2 r^2) . \quad (\text{A.24})$$

Lembrando que $\varepsilon = \sqrt{\pi n_s}$, temos

$$\frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\pi n_s} r)}{r} = \sqrt{n_s} \Phi(\pi n_s r^2) . \quad (\text{A.25})$$

Analogamente,

$$\frac{\operatorname{erfc}(\varepsilon |\vec{r} - \vec{R}|)}{|\vec{r} - \vec{R}|} = \sqrt{n_s} \Phi(\varepsilon^2 |\vec{r} - \vec{R}|^2) \quad (\text{A.26})$$

nos dá

$$\frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\pi n_s} |\vec{r} - \vec{R}|)}{|\vec{r} - \vec{R}|} = \sqrt{n_s} \Phi(\pi n_s |\vec{r} - \vec{R}|^2) \quad (\text{A.27})$$

e

$$\frac{\operatorname{erfc}(|\vec{q} + \vec{G}|/2\varepsilon)}{|\vec{q} + \vec{G}|} = \frac{\operatorname{erfc}(|\vec{q} + \vec{G}|/2\sqrt{\pi n_s})}{|\vec{q} + \vec{G}|} = \frac{1}{2\pi\sqrt{n_s}} \Phi\left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|^2}{4\pi n_s}\right) \quad (\text{A.28})$$

Assim,

$$\begin{aligned} T_0(\vec{r}, \vec{q}) &= \sqrt{n_s} \sum_{\vec{G}} e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \Phi\left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|^2}{4\pi n_s}\right) + \sqrt{n_s} \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} \Phi(\pi n_s |\vec{r} - \vec{R}|^2) + \\ &\quad \sqrt{n_s} \Phi(\pi n_s |\vec{r}|^2) - \frac{1}{r} \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

Como

$$E_{0E} = Q^2 \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} T_0(\vec{r}, \vec{0}) \quad , \quad (\text{A.30})$$

$$\begin{aligned} T_0(\vec{r}, 0) &= \sqrt{n_s} \sum_{\vec{G}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \Phi\left(\frac{|\vec{G}|^2}{4\pi n_s}\right) + \sqrt{n_s} \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \Phi(\pi n_s |\vec{r} - \vec{R}|^2) + \\ &\quad \sqrt{n_s} \Phi(\pi n_s |\vec{r}|^2) - \frac{1}{r} \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Agora, vamos trabalhar separadamente com os dois últimos termos da equação (A.31).

Assim,

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left[\sqrt{n_s} \Phi(\pi n_s |\vec{r}|^2) - \frac{1}{r} \right] = \lim_{r \rightarrow 0} \left[-\frac{\operatorname{erf}(\sqrt{\pi n_s} r)}{r} \right] = -\sqrt{\pi n_s} \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\operatorname{erf}(t)}{t} \quad (\text{A.32})$$

Expandindo em série de Taylor a função erro temos que

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\operatorname{erf}(x)}{x} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \quad (\text{A.33})$$

Então,

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left[\sqrt{n_s} \Phi(\pi n_s |\vec{r}|^2) - \frac{1}{r} \right] = -2\sqrt{n_s} \quad (\text{A.34})$$

Para o primeiro termo da equação (A.31) temos

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} \sqrt{n_s} \sum_{\vec{G}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \Phi\left(\frac{|\vec{G}|^2}{4\pi n_s}\right) &= \sqrt{n_s} \sum_{\vec{G}} \Phi\left(\frac{|\vec{G}|^2}{4\pi n_s}\right) = \sqrt{n_s} \Phi\left(\frac{|\vec{G}|^2}{4\pi n_s}\right) \Big|_{G=0} + \\ &\quad \sqrt{n_s} \sum_{\vec{G} \neq 0} \Phi\left(\frac{|\vec{G}|^2}{4\pi n_s}\right) \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

Das equações (A.5) e (A.23), obtemos

$$\lim_{r \rightarrow 0} \sqrt{n_s} \sum_{\vec{G}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \Phi \left(\frac{|\vec{G}|^2}{4\pi n_s} \right) = \frac{2\pi n_s}{G} \Big|_{G=0} - \left[\frac{2\pi n_s}{G} \operatorname{erf} \left(\frac{G}{2\sqrt{\pi n_s}} \right) \right] \Big|_{G=0} + \sqrt{n_s} \sum_{\vec{G} \neq 0} \Phi \left(\frac{|\vec{G}|^2}{4\pi n_s} \right) \quad (\text{A.36})$$

e usando a equação (A.33), podemos escrever

$$\lim_{r \rightarrow 0} \sqrt{n_s} \sum_{\vec{G}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \Phi \left(\frac{|\vec{G}|^2}{4\pi n_s} \right) = \frac{2\pi n_s}{G} \Big|_{G=0} - 2\sqrt{n_s} + \sqrt{n_s} \sum_{\vec{G} \neq 0} \Phi \left(\frac{|\vec{G}|^2}{4\pi n_s} \right) \quad (\text{A.37})$$

