PROPRIEDADES .ESTÁTICAS E
DINÂMICAS DE UM CRISTAL
DIPOLAR BIDIMENSIONAL"

Giomal Aparecido Antonio

Dissertação de Mestrado apresen-
tada ao Instituto de Física e
Química de São Carlos, para ob -
tenção do título de Mestre em
Física Básica.

Orientador: Prof.Dr. Oscar Hipólito

DFCM/IFQSC/USP

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____

Giomal Aparecido Antonio

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 14 DE dezembro DE 1983.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Oscar Hipólito

- Orientador

Dr. Bernhard Joachim Mokross

Dr. Amar Nath Chaba

*A meus pais Paulo e Rosa,
meus irmãos Cláudio e Inês
e à Dayse*

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Professor Oscar Hipólito que me orientou neste trabalho, por seus ensinamentos e dedicação.

Aos amigos Umbelino, Pedro, Marcos e Nelson pelas sempre proveitosas discussões.

À Dayse pelo apoio de todas as horas.

A todo o Departamento de Física do IFQSC, pela afetuosa acolhida.

Ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	I
LISTA DE TABELAS	II
ABSTRACT	III
RESUMO	IV
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - ENERGIA ESTÁTICA DE INTERAÇÃO	11
2.1. Método de Ewald	14
2.2. Método de Chaba e Pathria	23
2.2.1. O Método de Chaba e Pathria em duas dimensões	24
2.3. Aplicação do Método de Chaba e Pathria	26
2.3.1. Cristal de Esferas de Poliestireno Bidimensional	26
CAPÍTULO III - DINÂMICA DO CRISTAL BIDIMENSIONAL DE ESFERAS DE POLIESTIRENO	29
3.1. Aproximação Harmônica	30
3.2. A Matriz Dinâmica do Cristal Bidimensional de esferas de Poliestireno	33
3.2.1. A Matriz Dinâmica para uma Rede He- xagonal	41
3.3. Energia de Ponto Zero	45

3.4. Limite de Longos Comprimentos de Onda ..	47
3.4.1. Rede Hexagonal - Limite de Longos Comprimentos de Onda	50
3.4.2. Instabilidade da Rede Quadrada...	52
CAPÍTULO IV - PROPRIEDADES ESTÁTICAS E DINÂMICAS: ORDENS DE GRANDEZA	55
4.1. Energia do Estado Fundamental Estática	57
4.2. Estimativa das Quantidades Dinâmicas do Sistema	59
4.3. Estimativa do Ponto de Fusão	60
CAPÍTULO V - CONCLUSÃO	63
APÊNDICE I - Transformação Teta	67
APÊNDICE II - As Funções de Misra	69
APÊNDICE III - A forma Explícita de $D_{\alpha\beta}(\ell\ell')$	71
APÊNDICE IV - Cálculo de $S_{\alpha\beta}(\vec{q})$	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - Estimativa do poço de energia	4
FIGURA 2 - Esferas de poliestireno na interface água-ar	6
FIGURA 3 - Representação esquemática de uma rede quadrada	13
FIGURA 4 - Primeira zona de Brillouin para a rede hexagonal bidimensional	42
FIGURA 5 - Relação de dispersão	43
FIGURA 6 - Resultados da simulação de Kalia e Vashishta	56

LISTA DE TABELAS

TABELA I	- As cinco redes de Bravais 2D e seus vetores primitivos	13
TABELA II	- Valores $J_{\tau}(0,1,2)$ para $\lambda = 0,95$ e $\xi = 0,1$	25
TABELA III	- Comparação entre as energias estáticas do cristal de esferas de poliestireno	28
TABELA IV	- Conjunto de pontos especiais e seus pesos ...	46

ABSTRACT

It was experimentally observed that polystyrene spheres ($\sim 2500 \text{ \AA}$ in diameter) trapped at the water-air interface form a two-dimensional hexagonal lattice.

Assuming a dipolar interaction potential between spheres we have calculated, by using analytical methods to accelerating the convergence, the static energy for all two-dimensional Bravais lattices and we showed that the hexagonal lattice has the lowest energy.

Using the harmonic approximation we found the dynamical matrix for the system and obtained the dispersion relation of the vibrational normal modes for wave vectors along the symmetry directions in the hexagonal first Brillouin zone. In the long-wavelength limit the two branches vanish linearly, giving transversal and longitudinal velocities (c_T and c_L) with which, through the Kosterlitz-Touless theory of melting we estimated the melting parameter, $\Gamma_m = 40,6$. Γ is the dimensionless parameter defined as the ratio between the potential and kinetic energies.

Our results are compared with those recently obtained by computer simulations through the molecular dynamics method.

RESUMO

Foi observado experimentalmente que esferas de poliestireno ($\approx 2500 \text{ \AA}$) adsorvidas na interface água-ar formam um cristal bidimensional de estrutura hexagonal.

Supondo um potencial de interação dipolar nós calculamos, empregando métodos analíticos para acelerar a convergência das somas, a energia estática de interação para todos os tipos de rede de Bravais em duas dimensões e mostramos que a estrutura hexagonal é aquela que tem a menor energia.

Usando a aproximação harmônica encontramos a matriz dinâmica do sistema e obtivemos a relação de dispersão dos modos normais de vibração para vetores de onda ao longo das direções de simetria da primeira zona de Brillouin da rede hexagonal. No limite de longos comprimentos de onda os dois ramos vão linearmente a zero, dando as velocidades transversal e longitudinal, c_T e c_L , com as quais, através da teoria da fusão de Kosterlitz e Thouless estimamos o valor do parâmetro Γ para a fusão, $\Gamma_m = 40,6$. Γ é o parâmetro adimensional definido como a razão entre a energia potencial média e a energia cinética ($k_B T$). Nossos resultados são comparados com os resultados da simulação deste sistema realizada em computador, através de dinâmica molecular.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Segundo a hipótese formulada por E.P.Wigner⁽¹⁾, em 1934, um sistema de elétrons na presença de um fundo compensador de cargas positivas pode no limite de baixas densidades se cristalizar, devido à repulsão coulombiana entre os elétrons. Esta hipótese estimulou tanto a pesquisa teórica quanto a experimental no sentido de se encontrar um sistema físico que a comprovasse. A primeira detecção experimental foi conseguida por Grimes e Adams⁽²⁾ em um sistema bidimensional constituído de uma monocamada de elétrons sobre a superfície de hélio líquido.

Recentemente, P.Pieranski⁽³⁾ investigou um sistema que tem um comportamento análogo ao cristal de elétrons bidimensional, formado por uma monocamada de esferas de poliestireno adsorvidas na interface água-ar.

As esferas de poliestireno são obtidas por processos especiais de polimerização⁽⁴⁾ que permitem a obtenção de esferas com diâmetro definido (10^3 a 10^4 Å) e a incorporação à cadeia original do polímero, de grupos SO_3H , os quais se distribuem regularmente pela superfície da esfera de maneira que esta se comporta como uma imensa molécula de ácido, liberando íons H^+ quando em solução aquosa.

O experimento de Pieranski foi realizado com esferas de raio $R = 1.225$ Å com uma concentração $\eta = 20 \times 10^{12}$ partículas/cm³ e consiste em introduzir uma gota da suspensão num tubo cilíndrico cujo fundo é uma lâmina de microscópio. Por causa das forças de capilaridade forma-se um menisco circular que após alguns minutos, tem reduzida a espessura de sua parte central.

As observações são feitas usando-se um microscópio invertido operando com luz refletida e é possível observar-se as partículas da interface água-ar através do fundo do cilindro, porque existe uma grande diferença entre os índices de refração interfacial destas partículas e o das partículas totalmente imersas na água ($n_{P/A} = 1,6$, enquanto que $n_{P/W} = 1,2$), o que faz com que o contraste ótico seja muito bom para as esferas da interface.

A despeito do vigoroso movimento Browniano das partícu - las totalmente imersas, não se observa que as partículas da interfa - ce penetram no volume, desaparecendo da superfície. Este comporta - mento sugere que as esferas de poliestireno estão presas à interfa - ce por um poço de energia cuja profundidade deve ser muito maior que a energia térmica ($k_B T$) associada ao movimento Browniano.

A estabilidade da esfera na interface, crucial para a de - finição do sistema como bidimensional será determinada, portanto, pela profundidade do poço e esta pode ser estimada considerando-se que para uma esfera, como mostra a Figura 1, existem três contri - buições para a energia superficial total:

$$E = \sigma_{P/A} 2\pi R^2 (1+\tilde{z}) + \sigma_{P/W} 2\pi R^2 (1-\tilde{z}) - \sigma_{W/A} \pi R^2 (1-\tilde{z}^2) \quad (1.1)$$

onde o primeiro termo corresponde à energia da interface esfera-ar, e segundo à energia da interface esfera-água e o terceiro à energia da inter - face água-ar perdida devido à presença da esfera.