Mas,

$$\vec{G} = 2\pi n_s (\hat{z} \times \vec{R}) \quad (\text{A.38})$$

e como \hat{z} é um vetor unitário normal à camada, temos

$$G = 2\pi n_s R \quad (\text{A.39})$$

$$\frac{G^2}{4\pi n_s} = \pi n_s R^2 \quad (\text{A.40})$$

Dessa forma,

$$\lim_{r \rightarrow 0} \sqrt{n_s} \sum_{\vec{G}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \Phi \left(\frac{|\vec{G}|^2}{4\pi n_s} \right) = \frac{2\pi n_s}{G} \Big|_{G=0} - 2\sqrt{n_s} + \sqrt{n_s} \sum_{\vec{R} \neq 0} \Phi(\pi n_s R^2) \quad (\text{A.41})$$

e

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} T_0(\vec{r}, 0) &= \frac{2\pi n_s}{G} \Big|_{G=0} - 2\sqrt{n_s} + \sqrt{n_s} \sum_{\vec{R} \neq 0} \Phi(\pi n_s R^2) + \\ &\quad \sqrt{n_s} \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \Phi(\pi n_s |\vec{R}|^2) - 2\sqrt{n_s} \end{aligned} \quad (\text{A.42})$$

nos dá,

$$E_{0E} = \frac{2\pi Q^2 n_s}{G} \Big|_{G=0} + 2Q^2 \sqrt{n_s} \sum_{\vec{R} \neq 0} \Phi(\pi n_s R^2) - 4Q^2 \sqrt{n_s} \quad (\text{A.43})$$

O termo divergente na última equação é cancelado levando-se em conta a energia de interação com um plano de cargas de densidade $\rho_+ = Qn_s$, localizado na mesma camada (background), de sinal contrário às cargas das partículas (com isso, o sistema é elétrica-

mente neutro) [4, 9]. Essa interação é dada por

$$E_{0E}^B = -Q\rho_+ \int \frac{d^2r}{|\vec{r}|} = -\frac{2\pi Q^2 n_s}{q} \Big|_{q=0} \quad (\text{A.44})$$

Então, obtemos

$$E_{0E} = 2Q^2 \sqrt{n_s} \sum_{\vec{R} \neq 0} \Phi(\pi n_s R^2) - 4Q^2 \sqrt{n_s} \quad (\text{A.45})$$

A.1.2 Energia por partícula de interação coulombiana entre as partículas em diferentes camadas

A equação (3.11) é dada por

$$E_{IE} = \sum_{\vec{R}} \frac{Q^2}{[|\vec{R} + \vec{c}|^2 + d^2]^{1/2}} \quad (\text{A.46})$$

e seguindo a Ref. [9], definimos

$$T_I(\vec{r}, \vec{q}) = e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{R}} \frac{e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{R} + \vec{c})}}{[|\vec{r} - \vec{R} + \vec{c}|^2 + d^2]^{1/2}} \quad (\text{A.47})$$

tal que

$$E_{IE} = Q^2 \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} T_I(\vec{r}, \vec{0}) \quad (\text{A.48})$$

Com

$$\gamma^2 = |\vec{r} - \vec{R} + \vec{c}|^2 + d^2 \quad (\text{A.49})$$

e da equação (A.5) temos:

$$T_I(\vec{r}, \vec{q}) = e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{R}} \frac{e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{R} + \vec{c})}}{\gamma} \quad (\text{A.50})$$

$$T_I(\vec{r}, \vec{q}) = e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{R}} \frac{e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{R} + \vec{c})}}{\gamma} [erf(\varepsilon\gamma) + erfc(\varepsilon\gamma)] \quad (\text{A.51})$$

$$\begin{aligned} T_I(\vec{r}, \vec{q}) &= e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{R}} \frac{e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{R} + \vec{c})}}{\gamma} erf(\varepsilon\gamma) + \\ &e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{R}} \frac{e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{R} + \vec{c})}}{\gamma} erfc(\varepsilon\gamma) \end{aligned} \quad (\text{A.52})$$

Lembrando que

$$\frac{\text{erf}(\varepsilon\gamma)}{\gamma} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\varepsilon e^{-\gamma^2\xi^2} d\xi \quad (\text{A.53})$$

podemos escrever

$$\begin{aligned} T_I(\vec{r}, \vec{q}) &= e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{R}+\vec{c})} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\varepsilon e^{-\gamma^2\xi^2} d\xi + \\ &e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{R}} \frac{e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{R}+\vec{c})}}{\gamma} \text{erfc}(\varepsilon\gamma) \end{aligned} \quad (\text{A.54})$$

Para facilitar os cálculos vamos definir

$$T_A(\vec{r}, \vec{q}) = e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{R}+\vec{c})} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\varepsilon e^{-\gamma^2\xi^2} d\xi \quad (\text{A.55})$$

e com isso,

$$T_I(\vec{r}, \vec{q}) = T_A(\vec{r}, \vec{q}) + e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{R}} \frac{e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{R}+\vec{c})}}{\gamma} \text{erfc}(\varepsilon\gamma) . \quad (\text{A.56})$$

Vamos trabalhar separadamente com a equação (A.55):

$$T_A(\vec{r}, \vec{q}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\varepsilon \left[\sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{R}-\vec{c})} e^{-\gamma^2\xi^2} \right] d\xi \quad (\text{A.57})$$

$$T_A(\vec{r}, \vec{q}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\varepsilon e^{i\vec{q}\cdot\vec{c}} \left[\sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} e^{-\gamma^2\xi^2} \right] d\xi \quad (\text{A.58})$$

Usando a equação (A.49) ficamos com:

$$T_A(\vec{r}, \vec{q}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\varepsilon e^{i\vec{q}\cdot\vec{c}} \left[\sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} e^{-[\|\vec{r}-\vec{R}+\vec{c}\|^2+d^2]\xi^2} \right] d\xi \quad (\text{A.59})$$

$$T_A(\vec{r}, \vec{q}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\varepsilon e^{i\vec{q}\cdot\vec{c}} \left[\sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} e^{-|\vec{r}-\vec{R}+\vec{c}|^2\xi^2} \right] e^{-d^2\xi^2} d\xi \quad (\text{A.60})$$

$$T_A(\vec{r}, \vec{q}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\varepsilon e^{i\vec{q}\cdot\vec{c}} \left[\sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} e^{-|\vec{r}+\vec{c}-\vec{R}|^2\xi^2} \right] e^{-d^2\xi^2} d\xi \quad (\text{A.61})$$

Mas,

$$\sum_{\vec{R}} e^{-|\vec{r}-\vec{R}|^2\xi^2} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} = \frac{n_s\pi}{\xi^2} \sum_{\vec{G}} e^{-|\vec{q}+\vec{G}|^2/4\xi^2} e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\text{A.62})$$

nos dá

$$\sum_{\vec{R}} e^{-|\vec{r}+\vec{c}-\vec{R}|^2\xi^2} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} = \frac{n_s\pi}{\xi^2} \sum_{\vec{G}} e^{-|\vec{q}+\vec{G}|^2/4\xi^2} e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\cdot(\vec{r}+\vec{c})} \quad (\text{A.63})$$

e com isso,

$$T_A(\vec{r}, \vec{q}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} n_s \pi \sum_{\vec{G}} e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{c}} \left[\int_0^\varepsilon \frac{1}{\xi^2} e^{-|\vec{q}+\vec{G}|^2/4\xi^2} e^{-d^2\xi^2} d\xi \right]. \quad (\text{A.64})$$

Seja I a integral dada por

$$I = \int_0^\varepsilon \frac{1}{\xi^2} e^{-|\vec{q}+\vec{G}|^2/4\xi^2} e^{-d^2\xi^2} d\xi. \quad (\text{A.65})$$

Fazendo

$$t = \frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{2\xi} \quad (\text{A.66})$$

$$dt = -\frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{2\xi^2} d\xi \quad (\text{A.67})$$

$$-2 \frac{dt}{|\vec{q} + \vec{G}|} = \frac{d\xi}{\xi^2} \quad (\text{A.68})$$

temos que se $\xi = 0$, então $t = \infty$. Por outro lado, se $\xi = \varepsilon$, então $t = \frac{|\vec{q}+\vec{G}|}{2\varepsilon}$. Assim, a integral I torna-se

$$I = \frac{2}{|\vec{q} + \vec{G}|} \int_{\frac{|\vec{q}+\vec{G}|}{2\varepsilon}}^\infty e^{-d^2|\vec{q}+\vec{G}|^2/4t^2} e^{-t^2} dt \quad (\text{A.69})$$

$$I = \frac{2}{|\vec{q} + \vec{G}|} \int_{\frac{|\vec{q}+\vec{G}|}{2\varepsilon}}^\infty e^{-\left[t^2 + \left(\frac{d|\vec{q}+\vec{G}|}{2}\right)^2 \frac{1}{t^2}\right]} dt \quad (\text{A.70})$$

e usando o resultado

$$\int_x^\infty e^{-\left[t^2 + \frac{\alpha^2}{t^2}\right]} dt = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left[e^{2\alpha} \operatorname{erfc}\left(x + \frac{\alpha}{x}\right) + e^{-2\alpha} \operatorname{erfc}\left(x - \frac{\alpha}{x}\right) \right] \quad (\text{A.71})$$

com

$$x = \frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{2\varepsilon} \quad (\text{A.72})$$

$$\alpha = \frac{d|\vec{q} + \vec{G}|}{2} \quad (\text{A.73})$$

$$\frac{\alpha}{x} = \varepsilon d \quad (\text{A.74})$$

temos

$$\int_{\frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{2\varepsilon}}^{\infty} e^{-\left[t^2 + \left(\frac{d|\vec{q} + \vec{G}|}{2}\right)^2 \frac{1}{t^2}\right]} dt = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left[e^{d|\vec{q} + \vec{G}|} \operatorname{erfc} \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{2\varepsilon} + \varepsilon d \right) + e^{-d|\vec{q} + \vec{G}|} \operatorname{erfc} \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{2\varepsilon} - \varepsilon d \right) \right] \quad (\text{A.75})$$

Façamos $\varepsilon = \sqrt{\pi n_s}$. Definindo a função $\Psi(x, y)$ dada por

$$\Psi(x, y) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{x}} \left[e^{\sqrt{4xy}} \operatorname{erfc}(\sqrt{x} + \sqrt{y}) + e^{-\sqrt{4xy}} \operatorname{erfc}(\sqrt{x} - \sqrt{y}) \right] \quad (\text{A.76})$$

com

$$\sqrt{x} = \frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{2\varepsilon} \quad (\text{A.77})$$

$$x = \frac{|\vec{q} + \vec{G}|^2}{4\varepsilon^2} = \frac{|\vec{q} + \vec{G}|^2}{4\pi n_s} \quad (\text{A.78})$$