Os σ 's são as correspondentes tensões superficiais e $\tilde{z} = z/R$ é a coordenada vertical do centro da esfera com relação ao ní - vel da água

FIGURA 1 - Estimativa do poço de energia superficial.

Dividindo ambos os lados da Eq.(1.1) por $\sigma_{W/A}\pi R^2$ teremos

$$\tilde{E} = \frac{E}{\sigma_{W/A}\pi R^2} = \tilde{z}^2 + 2(a-b)\tilde{z} + 2a + 2b - 1 \quad (1.2)$$

onde $a = \frac{\sigma_{P/A}}{\sigma_{W/A}} = 0,49$ e $b = \frac{\sigma_{P/W}}{\sigma_{W/A}} = 0,14$.

A Eq.(1.2) é a equação da parábola na Figura 1, cujo mínimo ocorre para $\tilde{z} = b-a = -0,35$, correspondente à energia mínima $\tilde{E}_{\min} = 2a + 2b - 1 - (a-b)^2 = 0,14$. A partir das energias das paredes do poço, $E_A(\tilde{z}=1) = 4a = 1,96$ (a esfera totalmente no ar) e $E_W(\tilde{z}=-1) = 4b = 0,56$ (a esfera totalmente na água), pode-se calcular as alturas das correspondentes barreiras:

$$\Delta\tilde{E}_A = \tilde{E}_A - \tilde{E}_{\min} = 1,82 \quad (1.3.a)$$

$$\Delta\tilde{E}_W = \tilde{E}_W - \tilde{E}_{\min} = 0,42 \quad (1.3.b)$$

Os valores absolutos destas energias são determinados por $E_{\text{unit}} = \sigma_{W/A} \pi R^2$ que foi escolhida na Eq.(1.2) como escala para a energia superficial.

Para esferas de poliestireno de raio $R = 1,2 \times 10^{-5}$ cm sendo $\sigma_{W/A} = 72$ erg/cm² obtem-se $E_{\text{unit}} = 3,4 \times 10^{-8}$ ergs. Esta energia é maior do que a energia térmica $k_B T$, à temperatura ambiente, por um fator de 10^6 o que comprova a estabilidade do sistema e o caracteriza como um sistema clássico bidimensional.

Nas observações que mostram cristalização a distância entre as partículas $d (\geq 10.000 \text{ \AA})$ é maior do que o diâmetro das esferas ($2450 \text{ \AA}$) o que evidencia que a interação tem um alcance maior do que $2R$. Foram feitas também observações onde a distância "d" entre partículas era da ordem de $100.000 \text{ \AA}$. Nestas experiências não se verificou a cristalização do sistema, entretanto a distribuição uniforme das partículas sobre toda a área da interface indica claramente que as interações são repulsivas e de longo alcance.

Em sistemas tridimensionais de esferas de poliestireno, onde também a interação entre as partículas é repulsiva e de longo alcance, é usualmente aceito o modelo que considera a interação entre as partículas coloidais como sendo eletrostática blindada (ver J.Medeiros e Silva⁽⁵⁾), devido à nuvem de íons H^+ que ficam uniformemente distribuída em torno da superfície. Entretanto, no caso bidimensional apenas uma parte da superfície das esferas está imersa na água. Portanto a distribuição de cargas, resultante da dissociação dos radicais sulfônicos é assimétrica com relação ao plano da interface. A esta assimetria associa-se um dipolo elétrico que devido à simetria axial da distribuição de cargas é perpendicular à superfície da água. Na figura (2) mostramos um esquema deste sistema.

FIGURA 2 - Esferas de poliestireno na interface água-ar.

As setas indicam o momento de dipolo associado à distribuição assimétrica de cargas.

A magnitude "p" de cada dipolo será da ordem de $Q_{2D}\lambda_D$ onde Q_{2D} é a carga dos íons dissociados e λ_D o comprimento de Debye.

Como as esferas tem uma distribuição definida de radicais sulfônicos pode-se a partir da área superficial em contato com a água estimar o número Q_{2D} de íons dissociados, que para as amostras de Pieranski é da ordem de 1.000 e ($e = 4,8 \times 10^{-10}$ stC).

O comprimento de Debye é estimado aproximadamente como $\lambda_D \approx \epsilon^{-1/3} \approx 0,3 \times 10^{-4}$ cm e com isto podemos estimar a energia da interação dipolo-dipolo que será dada por:

$$E^{d-d} = \frac{2(Q_{2D}\lambda_D)^2}{\epsilon d^3} \approx 6,25 \times 10^{-12} \text{ ergs} \quad (1.4)$$

onde $\frac{\epsilon}{2} = 40$ é a constante dielétrica efetiva da interface água-ar e $d = 10^{-4}$ cm.

Mais recentemente Kalia e Vashishta⁽⁶⁾ estudaram através de simulações em computador as propriedades de fusão deste sistema de esferas de poliestireno bidimensional.

Considerando o potencial de interação entre as partículas como sendo da forma

$$V(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^3 \quad (1.5)$$

onde ϵ é a intensidade e σ o alcance da interação e definindo o parâmetro adimensional Γ dado pela razão entre a energia potencial média e a energia cinética na forma

$$\Gamma = \frac{\epsilon \sigma^3 (\pi n_s)^{3/2}}{k_B T} \quad (1.6)$$

onde n_s é a densidade de partículas por unidade de área, Kalia e Vashishta verificaram que na região de $\Gamma = 59-65$ o sistema apresenta uma transição de primeira ordem passando da fase sólida para a fase líquida, ou em outras palavras passando da fase ordenada para a fase desordenada.

Posteriormente, Bedanov, Gadiyak e Lozovik⁽⁷⁾, também empregando simulações em computador reobtiveram os mesmos resultados de Kalia e Vashishta.

O objetivo do presente trabalho é estudar algumas propriedades estáticas e dinâmicas do cristal bidimensional de esferas de poliestireno, considerando que a interação entre estas se processa através de um potencial repulsivo e de longo alcance, como o da Eq. (1.5) enfatizando o processo matemático necessário para a obtenção daquelas grandezas físicas relevantes do sistema.

Nosso primeiro passo foi a determinação da energia estática do sistema. Para isso partimos do pressuposto de que não conhecíamos o tipo de rede em que ocorre a cristalização e tentamos

calcular a energia para todos os possíveis tipos de rede de Bravais bidimensionais e a que tivesse a menor energia seria, naturalmente, a mais estável e aquela na qual o sistema se cristalizaria.

À primeira vista, este é um problema fácil, bastando calcular a energia de interação de uma partícula com alguns de seus primeiros vizinhos, sendo que o número destes seria determinado pela precisão que escolhessemos. Entretanto, devido ao caráter de longo alcance do potencial de interação, para obtermos uma precisão razoável, o número de primeiros vizinhos a ser considerado é muito grande (para uma precisão de 10^{-2} necessitamos de uma rede de 1.000×1.000 pontos) tornando o processo extremamente moroso.

Assim sendo devemos utilizar métodos que acelerem a convergência das somas para que possamos encontrar uma solução para nosso problema.

Na primeira parte do Capítulo II calculamos, empregando o método de Ewald⁽⁸⁾, a energia estática para os diferentes tipos de rede de Bravais bidimensionais e verificamos que a rede hexagonal é a que apresenta a menor energia possível, sendo portanto aquela na qual o sistema se cristalizará. Entretanto, a aplicação deste método requer, para se chegar a uma forma simples para a energia, uma manipulação algébrica que está longe de ser imediata. Entretanto um método mais simples de acelerar a convergência, foi desenvolvido por Chaba e Pathria⁽⁹⁾ a partir da fórmula da soma de Poisson, que se mostrou muito elegante e mais imediato do que o método de Ewald, fornecendo resultados igualmente precisos.

A descrição do método de Chaba e Pathria⁽⁹⁾ bem como seus resultados se encontram na segunda parte do Capítulo II.

Obtidos os resultados para o caso estático o próximo passo foi o estudo do comportamento dinâmico do sistema.

No Capítulo III empregando, como é usual, a aproximação

harmônica e fazendo uso novamente do método de Ewald, discutimos as propriedades de simetria da matriz dinâmica, cujos autovalores são os quadrados das frequências dos modos normais de vibração. Na secção 3.2., encontramos a forma explícita dos elementos da matriz dinâmica, generalizada para qualquer tipo de rede de Bravais bidimensional.

Infelizmente, neste caso o método de Chaba e Pathria⁽⁹⁾ não teve condições de ser aplicado porque os termos que aparecem nas somas dependem explicitamente das componentes cartesianas do vetor sobre o qual são efetuadas e não apenas do seu módulo.

Tratando especificamente da rede hexagonal, que nos é de particular interesse, determinamos a relação de dispersão* $(\omega(\vec{q})x\vec{q})$ ao longo das direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin do cristal.

Em seguida calculamos a energia de ponto zero do sistema, considerando-a como referente à situação em que o movimento vibracional seja o menor possível, isto é, todos os sítios estejam oscilando na sua frequência mais baixa. Para isso necessitamos calcular a média das frequências sobre a primeira zona de Brillouin, o que foi conseguido aplicando-se o método desenvolvido por S.L.Cunningham⁽¹⁰⁾, para o cálculo do valor médio de qualquer função do vetor de onda $\vec{q}$ através da escolha apropriada de pontos especiais e seus pesos correspondentes.

A forma um tanto complexa da expressão exata para os elementos da matriz dinâmica nos levou a considerar o limite de lon-

* Quando este trabalho estava em sua fase final tomamos conhecimento do trabalho de Yoshioka e Fukuyama⁽¹¹⁾, onde é obtida uma relação de dispersão idêntica à que calculamos, para um sistema elétron-buraco formado por dois semi-condutores planos, um do tipo p e outro do tipo n, separados por uma camada de isolantes.

gos comprimentos de onda ($\vec{q} \rightarrow 0$), que permite uma análise analítica. Neste limite, a dependência da matriz dinâmica com as componentes cartesianas é simplificada e então pode-se encontrar os seus autovalores e autovetores de forma genérica em termos dessas componentes.

Como produto principal da consideração do limite de longos comprimentos de onda, temos a determinação da velocidade do som para o sistema, que fornece um parâmetro susceptível de ser obtido experimentalmente e portanto testar esses resultados.

No capítulo final, com base na teoria das dislocações de Kosterlitz e Thouless⁽¹²⁾ e usando os resultados que obtivemos, estimamos o valor do parâmetro Γ (energia potencial média por energia cinética ($k_B T$)) para a transição sólido-líquido do sistema de esferas de poliestireno confrontando-o com aquele obtido por Kalia e Vashishta⁽⁶⁾.

Baseados também nos valores utilizados por estes autores no seu estudo, estimamos a ordem de grandeza das quantidades físicas que obtivemos no capítulos anteriores.

CAPÍTULO II

ENERGIA ESTÁTICA DE INTERAÇÃO

Neste capítulo apresentaremos os cálculos detalhados para a energia de interação de um sistema bidimensional constituído de esferas de poliestireno para cada uma das cinco possíveis redes de Bravais bidimensionais e determinaremos aquela que tem a menor energia possível sendo portanto, aquela na qual o sistema se cristalizará.

Os pontos de rede de uma rede de Bravais em duas dimensões são considerados estarem no plano xy , e são dados pelos vetores

$$\vec{x}(\ell) = \ell_1 \vec{a}_1 + \ell_2 \vec{a}_2, \quad (2.1)$$

onde $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são os vetores primitivos da rede, ℓ_1 e ℓ_2 são números inteiros positivos, negativos ou nulos e ℓ é uma representação coletiva destes números inteiros.

Definimos a rede recíproca relativa à rede direta dada pela Eq.(2.1) como o conjunto de pontos dado pelos vetores

$$\vec{g}(h) = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2, \quad (2.2)$$

onde $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ são os vetores primitivos da rede recíproca, h_1 e h_2 são números inteiros positivos, negativos ou nulos e h é uma representação coletiva destes números. Os vetores primitivos $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ e a área a_c , da cela primitiva unitária da rede direta são dados na tabela I para cada uma das cinco redes de Bravais em duas dimensões.

REDE	$\vec{a}_1$	$\vec{a}_2$	$\vec{b}_1$	$\vec{b}_2$	a_c
QUADRADA	$(a_0, 0)$	$(0, a_0)$	$\frac{2\pi}{a_0} (1, 0)$	$\frac{2\pi}{a_0} (0, 1)$	a_0^2
HEXAGONAL	$(a_0, 0)$	$(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})a_0$	$\frac{2\pi}{a_0} (1, -\frac{\sqrt{3}}{3})$	$\frac{2\pi}{a_0} (0, \frac{2\sqrt{3}}{3})$	$\frac{\sqrt{3}}{2} a_0^2$
RET.PRIM.	$(a, 0)$	$(0, b)$	$2\pi (1/a, 0)$	$2\pi (0, 1/b)$	ab
RET.CENT.	$(a, 0)$	$(\frac{a}{2}, \frac{b}{2})$	$2\pi (1/a, -1/b)$	$2\pi (0, 2/b)$	$1/2(ab)$
OBLÍQUA	$(a, 0)$	(c, b)	$2\pi (1/a, -c/ab)$	$2\pi (0, 1/b)$	ab

Tabela 1 - As cinco redes de Bravais 2D e seus vetores primitivos.

Admitindo que o potencial de interação entre as esferas seja do tipo

$$V(r) = \epsilon (\frac{\sigma}{r})^3$$

(2.3)

onde r é a distância entre duas esferas, ϵ a intensidade da interação e σ o seu alcance, analisaremos inicialmente a energia de interação de uma esfera não pertencente à rede, localizada a uma distância r_i relativa a uma origem arbitrária (situada, por exemplo, em um sítio da rede) com todos os outros elementos desta. Na figura (3) apresentamos um esquema da situação que queremos analisar.

FIGURA 3 - Representação esquemática de uma rede quadrada. $\vec{r}_i$ é a posição da partícula estranha à rede, $\vec{r}_j + \vec{x}(l)$ são as posições das l -ésimas partículas e $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são os vetores primitivos de translação ($\vec{x}(l) = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2$).

A energia de interação desta partícula estranha com todas as outras da rede é expressa na seguinte forma,

$$\phi(\vec{r}) = \epsilon \sigma^3 \sum_l \frac{1}{|\vec{r} - \vec{x}(l)|^3}, \quad (2.4)$$

onde $\vec{r} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$, com $\vec{r}_j + \vec{x}(l)$ sendo a posição da l -ésima partícula da rede.

Em princípio, poderíamos efetuar a soma da Eq.(2.4) diretamente impondo uma determinada precisão para limitarmos o número de primeiros vizinhos a ser considerado. Entretanto, esbarramos no problema de uma lenta convergência da série o que implica em um número muito grande de primeiros vizinhos e consequentemente em um tempo muito longo de computação.

Este tipo de problema, comum em física, tem propiciado o aparecimento de diversos métodos analíticos para solucioná-lo e vários são os trabalhos que dele tratam. Dentre estes podemos citar: P.P.Ewald⁽⁸⁾, A.N.Chaba e R.K. Pathria⁽⁹⁾, G.L.Hall⁽¹³⁾, V.V. Avilov⁽¹⁴⁾, M.L.Glasser⁽¹⁵⁾, A.N. Chaba⁽¹⁶⁾, etc..

Neste trabalho inicialmente analisaremos e empregaremos o método de Ewald para a soma da Eq.(2.4) e mais tarde utilizaremos o método de Chaba e Pathria que através de somas de Poisson tem-se mostrado mais rápido e elegante do que o método de Ewald.

2.1. Método de Ewald

O método desenvolvido por P.P.Ewald⁽⁸⁾ para calcular a soma de redes de baixa convergência consiste essencialmente em encontrar uma representação integral da função que desejamos somar e separá-la em duas partes tal que

$$\int_0^{\infty} F(t) dt = \int_0^G F(t) dt + \int_G^{\infty} F(t) dt \quad (2.5)$$

onde G é um parâmetro arbitrário positivo. Após esta separação identificamos a parte responsável pela lenta convergência, trocamos a ordem da soma e da integral e utilizamos a transformação Teta* (que relaciona uma soma na rede direta com uma soma na rede recíproca), para substituí-la. Dessa maneira ficamos com duas somas cuja convergência depende do valor de G escolhido.