$$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{x}} = \frac{\pi \sqrt{n_s}}{|\vec{q} + \vec{G}|} \quad (\text{A.79})$$

$$\sqrt{y} = \varepsilon d = d\sqrt{\pi n_s} \quad (\text{A.80})$$

$$y = d^2 \pi n_s \quad (\text{A.81})$$

e, como $\eta = d\sqrt{\pi n_s}$, temos

$$y = \pi \eta^2 \quad (\text{A.82})$$

Com essas definições, obtemos

$$\Psi \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|^2}{4\pi n_s}, \pi \eta^2 \right) = \frac{\pi \sqrt{n_s}}{|\vec{q} + \vec{G}|} \left[e^{d|\vec{q} + \vec{G}|} \operatorname{erfc} \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{2\varepsilon} + \varepsilon d \right) + e^{-d|\vec{q} + \vec{G}|} \operatorname{erfc} \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{2\varepsilon} - \varepsilon d \right) \right] \quad (\text{A.83})$$

$$\frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{\pi\sqrt{n_s}} \Psi \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|^2}{4\pi n_s}, \pi\eta^2 \right) = \left[e^{d|\vec{q} + \vec{G}|} \operatorname{erfc} \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{2\varepsilon} + \varepsilon d \right) + e^{-d|\vec{q} + \vec{G}|} \operatorname{erfc} \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{2\varepsilon} - \varepsilon d \right) \right] \quad (\text{A.84})$$

Substituindo (A.84) em (A.75) temos

$$\int_{\frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{2\varepsilon}}^{\infty} e^{-\left[t^2 + \left(\frac{d|\vec{q} + \vec{G}|}{2} \right)^2 \frac{1}{t^2} \right]} dt = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{\pi\sqrt{n_s}} \Psi \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|^2}{4\pi n_s}, \pi\eta^2 \right) \quad (\text{A.85})$$

Então,

$$I = \frac{2}{|\vec{q} + \vec{G}|} \int_{\frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{2\varepsilon}}^{\infty} e^{-\left[t^2 + \left(\frac{d|\vec{q} + \vec{G}|}{2} \right)^2 \frac{1}{t^2} \right]} dt = \frac{2}{|\vec{q} + \vec{G}|} \frac{\sqrt{\pi}}{4} \frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{\pi\sqrt{n_s}} \Psi \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|^2}{4\pi n_s}, \pi\eta^2 \right) \quad (\text{A.86})$$

$$I = \frac{2}{|\vec{q} + \vec{G}|} \int_{\frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{2\varepsilon}}^{\infty} e^{-\left[t^2 + \left(\frac{d|\vec{q} + \vec{G}|}{2} \right)^2 \frac{1}{t^2} \right]} dt = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\pi}\sqrt{n_s}} \Psi \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|^2}{4\pi n_s}, \pi\eta^2 \right) . \quad (\text{A.87})$$

Assim,

$$T_A(\vec{r}, \vec{q}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} n_s \pi \sum_{\vec{G}} e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{c}} \left[\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\pi}\sqrt{n_s}} \Psi \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|^2}{4\pi n_s}, \pi\eta^2 \right) \right] \quad (\text{A.88})$$

$$T_A(\vec{r}, \vec{q}) = \sqrt{n_s} \sum_{\vec{G}} e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{c}} \Psi \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|^2}{4\pi n_s}, \pi\eta^2 \right) \quad (\text{A.89})$$

e dessa forma,

$$T_I(\vec{r}, \vec{q}) = \sqrt{n_s} \sum_{\vec{G}} e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{c}} \Psi \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|^2}{4\pi n_s}, \pi\eta^2 \right) + \sum_{\vec{R}} \frac{e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R} - \vec{c})}}{\gamma} \operatorname{erfc}(\varepsilon\gamma) \quad (\text{A.90})$$

Por outro lado, com $\varepsilon = \sqrt{\pi n_s}$ e $\gamma = [|\vec{r} - \vec{R} + \vec{c}|^2 + d^2]^{1/2}$, temos que

$$\frac{\operatorname{erfc}(\varepsilon\gamma)}{\gamma} = \frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\pi n_s} [|\vec{r} - \vec{R} + \vec{c}|^2 + d^2]^{1/2})}{[|\vec{r} - \vec{R} + \vec{c}|^2 + d^2]^{1/2}} \quad (\text{A.91})$$

e novamente, vamos escrever esta equação em termos da função $\Phi(x)$ dada por

$$\Phi(x) = \sqrt{\frac{\pi}{x}} \operatorname{erfc}(\sqrt{x}) . \quad (\text{A.92})$$

Se

$$\sqrt{x} = \sqrt{\pi n_s} [|\vec{r} - \vec{R} + \vec{c}|^2 + d^2]^{1/2} \quad (\text{A.93})$$

então

$$x = \pi [n_s |\vec{r} - \vec{R} + \vec{c}|^2 + n_s d^2] . \quad (\text{A.94})$$