Utilizando a representação integral⁽¹⁷⁾

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{x}(\ell)|^3} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} t^{1/2} e^{-t|\vec{r} - \vec{x}(\ell)|^2} dt \quad (2.6)$$

a Eq.(2.4) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{r}) = \epsilon \sigma^3 \{ & \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell} \int_0^G t^{1/2} e^{-t|\vec{r} - \vec{x}(\ell)|^2} dt + \\ & + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell} \int_G^{\infty} t^{1/2} e^{-t|\vec{r} - \vec{x}(\ell)|^2} dt \} \quad (2.7) \end{aligned}$$

Analisando então o comportamento do integrando próximo dos limites de integração, verificamos imediatamente que a primeira integral é a responsável pela lenta convergência, pois quando $t \rightarrow 0$ o integrando vai a zero com $t^{1/2}$. Portanto devemos substituir o integrando do primeiro termo por sua transformada teta que será dada por (ver apêndice I)

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell} t^{1/2} e^{-t|\vec{r} - \vec{x}(\ell)|^2} = \frac{2\sqrt{\pi}}{a_c} \sum_h t^{-1/2} e^{-\frac{|\vec{g}(h)|^2}{4t}} e^{i\vec{g}(h) \cdot \vec{r}} \quad (2.8)$$

Dessa forma, substituindo esta expressão na Eq.(2.7), ficamos com

* A obtenção da transformação teta adequada ao nosso caso encontra-se no apêndice I.

$$\phi(\vec{r}) = \epsilon\sigma^3 \left\{ \frac{2\sqrt{\pi}}{a_c} \sum_h e^{i\vec{g}(h) \cdot \vec{r}} \int_0^G t^{-1/2} e^{-\frac{|\vec{g}(h)|^2}{4t}} dt + \right. \\ \left. \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_l \int_G^\infty t^{1/2} e^{-t|\vec{r}-\vec{x}(l)|^2} dt \right\}. \quad (2.9)$$

Através de uma mudança de variável ($x = \frac{G|\vec{g}(h)|^2}{4}$ e $u = \frac{1}{t}$, no primeiro termo e $x = G|\vec{r}-\vec{x}(l)|^2$ no segundo) nas integrais da Eq. (2.9) podemos reescrevê-las em termos das funções de Misra⁽¹⁸⁾ que são definidas por

$$\phi_m(x) = \int_1^\infty u^m e^{-ux} du, \quad (2.10)$$

de modo que a Eq.(2.9) passa a ter a seguinte forma

$$\phi(\vec{r}) = \epsilon\sigma^3 \left\{ \frac{2(\pi G)^{1/2}}{a_c} \sum_h e^{i\vec{g}(h) \cdot \vec{r}} \phi_{-3/2} \left(\frac{|\vec{g}(h)|^2}{4G} \right) + \right. \\ \left. + \frac{2G^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \sum_l \phi_{1/2} \left(G|\vec{r}-\vec{x}(l)|^2 \right) \right\}. \quad (2.11)$$

Para obtermos a energia estática de interação do cristal fazemos $\vec{r}_i \rightarrow \vec{r}_j$ ($\vec{r} \rightarrow 0$), isto é, forçamos a esfera em $\vec{r}_i$ coincidir com a esfera em $\vec{r}_j$ e subtraímos a auto-energia. Assim a energia estática de interação fica sendo

$$E_I = \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} \left\{ \phi(\vec{r}) - \frac{\epsilon\sigma^3}{|\vec{r}|^3} \right\}. \quad (2.12)$$

Substituindo a Eq.(2.11) na Eq.(2.12) e isolando termos que possam levar a possíveis divergências quando tomarmos o limite, temos:

$$E_I = \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} \epsilon\sigma^3 \left\{ \frac{2(\pi G)^{1/2}}{a_c} \sum_h e^{i\vec{g}(h) \cdot \vec{r}} \phi_{-3/2} \left(\frac{|\vec{g}(h)|^2}{4G} \right) + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{2G^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell} \phi_{1/2} (G|\vec{r}-\vec{x}(\ell)|^2) + \frac{2(\pi G)^{1/2}}{a_c} \phi_{-3/2}^{(0)} + \\
& + \frac{2G^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \phi_{1/2} (G|\vec{r}|^2) - \frac{1}{|\vec{r}|^3} \} , \quad (2.13)
\end{aligned}$$

onde Σ' significa que o vetor nulo está sendo excluído do somatório.

Para efetuarmos o limite dos dois últimos termos do lado direito da Eq. (2.13), lembramos que a Eq. (II 6) nos diz que

$$\phi_{1/2} (G|\vec{r}|^2) = \frac{e^{-G|\vec{r}|^2}}{G|\vec{r}|^2} + \frac{\sqrt{\pi}}{2G^{3/2}|\vec{r}|^3} \text{erfc}(\sqrt{G}|\vec{r}|). \quad (2.14)$$

Expandindo então a exponencial e a função erro complementar no limite de pequenos argumentos temos

$$\begin{aligned}
\phi_{1/2} (G|\vec{r}|^2) & \cong \frac{1}{G|\vec{r}|^2} - 1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2G^{3/2}|\vec{r}|^3} \left[1 - \frac{2\sqrt{G}|\vec{r}|}{\sqrt{\pi}} + \right. \\
& \left. + \frac{2G^{3/2}|\vec{r}|^3}{3\sqrt{\pi}} - \dots \right] \quad (2.15)
\end{aligned}$$

o que nos dá, no processo limite o seguinte resultado

$$\lim_{\vec{r} \rightarrow 0} \left\{ \frac{2G^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \phi_{1/2} (G|\vec{r}|^2) - \frac{1}{|\vec{r}|^3} \right\} = - \frac{4G^{3/2}}{3\sqrt{\pi}} \quad (2.16)$$

Portanto a energia estática de interação para o sistema de esferas de poliestireno numa rede bidimensional arbitrária será

$$\begin{aligned}
E = \epsilon \sigma^3 \left\{ \frac{2(\pi G)^{1/2}}{a_c} \sum_h \phi_{-3/2} \left(\frac{|\vec{g}(h)|^2}{4G} \right) + \frac{4(\pi G)^{1/2}}{a_c} + \right. \\
\left. + \frac{2G^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell} \phi_{1/2} (G|\vec{x}(\ell)|^2) - \frac{4G^{3/2}}{3\sqrt{\pi}} \right\} \quad (2.17)
\end{aligned}$$

Como podemos ver, na expressão acima temos duas somatórias, uma na rede direta e outra na rede recíproca, de funções cujos argumentos são proporcionais aos quadrados dos respectivos vetores nessas redes. Como estes dois vetores estão relacionados entre si e o parâmetro G é um parâmetro arbitrário, uma maneira de definirmos G é impormos a condição de que as funções devam ter o mesmo argumento para que a convergência seja igual nas duas somas. Para fazermos isto, lembramos que

$$\vec{x}(\ell) = \ell_1 \vec{a}_1 + \ell_2 \vec{a}_2 \quad \text{e} \quad \vec{g}(h) = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 \quad (2.18)$$

onde ℓ_1 , ℓ_2 , h_1 e h_2 são inteiros e $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ são definidos em termos de $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ por

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a_c} (\vec{a}_2 \times \hat{z}) \quad (2.19.a)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a_c} (\hat{z} \times \vec{a}_1) \quad (2.19.b)$$

de modo que quaisquer que sejam $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ podemos escrever que

$$|\vec{b}_1|^2 = \left(\frac{2\pi}{a_c}\right)^2 |\vec{a}_2|^2 \quad (2.20.a)$$

$$|\vec{b}_2|^2 = \left(\frac{2\pi}{a_c}\right)^2 |\vec{a}_1|^2 \quad (2.20.b)$$

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 = -\left(\frac{2\pi}{a_c}\right)^2 \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \quad (2.20.c)$$

Usando estas relações temos que

$$\frac{|\vec{g}(h)|^2}{4G} = \frac{\pi^2}{a_c^2 G} [h_1^2 a_2^2 + h_2^2 a_1^2 - 2h_1 h_2 \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2], \quad (2.21)$$

enquanto que

$$G|\vec{x}(\ell)|^2 = G [\ell_1^2 a_1^2 + \ell_2^2 a_2^2 + 2\ell_1 \ell_2 \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2]. \quad (2.22)$$

Portanto se redefinirmos $h_1 = \ell_2$ e $h_2 = -\ell_1$ e escolhermos $G = \frac{\pi}{a_c}$ as duas funções de Misra que aparecem na Eq.(2.17) terão o mesmo argumento e a expressão para a energia estática de interação será dada então por

$$E_I = \frac{2\pi\epsilon\sigma^3}{a_c^{3/2}} \left\{ \sum_{\ell} \left[\phi_{-3/2} \left(\frac{\pi |\vec{X}(\ell)|^2}{a_c} \right) + \phi_{1/2} \left(\frac{\pi |\vec{X}(\ell)|^2}{a_c} \right) \right] + \frac{4}{3} \right\} \quad (2.23)$$

Com o objetivo de trabalhar com grandezas adimensionais, definimos E^* e $\beta(\ell)$ como sendo

$$E_I^* = \frac{E_I a_c^{3/2}}{\epsilon\sigma^3} \quad \text{e} \quad \beta(\ell) = \frac{\pi |\vec{X}(\ell)|^2}{a_c} \quad (2.24)$$

Então a energia estática de interação em unidades adimensionais passa a ser

$$E_I^* = 2\pi \left\{ \sum_{\ell} \left[\phi_{-3/2}(\beta(\ell)) + \phi_{1/2}(\beta(\ell)) \right] + \frac{4}{3} \right\} \quad (2.25)$$

onde E_I^* está em unidades $\frac{\epsilon\sigma^3}{a_c^{3/2}}$. Para cada uma das cinco redes de Bravais associamos uma função $\beta(\ell)$ de acordo com os dados da tabela I.

Apresentaremos a seguir a forma explícita de E_I^* e $\beta(\ell)$ para cada uma dessas redes de Bravais em duas dimensões:

A - Rede Quadrada

A partir da Eq.(2.25) e da Tabela I encontramos que a expressão para a energia de interação para esta rede pode ser escrita

$$E_I^* = 2\pi \left\{ \sum_{\ell} \left[\phi_{-3/2} \left(\pi \left(\ell_1^2 + \ell_2^2 \right) \right) + \phi_{1/2} \left(\pi \left(\ell_1^2 + \ell_2^2 \right) \right) \right] + \frac{4}{3} \right\} =$$

$$= 9,0335984 \quad (2.26)$$

B - Rede Hexagonal

Para a rede hexagonal temos

$$E^* = 2\pi \left\{ \sum_{\ell} \left[\phi_{-3/2} \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}} (\ell_1^2 + \ell_2^2 - \ell_1 \ell_2) \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \phi_{1/2} \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}} (\ell_1^2 + \ell_2^2 - \ell_1 \ell_2) \right) + \frac{4}{3} \right] \right\} = 8,8927195 \quad (2.27)$$

C - Rede Retangular Primitiva

Neste caso, com os dados da Tabela I, $\beta(\ell)$ é escrito na forma

$$\beta(\ell) = \pi \left(\ell_1^2 a/b + \ell_2^2 b/a \right) \quad (2.28)$$

se definirmos $\lambda = a/b$, a energia de interação pode ser escrita em função de λ como

$$E_I^*(\lambda) = 2\pi \left\{ \sum_{\ell} \left[\phi_{-3/2} \left(\pi (\ell_1^2 \lambda + \ell_2^2 / \lambda) \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \phi_{1/2} \left(\pi (\ell_1^2 \lambda + \ell_2^2 / \lambda) \right) \right] + \frac{4}{3} \right\} \quad (2.29)$$

e se notarmos que $E^*(\lambda) = E^*(1/\lambda)$ precisamos apenas nos restringir ao intervalo $0 < \lambda \leq 1$. Para um dado λ , por exemplo $\lambda = 0,9$ teremos que

$$E_I^*(0,9) = 9,0823906. \quad (2.30)$$

O menor valor da energia para esta rede ocorrerá quando $\lambda = 1$, quan

do a rede retangular primitiva transforma-se na rede quadrada.

D - Rede Retangular Centrada

Para esta rede a energia de interação em função de $\lambda=a/b$ pode ser escrita como

$$E^*(\lambda) = 2\pi \left\{ \sum_{\ell} \left\{ \phi_{-3/2} \left[-\frac{\pi}{2} ((2\ell_1 + \ell_2)^2 \lambda + \ell_2^2/\lambda) \right] + \right. \right. \\ \left. \left. + \phi_{1/2} \left[-\frac{\pi}{2} ((2\ell_1 + \ell_2)^2 \lambda + \ell_2^2/\lambda) \right] \right\} + \frac{4}{3} \right\}. \quad (2.31)$$

Para $\lambda = 0,9$ encontramos

$$E^*(0,9) = 9,0228294 \quad (2.32)$$

que é menor do que o valor obtido para a rede quadrada. O menor valor para a energia ocorre com $\lambda = \frac{1}{\sqrt{3}}$, quando a rede retangular centrada torna-se a rede hexagonal.

E - Rede Oblíqua

A expressão para $\beta(\ell)$, usando os dados da tabela I, para a rede oblíqua fica

$$\beta(\ell) = \pi a/b \left[(\ell_1 + \ell_2 c/a)^2 + \ell_2^2 b^2/a^2 \right] \quad (2.33)$$

assim, se definirmos $\lambda = a/b$ e $\xi = c/a$ podemos expressar a energia de interação em função de λ e ξ como

$$E^*(\lambda; \xi) = 2\pi \left\{ \sum_{\ell} \left[\phi_{-3/2} (\pi \lambda ((\ell_1 + \ell_2 \xi)^2 + \ell_2^2/\lambda^2)) \right] + \right.$$

$$+ \phi_{1/2} \left[\pi \lambda ((\ell_1 + \ell_2 \xi)^2 + \ell_2^2 / \lambda^2) \right] + \frac{4}{3} \} \quad (2.34)$$

Com a escolha adequada dos parâmetros λ e ξ recaímos nas redes anteriores e a mínima energia ocorre quando $\lambda = \frac{\sqrt{3}}{2}$ e $\xi = 0,5$, ou seja, quando a rede oblíqua transforma-se na rede hexagonal.

Para $\lambda = 0,9$ e $\xi = 0,8$ encontramos

$$E^*(0,9;0,8) = 9,0653506 \quad (2.35)$$

Então, como podemos observar de nossos cálculos, concluimos que a rede hexagonal tem a mais baixa energia dentre as cinco redes de Bravais em duas dimensões. Assim sendo nosso resultado está em perfeito acordo com o trabalho experimental de Pieranski onde foi observado que um sistema de esferas de poliestireno adsorvidas na interface ar-água se cristaliza em uma rede hexagonal.

Indubitavelmente o método de Ewald é muito eficiente, bastando dizer que os resultados acima foram obtidos considerando-se a interação de até cinco primeiros vizinhos e que ao acrescentarmos a interação de um maior número de primeiros vizinhos nenhuma alteração foi constatada dentro da precisão que impusemos (10^{-7}). No entanto, a aplicação deste método envolve, como vimos, detalhes não muito imediatos de cálculo para se obter uma forma simples e elegante para a energia do estado fundamental das diferentes redes.

Buscando esta simplicidade e elegância encontramos o método desenvolvido recentemente por Chaba e Pathria ⁽⁹⁾ que, como veremos na próxima secção, é baseado na fórmula da soma de Poisson e chega a um resultado que nos permitirá realizar estas mesmas somas de forma imediata.

Nosso objetivo aqui é duplo: de um lado aplicar este mé-

tudo de cálculo tanto para nosso sistema de esferas de poliestireno quanto para o cristal de Wigner de elétrons em duas dimensões e por outro lado testarmos os resultados obtidos através do método de Ewald, confrontando assim estes dois métodos. A seguir apresentamos então o método de Chaba e Pathria para somas nas diferentes redes bidimensionais.

2.2 - Método de Chaba e Pathria

Recentemente Chaba e Pathria^(9,13,16) desenvolveram um método, baseado na aplicação da fórmula da soma de Poisson, para calcular analiticamente somas de rede em dimensões arbitrárias do tipo

$$J_{\vec{\tau}}(a, k, m) = \sum_{\vec{\tau}}' \frac{e^{-a\tau^2}}{\tau^{2k}} \quad (2.36)$$

onde $\vec{\tau}$ é um vetor da rede direta, a um número real positivo, k um número real e m é a dimensão do sistema no qual realizaremos a soma.

Notemos que a energia estática de interação de um sistema de esferas de poliestireno em duas dimensões (Eq.(2.12), pode ser reescrita na forma

$$E_I = \epsilon \sigma^3 \sum_{\ell}' \frac{1}{|\vec{x}(\ell)|^3} \quad (2.37)$$

e se definirmos $\tau^2 = \frac{|\vec{x}(\ell)|^2}{a_c}$ e $\alpha = a a_c$, para qualquer tipo de rede de Bravais bidimensional poderemos então escrever a energia E_I^* , em unidades de $\frac{\epsilon \sigma^3}{a_c^{3/2}}$, em termos da soma de Chaba e Pathria como

$$E_I^* = \lim_{\alpha \rightarrow 0} J_{\vec{\tau}}(\alpha, 3/2, 2) = J_{\vec{\tau}}(0, 3/2, 2) \quad (2.38)$$

A seguir daremos as linhas gerais do método de Chaba e Pathria, restringindo-nos ao caso bidimensional.