Mas, lembrando que $\eta = d\sqrt{n_s}$ e assim, $\eta^2 = d^2 n_s$, obtemos

$$x = \pi [n_s |\vec{r} - \vec{R} + \vec{c}|^2 + \eta^2] \quad (\text{A.95})$$

$$\frac{\text{erf}(\varepsilon\gamma)}{\gamma} = \frac{\text{erf}(\sqrt{\pi n_s} [|\vec{r} - \vec{R} + \vec{c}|^2 + d^2]^{1/2})}{[|\vec{r} - \vec{R} + \vec{c}|^2 + d^2]^{1/2}} = \sqrt{n_s} \Phi(\pi [n_s |\vec{r} - \vec{R} + \vec{c}|^2 + \eta^2]) \quad (\text{A.96})$$

e podemos escrever

$$\begin{aligned} T_I(\vec{r}, \vec{q}) &= \sqrt{n_s} \sum_{\vec{G}} e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{c}} \Psi \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|^2}{4\pi n_s}, \pi \eta^2 \right) + \\ &\quad \sqrt{n_s} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R} - \vec{c})} \Phi(\pi [n_s |\vec{r} - \vec{R} + \vec{c}|^2 + \eta^2]) . \end{aligned} \quad (\text{A.97})$$

Como

$$E_{IE} = Q^2 \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} T_I(\vec{r}, \vec{0}) \quad (\text{A.98})$$

vamos calcular $T_I(0, 0)$:

$$\begin{aligned} \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} T_I(\vec{r}, \vec{0}) &= \sqrt{n_s} \sum_{\vec{G}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{c}} \Psi \left(\frac{|\vec{G}|^2}{4\pi n_s}, \pi \eta^2 \right) + \\ &\quad \sqrt{n_s} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R} - \vec{c})} \Phi(\pi [n_s |\vec{R} + \vec{c}|^2 + \eta^2]) \end{aligned} \quad (\text{A.99})$$

$$\begin{aligned} \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} T_I(\vec{r}, \vec{0}) &= \sqrt{n_s} \lim_{G \rightarrow 0} \Psi \left(\frac{|\vec{G}|^2}{4\pi n_s}, \pi \eta^2 \right) + \sqrt{n_s} \sum_{\vec{G} \neq 0} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{c}} \Psi \left(\frac{|\vec{G}|^2}{4\pi n_s}, \pi \eta^2 \right) + \\ &\quad \sqrt{n_s} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R} - \vec{c})} \Phi(\pi [n_s |\vec{R} + \vec{c}|^2 + \eta^2]) \end{aligned} \quad (\text{A.100})$$

com

$$\begin{aligned} \Psi \left(\frac{|\vec{G}|^2}{4\pi n_s}, \pi \eta^2 \right) &= \frac{\pi \sqrt{n_s}}{|\vec{G}|} \left[e^{|\vec{G}| \eta / \sqrt{n_s}} \text{erfc} \left(\frac{|\vec{G}|}{2\sqrt{\pi n_s}} + \sqrt{\pi \eta} \right) + \right. \\ &\quad \left. e^{-|\vec{G}| \eta / \sqrt{n_s}} \text{erfc} \left(\frac{|\vec{G}|}{2\sqrt{\pi n_s}} - \sqrt{\pi \eta} \right) \right] . \end{aligned} \quad (\text{A.101})$$

Da equação

$$\operatorname{erf}(x) + \operatorname{erfc}(x) = 1 \quad (\text{A.102})$$

temos,

$$\operatorname{erfc}\left(\frac{|\vec{G}|}{2\sqrt{\pi n_s}} \pm \sqrt{\pi}\eta\right) = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{|\vec{G}|}{2\sqrt{\pi n_s}} \pm \sqrt{\pi}\eta\right) \quad (\text{A.103})$$

$$\begin{aligned} \Psi\left(\frac{|\vec{G}|^2}{4\pi n_s}, \pi\eta^2\right) &= \frac{\pi\sqrt{n_s}}{|\vec{G}|} \left[e^{|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}} + e^{-|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}} - e^{|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}} \operatorname{erf}\left(\frac{|\vec{G}|}{2\sqrt{\pi n_s}} + \sqrt{\pi}\eta\right) \right. \\ &\quad \left. - e^{-|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}} \operatorname{erf}\left(\frac{|\vec{G}|}{2\sqrt{\pi n_s}} - \sqrt{\pi}\eta\right) \right] \quad (\text{A.104}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi\left(\frac{|\vec{G}|^2}{4\pi n_s}, \pi\eta^2\right) &= \frac{\pi\sqrt{n_s}}{|\vec{G}|} \left[e^{|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}} + e^{-|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}} \right] - \frac{\pi\sqrt{n_s}}{|\vec{G}|} \left[e^{|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}} \operatorname{erf}\left(\frac{|\vec{G}|}{2\sqrt{\pi n_s}} + \sqrt{\pi}\eta\right) \right. \\ &\quad \left. + e^{-|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}} \operatorname{erf}\left(\frac{|\vec{G}|}{2\sqrt{\pi n_s}} - \sqrt{\pi}\eta\right) \right]. \quad (\text{A.105}) \end{aligned}$$