2.2.1 O método de Chaba e Pathria em duas dimensões

Partindo da fórmula da soma de Poisson, cuja versão bidimensional⁽¹⁹⁾ é dada por

$$\sum_{\tau} e^{-a\tau^2} = \frac{\pi}{a} - 1 + \frac{\pi}{a} \sum_{\gamma} e^{-\frac{\pi^2 \gamma^2}{a}}, \quad (2.39)$$

onde Σ' significa a exclusão do vetor nulo na somatória, $\vec{\tau}$ é um vetor da rede direta e $\vec{\gamma}$ é um vetor da rede recíproca, podemos integrá-la em função de a e obter a identidade

$$\sum_{\tau} \frac{e^{-a\tau^2}}{\tau^2} = \pi \ln a + a + J_{\tau}(0,1,2) - \pi \sum_{\gamma} \Gamma(0, \frac{\pi^2 \gamma^2}{a}), \quad (2.40)$$

onde $\Gamma(0,x)$ é a função gama incompleta de ordem zero definida como

$$\Gamma(0,x) = \int_x^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt \quad (2.41)$$

e

$$J_{\tau}(0,1,2) = \lim_{a \rightarrow 0} \left\{ \sum_{\tau} \frac{e^{-a\tau^2}}{\tau^2} + \pi \ln a \right\}. \quad (2.42)$$

Por outro lado, a partir da Eq.(2.40) podemos escrever que

$$J_{\tau}(0,1,2) = \sum_{\tau} \frac{e^{-a\tau^2}}{\tau^2} + \pi \ln a - a - \pi \sum_{\gamma} \Gamma(0, \frac{\pi^2 \gamma^2}{a}) \quad (2.43)$$

Observando que para valores de $a \ll \pi$ o argumento da função gama incompleta tende a infinito e que, portanto, o último termo da Eq.(2.43) pode ser desprezado para estes valores de a , podemos

calcular $J_{\tau}(0,1,2)$ utilizando não a sua definição na Eq.(2.42) mas sim a identidade estabelecida pela Eq. (2.43).

A vantagem disto é que a condição " $a \ll \pi$ " não significa necessariamente " $a \rightarrow 0$ " e assim sendo podemos efetuar a soma para um valor de $a \ll \pi$ mas não necessariamente muito pequeno.

Fazendo isso encontramos que para uma dada rede, $J_{\tau}(0,1,2)$ converge sempre para um determinado valor constante, estando a rapidez desta convergência associada à interligação entre o valor de a e o número de pontos da rede a ser considerado. Assim, se para um valor de $a = 0,1$ necessitamos para a convergência, de uma rede de 40×40 pontos, para $a = 0,01$ necessitamos de uma rede de 110×110 pontos, obtendo uma precisão de 10^{-9} entre os dois valores calculados.

Apenas para termos noção da ordem de grandeza das constantes $J_{\tau}(0,1,2)$ fornecemos na Tabela II os seus valores para os cinco diferentes tipos de rede de Bravais.

REDE	$J_{\tau}(0,1,2)$
QUADRADA	0,7716053
HEXAGONAL	0,7051007
RET.PRIM.	0,7769740
RET.CENT.	0,7703794
OBLÍQUA	0,7737307

TABELA II - Valores de $J_{\tau}(0,1,2)$ para $\lambda = 0,95$ e $\xi = 0,1$,
para as redes retangulares e oblíqua.

Para o sistema de nosso interesse, ou seja, cristal de esferas de poliestireno este mesmo processo deve ser generalizado pois deveremos calcular somas $J_{\tau}(0,s,2)$ com $s \neq 0,1$.

Multiplicando-se então a fórmula da soma de Poisson (Eq. (2.39) por a^{s-1} e integrando-a em a , obtemos

$$\begin{aligned} \sum_{\tau} \frac{\Gamma(s, a\tau^2)}{\tau^{2s}} &= \frac{a^s}{s} - \frac{\pi a^{s-1}}{s-1} + \Gamma(s) J_{\tau}(0,s,2) - \\ &- \pi^{2s-1} \sum_{\gamma} \gamma^{2s-1} \Gamma(1-s, \frac{\pi^2 \gamma^2}{a}) \end{aligned} \quad (2.44)$$

e o mesmo argumento anterior pode ser usado agora para desprezarmos o último termo: a pequeno, tal que $a \ll \pi$, porém não necessariamente muito pequeno.

Na próxima secção faremos aplicações deste método para $s=3/2$ que corresponde ao sistema de esferas de poliestireno. Isto nos permitirá comprovar nossos resultados anteriores, e ainda confrontar os dois métodos de cálculo.

2.3. Aplicações do Método de Chaba e Pathria

2.3.1. Cristal de esferas de poliestireno bidimensional

Como vimos (Eq.2.38), a energia de interação para o sistema de esferas de poliestireno quando consideramos que o potencial entre as esferas seja repulsivo, do tipo $1/r^3$, pode ser escrita em termos da constante de Chaba e Pathria como

$$E^* = J_{\tau}(0, 3/2, 2). \quad (2.45)$$

Resta-nos portanto calcular $J_{\tau}(0, 3/2, 2)$ e poderemos confrontar nossos resultados anteriores obtidos pelo método de Ewald. Para isto, fazemos $s = 3/2$ na Eq.(2.44) e desenvolvendo a função gama incompleta em termos da função erro complementar e da exponencial obtemos

$$J_{\tau}(0, 3/2, 2) = \sum_{\tau} \frac{\operatorname{erfc} \sqrt{a\tau^2}}{3} + 2 \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{\tau} \frac{e^{-a\tau^2}}{\tau^2} - \frac{4a^{3/2}}{3\sqrt{\pi}} + 4(\pi a)^{1/2} + 2\pi^{3/2} \sum_{\gamma} \Gamma(-1/2, \frac{\pi^2 \gamma^2}{a}). \quad (2.46)$$

Substituindo a somatória no segundo termo do lado direito pela identidade expressa pela Eq.(2.40) e levando em conta o fato que para $a \ll \pi$ podemos desprezar a somatória em γ teremos

$$J_{\tau}(0, 3/2, 2) = \sum_{\tau} \frac{\operatorname{erfc} \sqrt{a\tau^2}}{3} + \frac{2a^{3/2}}{3\sqrt{\pi}} + 4(\pi a)^{1/2} - 2(\pi a)^{1/2} \ln a + 2 \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} J_{\tau}(0, 1, 2) \quad (2.47)$$

Portanto para obtermos a energia estática (Eq.2.49) basta encontrar a constante $J_{\tau}(0, 1, 2)$, que podemos facilmente calcular usando a Eq.(2.43) e efetuar a soma na Eq.(2.51), a qual converge rapidamente para valores adequados de a ($a \ll \pi$).

Os resultados apresentados na Tabela IV comparam os valores obtidos através do método de Ewald, da secção 2-1 com os obtidos aqui pelo método de Chaba e Pathria para os mesmos valores dos parâmetros λ e ξ , ou seja, $\lambda = 0,95$ e $\xi = 0,1$, para as redes retangulares e oblíqua.

REDE	EWALD	CHABA-PATHRIA
QUADRADA	9.0335984	9.0336218
HEXAGONAL	8.8927195	8.8927451
RET.PRIM.	9.0451352	9.0451541
RET.CENT.	9.0310059	9.0310201
OBLÍQUA	9.0382865	9.0383077

TABELA III - Comparação entre as energias estáticas do cristal de esferas de poliestireno. As energias estão em unidades de $\frac{\epsilon_0^3}{a_c^{3/2}}$ e foram obtidas para $\lambda = 0,95$ e $\xi = 0,1$ nos dois casos.

Todos os resultados apresentados, onde utilizamos o método de Chaba e Pathria, foram obtidos considerando-se redes de 24×24 sítios e com o parâmetro de convergência $a = 0,1$.

A boa concordância dos valores apresentados pelos dois métodos aliada ao peso da verificação experimental de Pieranski, fazem-nos confiar nestes resultados e na eficácia de ambos os métodos.

As fotografias do sistema de esferas de poliestireno, obtidas por Pieranski, mostram nitidamente a cristalização em uma rede hexagonal, a qual conforme nossos cálculos tem a menor energia dentre todas as redes de Bravais bidimensionais.

Até aqui estivemos considerando que o sistema tivesse apenas interações estáticas, o que é uma idealização, pois esta situação somente seria realizável se não tivéssemos a influência da temperatura no sistema.

O efeito térmico faz com que haja vibrações em torno das posições de equilíbrio e com isto o aparecimento de modos normais de vibração do cristal. No próximo capítulo deste trabalho trataremos deste assunto.

CAPÍTULO III

DINÂMICA DO CRISTAL BIDIMENSIONAL DE ESFERAS DE POLIESTIRENO

No capítulo anterior tratamos o sistema de esferas de poliestireno considerando que estas estavam fixas nos sítios de uma determinada rede. Contudo esta consideração simplista deixa de ser realística na medida em que sabemos que as flutuações térmicas, às quais todos os sistemas físicos estão sujeitos, desempenham o papel de agente desestabilizador do sistema estático. Estas flutuações térmicas fazem com que as esferas vibrem em torno de suas posições de equilíbrio.

Neste capítulo trataremos deste caso, no limite em que a amplitude das oscilações em torno da posição de equilíbrio seja muito menor do que o espaçamento entre as esferas, de maneira que a estrutura do cristal não seja destruída e que possamos então empregar a aproximação harmônica.

3.1. Aproximação harmônica

A aproximação harmônica consiste em permitirmos que as partículas tenham um deslocamento arbitrário, $\vec{u}(\ell)$, da sua posição de equilíbrio, $\vec{x}(\ell)$, e fazermos a expansão do potencial de interação em potências do deslocamento, conservando termos até segunda ordem.

O potencial de interação para o sistema de esferas escrito em termos dos deslocamento $\vec{u}(\ell)$ tem a forma

$$\phi = \frac{\epsilon \sigma^3}{2} \sum_{\ell \ell'} \frac{1}{|\vec{x}(\ell \ell') + \vec{u}(\ell \ell')|^3} \quad (3.1)$$

onde $\vec{x}(\ell \ell') = \vec{x}(\ell) - \vec{x}(\ell')$, $\vec{u}(\ell \ell') = \vec{u}(\ell) - \vec{u}(\ell')$, o fator 1/2 aparece para

que possamos somar irrestritamente sobre ℓ e ℓ' , e Σ' significa a exclusão do termo $\ell = \ell'$ da somatória.

Expandindo a Eq.(3.1) em potências do deslocamento obtemos

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{1}{2} \sum_{\ell \ell'} \Phi(\ell \ell') + \frac{1}{2} \sum_{\ell \ell'} (\vec{u}(\ell \ell') \cdot \nabla) \Phi(\ell \ell') + \\ & + \frac{1}{4} \sum_{\ell \ell'} (\vec{u}(\ell \ell') \cdot \nabla)^2 \Phi(\ell \ell') + \dots \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde
$$\Phi(\ell \ell') = \frac{\epsilon \sigma^3}{|\vec{x}(\ell \ell')|^3}$$

O primeiro termo da Eq.(3.2) é a energia estática já calculada anteriormente que como vimos, é uma constante e não influenciará na dinâmica do sistema; o segundo termo, linear em $\vec{u}(\ell \ell')$, envolve o gradiente do potencial calculado na posição de equilíbrio, ou seja, é o negativo da força total calculada na posição de equilíbrio e portanto é nulo. O terceiro termo, quadrático em $\vec{u}(\ell \ell')$, pode ser reescrito em função das componentes do deslocamento como

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\ell \ell'} \sum_{\alpha \beta} [\delta_{\ell \ell'} \sum_{\ell''} \Phi_{\alpha \beta}(\ell \ell'') - \Phi_{\alpha \beta}(\ell \ell')] u_{\alpha}(\ell) u_{\beta}(\ell') \quad (3.3)$$

onde $\Phi_{\alpha \beta}(\ell \ell') = \frac{\partial^2 \Phi(\ell \ell')}{\partial u_{\alpha}(\ell) \partial u_{\beta}(\ell')}$ e $\alpha, \beta = x, y$.

Definindo o termo entre colchetes na Eq.(3.3) como sendo o elemento de matriz $D_{\alpha \beta}(\ell \ell')$ podemos escrever a energia potencial como sendo

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\ell \ell'} \sum_{\alpha \beta} D_{\alpha \beta}(\ell \ell') u_{\alpha}(\ell) u_{\beta}(\ell') \quad (3.4)$$

Obtida a energia potencial em termos das componentes do deslocamento da posição de equilíbrio, a Hamiltoniana que descreve o sistema será,

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\ell} \sum_{\alpha} m \dot{u}_{\alpha}(\ell) \dot{u}_{\alpha}(\ell) + \frac{1}{2} \sum_{\ell} \sum_{\ell'} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\ell\ell') u_{\alpha}(\ell) u_{\beta}(\ell'), \quad (3.5)$$

onde m é a massa de cada esfera e $\dot{u}_{\alpha}(\ell)$ é a derivada temporal de $u_{\alpha}(\ell)$.

A partir da Eq.(3.5) e utilizando as equações de movimento de Hamilton

$$\frac{\partial H}{\partial \dot{u}_{\alpha}(\ell)} = m \dot{u}_{\alpha}(\ell) \quad (3.6.a)$$

$$-\frac{\partial H}{\partial u_{\alpha}(\ell)} = - \sum_{\beta, \ell'} D_{\alpha\beta}(\ell\ell') u_{\beta}(\ell') \quad (3.6.b)$$

obtemos as equações de movimento para o cristal

$$m \ddot{u}_{\alpha}(\ell) = \sum_{\beta, \ell'} D_{\alpha\beta}(\ell\ell') u_{\beta}(\ell') \quad (3.6.c)$$

Temos assim um conjunto de $2N$ equações de movimento (uma para cada uma das duas componentes dos deslocamentos das N esferas) e se considerarmos o fato que uma onda plana possa caminhar através da rede, teremos que os deslocamentos de esferas vizinhas diferirão por um fator de fase proporcional ao vetor de onda $\vec{q}$. Com isto a solução das equações de movimento pode ser escrita na seguinte forma

$$u_{\alpha}(\ell) = u_{\alpha}^0 e^{-i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{x}(\ell))} \quad (3.7.a)$$

$$u_{\beta}(\ell') = u_{\beta}^0 e^{-i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{x}(\ell'))} \quad (3.7.b)$$

Substituindo as Eqs.(3.7.a e 3.7.b) na Eq.(3.6.c) teremos

$$\frac{1}{m} \sum_{\beta \ell'} D_{\alpha\beta}(\ell \ell') e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}(\ell \ell')} u_{\beta}^0 = \omega^2 u_{\alpha}^0 \quad (3.8)$$

Usualmente costuma-se definir a matriz dinâmica do sistema como sendo

$$C_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{m} \sum_{\ell'} D_{\alpha\beta}(\ell \ell') e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}(\ell \ell')} \quad (3.9)$$

de forma que podemos reescrever a Eq.(3.8) como

$$\sum_{\beta} C_{\alpha\beta}(\vec{q}) u_{\beta}^0 = \omega^2 u_{\alpha}^0 \quad (3.10)$$

e claramente, constatamos que os autovalores da matriz dinâmica são os quadrados das frequências dos modos normais de vibração.

Nosso problema, agora, consiste em encontrar uma forma analítica conveniente para obtermos a matriz dinâmica e consequentemente seus autovalores, o que nos trará informações a respeito da dependência da frequência dos modos normais, ω , com o vetor de onda $\vec{q}$.

3.2. A matriz dinâmica do cristal bidimensional de esferas de poliestireno

Como a matriz dinâmica depende do elemento $D_{\alpha\beta}(\ell \ell')$ dado por

$$D_{\alpha\beta}(\ell \ell') = \delta_{\ell \ell'} \sum_{\ell''} \Phi_{\alpha\beta}(\ell \ell'') - \Phi_{\alpha\beta}(\ell \ell') \quad (3.11)$$

é importante ressaltarmos aqui algumas propriedades de simetria que podem ser derivadas ou da sua própria definição ou de requisi-

tos físicos para o sistema, que se refletirão nas características da matriz dinâmica. Estas propriedades de simetria são:

$$S_1: \quad D_{\alpha\beta}(\ell\ell') = D_{\beta\alpha}(\ell'\ell) \quad (3.12)$$

que segue diretamente de sua definição na Eq.(3.3) como uma derivada exata do potencial de interação, o que o torna independente da ordem de derivação.

A segunda simetria vem da consideração de que cada sítio de uma rede de Bravais é um centro de inversão e portanto, a energia de uma configuração em que a esfera em $\vec{x}(\ell)$ tendo um deslocamento $\vec{u}(\ell)$ deve ser a mesma de uma configuração em que a esfera em $-\vec{x}(\ell)$ tenha um deslocamento $\vec{u}(-\ell)$.