Novamente, para facilitar os cálculos, definimos

$$\Psi_A = \frac{\pi\sqrt{n_s}}{|\vec{G}|} \left[e^{|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}} + e^{-|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}} \right] \quad (\text{A.106})$$

$$\Psi_B = -\frac{\pi\sqrt{n_s}}{|\vec{G}|} \left[e^{|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}} \operatorname{erf}\left(\frac{|\vec{G}|}{2\sqrt{\pi n_s}} + \sqrt{\pi}\eta\right) + e^{-|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}} \operatorname{erf}\left(\frac{|\vec{G}|}{2\sqrt{\pi n_s}} - \sqrt{\pi}\eta\right) \right] \quad (\text{A.107})$$

e dessa forma,

$$\Psi\left(\frac{|\vec{G}|^2}{4\pi n_s}, \pi\eta^2\right) = \Psi_A + \Psi_B \quad (\text{A.108})$$

$$\Psi(0, \pi\eta^2) = \lim_{G \rightarrow 0} \Psi_A + \lim_{G \rightarrow 0} \Psi_B \quad (\text{A.109})$$

onde

$$\lim_{G \rightarrow 0} \Psi_B = -\frac{\pi\sqrt{n_s}}{|\vec{G}|} \left[\operatorname{erf}(\sqrt{\pi}\eta) + \operatorname{erf}(-\sqrt{\pi}\eta) \right] \quad (\text{A.110})$$

$$\lim_{G \rightarrow 0} \Psi_B = -\frac{\pi\sqrt{n_s}}{|\vec{G}|} \left[\operatorname{erf}(\sqrt{\pi}\eta) - \operatorname{erf}(\sqrt{\pi}\eta) \right] = \frac{0}{0} \quad (\text{A.111})$$

pois $\text{erf}(-x) = -\text{erf}(x)$. Então, podemos aplicar o teorema de L'Hospital. Para isso, definamos

$$M = -\pi\sqrt{n_s} \left[e^{|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}} \text{erf} \left(\frac{|\vec{G}|}{2\sqrt{\pi n_s}} + \sqrt{\pi}\eta \right) + e^{-|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}} \text{erf} \left(\frac{|\vec{G}|}{2\sqrt{\pi n_s}} - \sqrt{\pi}\eta \right) \right] \quad (\text{A.112})$$

e

$$N = G \quad (\text{A.113})$$

e assim,

$$\Psi_B = \frac{M}{N} \quad (\text{A.114})$$

com

$$\lim_{G \rightarrow 0} \Psi_B = \lim_{G \rightarrow 0} \frac{M}{N} = \frac{0}{0} \quad (\text{A.115})$$

Com o teorema de L'Hospital

$$\lim_{G \rightarrow 0} \Psi_B = \lim_{G \rightarrow 0} \frac{M}{N} = \lim_{G \rightarrow 0} \frac{\frac{dM}{dG}}{\frac{dN}{dG}} \quad (\text{A.116})$$

onde

$$\frac{dN}{dG} = 1 \quad (\text{A.117})$$

Por outro lado, para calcular $\frac{dM}{dG}$, precisamos calcular derivadas de integrais. Assim, se

$$I(t) = \int_{a(t)}^{b(t)} f(x) dx \quad (\text{A.118})$$

então,

$$\frac{dI(t)}{dt} = f(b(t)) \frac{db(t)}{dt} - f(a(t)) \frac{da(t)}{dt} \quad (\text{A.119})$$

e

$$\text{erf} \left(\frac{|\vec{G}|}{2\sqrt{\pi n_s}} \pm \sqrt{\pi}\eta \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{|\vec{G}|}{2\sqrt{\pi n_s}} \pm \sqrt{\pi}\eta} e^{-t^2} dt \quad (\text{A.120})$$

$$\frac{d}{dG} \text{erf} \left(\frac{|\vec{G}|}{2\sqrt{\pi n_s}} \pm \sqrt{\pi}\eta \right) = e^{-\left(\frac{|\vec{G}|}{2\sqrt{\pi n_s}} \pm \sqrt{\pi}\eta\right)^2} \frac{1}{\pi\sqrt{n_s}} \quad (\text{A.121})$$

nos dá

$$\lim_{G \rightarrow 0} \Psi_B = \lim_{G \rightarrow 0} \frac{dM}{dG} = -2\pi\sqrt{n_s} \left[\frac{e^{-\pi\eta^2}}{\pi\sqrt{n_s}} + \frac{\eta \operatorname{erf}(\sqrt{\pi}\eta)}{\sqrt{n_s}} \right]. \quad (\text{A.122})$$

Por outro lado,

$$\lim_{G \rightarrow 0} \Psi_A = \lim_{G \rightarrow 0} \frac{\pi\sqrt{n_s}}{|\vec{G}|} \left[e^{|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}} + e^{-|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}} \right] \quad (\text{A.123})$$

$$\lim_{G \rightarrow 0} \Psi_A = \lim_{G \rightarrow 0} \pi\sqrt{n_s} \left[\frac{e^{|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}} - e^{-|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}}}{G} + \frac{2e^{-|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}}}{G} \right] \quad (\text{A.124})$$

$$\lim_{G \rightarrow 0} \Psi_A = 2\pi\sqrt{n_s} \lim_{G \rightarrow 0} \frac{e^{-|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}}}{G} + \pi\sqrt{n_s} \lim_{G \rightarrow 0} \left[\frac{e^{|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}} - e^{-|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}}}{G} \right] \quad (\text{A.125})$$

$$\lim_{G \rightarrow 0} \Psi_A = 2\pi\sqrt{n_s} \frac{e^{-|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}}}{G} \Bigg|_{G=0} + \frac{0}{0} \quad (\text{A.126})$$

Novamente, aplicando o teorema de L'Hospital, temos que

$$\lim_{G \rightarrow 0} \Psi_A = 2\pi\sqrt{n_s} \frac{e^{-|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}}}{G} \Bigg|_{G=0} + \pi\sqrt{n_s} \lim_{G \rightarrow 0} \left[\frac{\eta}{\sqrt{n_s}} e^{|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}} + \frac{\eta}{\sqrt{n_s}} e^{-|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}} \right] \quad (\text{A.127})$$

$$\lim_{G \rightarrow 0} \Psi_A = 2\pi\sqrt{n_s} \frac{e^{-|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}}}{G} \Bigg|_{G=0} + 2\pi\eta \quad (\text{A.128})$$

Então a equação (A.109) torna-se

$$\Psi(0, \pi\eta^2) = 2\pi\sqrt{n_s} \frac{e^{-|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}}}{G} \Bigg|_{G=0} + 2\pi\eta - 2 \left[e^{-\pi\eta^2} + \pi\eta \operatorname{erf}(\sqrt{\pi}\eta) \right] \quad (\text{A.129})$$

e, finalmente,

$$\begin{aligned} \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} T_I(\vec{r}, \vec{0}) &= 2\pi n_s \frac{e^{-|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}}}{G} \Bigg|_{G=0} + 2\pi\eta\sqrt{n_s} - 2\sqrt{n_s} \left[e^{-\pi\eta^2} + \pi\eta \operatorname{erf}(\sqrt{\pi}\eta) \right] + \\ &\quad \sqrt{n_s} \sum_{\vec{G} \neq 0} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{c}} \Psi \left(\frac{|\vec{G}|^2}{4\pi n_s}, \pi\eta^2 \right) + \sqrt{n_s} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R} - \vec{c})} \Phi(\pi[n_s|\vec{R} + \vec{c}|^2 + \eta^2]) \end{aligned} \quad (\text{A.130})$$

com

$$E_{IE} = Q^2 \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} T_I(\vec{r}, \vec{0}) \quad . \quad (\text{A.131})$$

Assim,

$$\begin{aligned} E_{IE} = & 2\pi Q^2 n_s \frac{e^{-|\vec{G}|\eta/\sqrt{n_s}}}{G} \Big|_{G=0} + 2\pi Q^2 \eta \sqrt{n_s} - 2Q^2 \sqrt{n_s} \left[e^{-\pi\eta^2} + \pi\eta \operatorname{erf}(\sqrt{\pi}\eta) \right] + \\ & Q^2 \sqrt{n_s} \sum_{\vec{G} \neq 0} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{c}} \Psi \left(\frac{|\vec{G}|^2}{4\pi n_s}, \pi\eta^2 \right) + Q^2 \sqrt{n_s} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R} - \vec{c})} \Phi(\pi[n_s|\vec{R} + \vec{c}|^2 + \eta^2]) \end{aligned} \quad (\text{A.132})$$

e novamente, o termo divergente na última equação é cancelado levando-se em conta a energia de interação com um plano de cargas de densidade $\rho_+ = Qn_s$, localizado na camada oposta (background), de sinal contrário às cargas das partículas [9]. Essa interação é dada por

$$E_{IE}^B = -Q\rho_+ \int \frac{d^2r}{(r^2 + d^2)^{1/2}} = -2\pi Q^2 n_s \frac{e^{-|\vec{q}|\eta/\sqrt{n_s}}}{q} \Big|_{q=0} \quad (\text{A.133})$$

Então, finalmente, obtemos

$$\begin{aligned} E_{IE} = & Q^2 \sqrt{n_s} \left[\sum_{\vec{R}} \Phi(\pi[n_s|\vec{R} + \vec{c}|^2 + \eta^2]) + \sum_{\vec{G} \neq \vec{0}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{c}} \Psi \left(\frac{|\vec{q} + \vec{G}|^2}{4\pi n_s}, \pi\eta^2 \right) + \right. \\ & \left. 2\{\pi\eta \operatorname{erf}(\sqrt{\pi}\eta) - e^{-\pi\eta^2}\} \right] \quad . \quad (\text{A.134}) \end{aligned}$$

Referências

- [1] E. P. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).
- [2] R. S. Crandall and R. Willians, Phys. Lett. **34A**, 404 (1971).
- [3] C. C. Grimes, and G. Adams, Phys. Rev. Lett. **42**, 795 (1979).
- [4] L. Bonsall and A. A. Maradudin, Phys. Rev. B **15**, 1959 (1977).
- [5] Golosovsky, Y. Saado, and D. Davidov, Phys. Rev. E **65**, 061405 (2002).
- [6] J. H. Chu and Lin I, Phys. Rev. Lett. **72**, 4009 (1994).
- [7] Gwennow Coupier, Claudine Guthmann, Yves Noat, and Michel Saint Jean, Phys. Rev. E **71**, 046105 (2005).
- [8] Peter Schall et al., Nature, **440**, 319 (2006).
- [9] G. Goldoni and F. M. Peeters, Phys. Rev. B **53**, 4591 (1996).
- [10] J. J. Weis, D. Levesque and S. Jorge, Phys. Rev. B **63**, 045308 (2001).
- [11] X. Lu, C. Q. Wu, A. Micheli, G. Pupillo, Phys. Rev. B **78**, 024108 (2008).
- [12] E. C. Oguz, R. Messina, H. Lowen, EPL, **86**, 28002, (2009).
- [13] E. C. Oguz, R. Messina, H. Lowen, J. Phys.: Condens. Mater, **21**, 424110 (2009).
- [14] D. S. Fisher, Phys. Rev. B **26**, 5009 (1982).
- [15] H. H. von Grünberg, J. Baumgartl, Phys. Rev. E **75**, 051406 (2007).
- [16] J. Baumgartl, M. Zvyagolskaya, C. Bechinger, Phys. Rev. Lett. **99**, 205503 (2007).
- [17] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. Computer Simulation of Liquids, Claredon Press, Oxford, 1992.
- [18] Morais, P.C., www.sbf1.sbfisica.org.br/eventos/ebm/vii/.../mini-curso_Morais.pdf
- [19] Rosensweig, R. E. Ferrohydrodynamics, Dover Publications, New York, USA, 1985
- [20] Couto, G. G. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química - Universidade Federal do Paraná (2006).
- [21] Leite, E. S. Dissertação de Mestrado - Instituto de Física - Universidade de Brasília (2009).

- [22] Silveira, L. B. Tese de Doutorado - Instituto de Física - Universidade de Brasília (2006).
- [23] Bezerra, I. P. Dissertação de Mestrado - Instituto de Física - Universidade Federal do Ceará (2009).
- [24] A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, and J. Depeyrot, *Eur. Phys. J. E* **6**, 29-35 (2001).
- [25] A. Yethiraj and A. van Blaaderen, *Nature* **421**, 513 (2003).
- [26] V. N. Manoharan et al., *Science* **301**, 483 (2003).
- [27] J. Kecht et al., *Langmuir* **20**, 5271 (2004).
- [28] F. Yan and W. A. Goedel, *Chem. Mater.* **16**, 1622 (2004); *Nano Letter.* **4**, 1193 (2004).
- [29] E. V. Shevchenko, et al., *Nature (London)* **439**, 55 (2006).
- [30] Bean, C. P., Livingston, J. D. Superparamagnetism. *J. Appl. Phys.* v. 30, n. 4, p. 120S-129S. abr. 1959
- [31] Kittel, C. Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles. *Phys. Rev.* v. 70, n. 11, p. 965-971. out. 1946
- [32] Kittel, C. Domain Theory and the Dependence of the Coercive Force of Fine Ferromagnetic Powders on Particle Size . *Phys. Rev. Lett.* v. 73, p. 810-811. fev. 1948
- [33] R. N. Costa Filho, M. G. Cottam, and G. A. Farias, *Phys. Rev. B*, **62**, 10 (2000).
- [34] Rapaport, D. C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. [Second edition]: Cambridge University Press, 2004.
- [35] Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation - From Algorithms to Applications*, Academic Press: San Diego, EUA, 1996.
- [36] Machado, Kleber Daum. *Equações Diferenciais Aplicadas à Física*. [Terceira Edição]: Editora UEPG, 2004.
- [37] Griffiths, D. J. *Introduction to Eletrodynamics*. [Third Edition]: Prentice Hall, New Jersey, 1999.
- [38] P. P. Ewald, The calculation of optical and electrostatic grid potential, *Ann. Phys. (Leipzig)* **64**, 253 (1921).
- [39] S. W. de Leeuw, J. W. Perram and E. R. Smith, Simulation of Electrostatic Systems in Periodic Boundary Conditions. I. Lattice Sums and Dielectric Constants, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **373**, 27-56 (1980); *ibid.* Simulations of Electrostatic Systems in Periodic Boundary Conditions. II. Equivalence of Boundary Conditions, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **373**, 57-66 (1980).
- [40] I.-C. Yeh and M. L. Berkowitz, Ewald summation for systems with slab geometry, *J. Chem. Phys.* **111**, 3155 (1999).

-
- [41] H. Lee and W. Cai, Ewald Summation for Coulomb Interactions in a Periodic Supercell, *Ewald_notes.pdf* (2009)
- [42] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, and I. P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation* (Academic Press, New York, 1971), Suppl. 3.
- [43] G. k. Horton, A. A. Maradudin, *Dynamical Properties of Solids, Vol. 1*, North-Holland Pub. Co., American Elsevier Pub. Co. (Amsterdam, New York, 1974).
- [44] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, (Oxford University Press, Oxford, 1968).
- [45] G. P. Srivastava, *The Physics of Phonons*, (Adam Hilger, Bristol, 1990).
- [46] J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1972).
- [47] D. Pines, *Elementary Excitations in Solids*, (W. A. Benjamin, New York, 1983).
- [48] R. C. C. Leite, A. R. B. Castro, *Física do Estado Sólido*, (Edgard Blücher, Sao Paulo, 1978).
- [49] S. Narasimhan and T. L. Ho, *Phys. Rev. B* **52**, 12291 (1995).
- [50] See, for example, D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals* (John Wiley & Sons, New York, 1972).
- [51] L. D. Landau and Lifshitz, E. M. *Statistical Physics, Part I* (Pergamon, Oxford, 1980).
- [52] M. O. Robbins, K. Kremer, and G. S. Grest, *J. Chem. Phys.* **88**, 3286 (1988).
- [53] V. M. Bedanov, G. V. Gadiyak, and Y. E. Lozovik, *Phys. Lett.* **109A**, 289 (1985).
- [54] F. A. Lindemann, *Physik. Z.* **11**, 609 (1910).
- [55] L. A. Bertolo, *Dissertação de Mestrado - Instituto de Física - Universidade Estadual de Campinas* (1975).