Disto segue que

$$S_2: \quad D_{\alpha\beta}(\ell\ell') = D_{\alpha\beta}(\ell'\ell) \quad (3.13.a)$$

ou alternativamente, em virtude da Eq.(3.12)

$$D_{\alpha\beta}(\ell\ell') = D_{\beta\alpha}(\ell\ell') \quad (3.13.b)$$

Supondo que a cada esfera do cristal seja dado um mesmo deslocamento $\vec{d}$ de sua posição de equilíbrio, então o cristal simplesmente será deslocado como um todo e não haverá nenhuma distorção, ou seja, o potencial harmônico deve ser nulo, pois esta situação é equivalente a não termos nenhuma vibração na rede. Este fato levado à Eq.(3.4) implica que

$$\sum_{\substack{\alpha\beta \\ \ell\ell'}} D_{\alpha\beta}(\ell\ell') \, d_\alpha d_\beta = \sum_{\alpha\beta} N \, d_\alpha d_\beta \left(\sum_{\ell} D_{\alpha\beta}(\ell\ell') \right) = 0 \quad (3.14)$$

a condição para que a Eq.(3.14) seja verdadeira fornece a terceira

propriedade de simetria

$$S3: \quad \sum_{\ell} D_{\alpha\beta}(\ell\ell') = 0 \quad (3.15)$$

Levando em conta estas propriedades de simetria dos elementos $D_{\alpha\beta}(\ell\ell')$ podemos inferir algumas características da matriz dinâmica, como por exemplo

$$C_{\alpha\beta}(\vec{q}) = C_{\beta\alpha}(\vec{q}) \quad (3.16)$$

que decorre diretamente da Eq. (3.13b) e equivale a dizermos que a matriz dinâmica é simétrica.

Através das propriedades de simetria de $D_{\alpha\beta}(\ell\ell')$ a Eq. (3.9) pode ser reescrita como

$$C_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{2m} \sum_{\ell'} D_{\alpha\beta}(\ell\ell') \left[e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}(\ell\ell')} + e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}(\ell\ell')} - 2 \right] \quad (3.17.a)$$

e esta equação pode ser colocada na forma

$$C_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{m} \sum_{\ell'} D_{\alpha\beta}(\ell\ell') \left[\cos \vec{q} \cdot \vec{x}(\ell\ell') - 1 \right] \quad (3.17.b)$$

que equivale a

$$C_{\alpha\beta}(\vec{q}) = - \frac{2}{m} \sum_{\ell'} D_{\alpha\beta}(\ell\ell') \sin^2 \left(\frac{1}{2} \vec{q} \cdot \vec{x}(\ell\ell') \right) \quad (3.17.c)$$

o que mostra explicitamente que a matriz dinâmica é uma função par do vetor de onda $\vec{q}$, e que também é real, uma vez que o elemento $D_{\alpha\beta}(\ell\ell')$ da Eq. (3.17.c) é real.

Da hermiticidade da matriz dinâmica segue que os seus autovalores são reais, e como estes são os quadrados das frequên-

cias dos modos normais a condição de estabilidade do cristal requer que além de reais os autovalores sejam também positivos.

Um autovalor negativo implicaria para ω ser real numa frequência imaginária, o que corresponderia a soluções das equações de movimento que divergem num tempo passado ou futuro.

Através de sua definição na Eq.(3.9) e da forma explícita dos elementos $D_{\alpha\beta}(\ell\ell')$ (ver apêndice III) a matriz dinâmica pode ser reescrita como

$$C_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{\epsilon\sigma}{m} \sum_{\ell'(\neq \ell)} \left[\frac{15 x_{\alpha}(\ell\ell') x_{\beta}(\ell\ell')}{|\vec{x}(\ell\ell')|^7} - \frac{3\delta_{\alpha\beta}}{|\vec{x}(\ell\ell')|^5} \right] - \frac{\epsilon\sigma}{m} \sum_{\ell'(\neq \ell)} \left\{ \left[\frac{15 x_{\alpha}(\ell\ell') x_{\beta}(\ell\ell')}{|\vec{x}(\ell\ell')|^7} - \frac{3\delta_{\alpha\beta}}{|\vec{x}(\ell\ell')|^5} \right] e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}(\ell\ell')} \right\} \quad (3.18)$$

Notemos que se definirmos $S_{\alpha\beta}(\vec{q})$ tal que

$$S_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \sum_{\ell'(\neq \ell)} \left\{ \left[\frac{15 x_{\alpha}(\ell\ell') x_{\beta}(\ell\ell')}{|\vec{x}(\ell\ell')|^7} - \frac{3\delta_{\alpha\beta}}{|\vec{x}(\ell\ell')|^5} \right] e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}(\ell\ell')} \right\} \quad (3.19)$$

a matriz dinâmica em termos de $S_{\alpha\beta}(\vec{q})$ será dada por

$$C_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{\epsilon\sigma}{m} [S_{\alpha\beta}(0) - S_{\alpha\beta}(\vec{q})] \quad (3.20)$$

que convergirá rapidamente quando encontramos uma expressão para $S_{\alpha\beta}(\vec{q})$ que seja rapidamente convergente, uma vez que como está definida na Eq.(3.19), $S_{\alpha\beta}(\vec{q})$ é lentamente convergente.

Conforme podemos ver no Apêndice III, o termo entre col-

chetes na Eq.(3.19) é o resultado geral de uma derivada segunda do potencial. Tendo isto em conta, vamos reescrever $S_{\alpha\beta}(\vec{q})$ como a derivada segunda em relação às componentes de um vetor $\vec{x}$ que seja independente de ℓ , o índice do somatório. Para isto redefinimos $\vec{x}(\ell) = -\vec{x}(\ell)$ e introduzimos o vetor $\vec{x}$, tomando o limite de $\vec{x}$ tendendo a zero para reobter a expressão anterior.

A expressão para $S_{\alpha\beta}(\vec{q})$ então será dada por

$$S_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \lim_{\vec{x} \rightarrow 0} \left\{ \sum_{\ell} \left[e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}} \left[\frac{15(x_{\alpha} - x_{\alpha}(\ell))(x_{\beta} - x_{\beta}(\ell))}{|\vec{x} - \vec{x}(\ell)|^7} - \frac{3\delta_{\alpha\beta}}{|\vec{x} - \vec{x}(\ell)|^5} \right] e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{x} - \vec{x}(\ell))} \right] - \left[\frac{15 x_{\alpha} x_{\beta}}{|\vec{x}|^7} - \frac{3\delta_{\alpha\beta}}{|\vec{x}|^5} \right] \right\} \quad (3.21)$$

onde o primeiro termo foi multiplicado e dividido pelo fator $e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}}$ apenas para que os termos no somatório ficassem do mesmo tipo, o que nos será vantajoso futuramente. Como o vetor $\vec{x}$ independe de ℓ a Eq.(3.21) pode ser reescrita como

$$S_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \lim_{\vec{x} \rightarrow 0} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \left[e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}} \sum_{\ell} \frac{\exp^{-i\vec{q} \cdot (\vec{x} - \vec{x}(\ell))}}{|\vec{x} - \vec{x}(\ell)|^3} - \frac{1}{|\vec{x}|^3} \right] \right\} \quad (3.22)$$

onde ressaltamos novamente que a derivação é feita apenas com relação às componentes do vetor $\vec{x}$.

Afim de eliminar o problema da convergência lenta da soma na Eq.(3.22), utilizaremos o método de Ewald, já empregado anteriormente. Para isto substituindo a função no somatório pela sua representação integral⁽¹⁷⁾ obtemos

$$S_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \lim_{\vec{x} \rightarrow 0} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell} e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{x} - \vec{x}(\ell))} \int_0^\infty t^{1/2} e^{-t|\vec{x} - \vec{x}(\ell)|^2} dt - \frac{1}{|\vec{x}|^3} \right] \right\} \quad (3.23)$$

Dividindo a integral em duas partes separadas por um parâmetro G , positivo e arbitrário, e utilizando a transformação $t \rightarrow h$ (ver Apêndice I) dada por:

$$\begin{aligned} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell} t^{1/2} e^{-t|\vec{x} - \vec{x}(\ell)|^2} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{x} - \vec{x}(\ell))} &= \\ &= \frac{2\sqrt{\pi}}{a_c} \sum_h t^{-1/2} e^{-\frac{|\vec{q} + \vec{g}(h)|^2}{4t}} e^{i\vec{g}(h) \cdot \vec{x}} \end{aligned} \quad (3.24)$$

para substituir a parte responsável pela convergência lenta, obtemos

$$\begin{aligned} S_{\alpha\beta}(\vec{q}) &= \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \left[\frac{2\sqrt{\pi}}{a_c} \sum_h e^{i(\vec{q} + \vec{g}(h)) \cdot \vec{x}} \int_0^G t^{1/2} e^{-\frac{|\vec{q} + \vec{g}(h)|^2}{4t}} dt + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell} e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}(\ell)} \int_G^\infty t^{1/2} e^{-t|\vec{x} - \vec{x}(\ell)|^2} dt - \frac{1}{|\vec{x}|^3} \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Fazendo mudanças de variável nas integrais podemos colocá-las na forma das funções de Misra, definidas no Apêndice II, e reescrevermos a Eq.(3.25) como

$$S_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \lim_{\vec{x} \rightarrow 0} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \left[\frac{2(\pi G)^{1/2}}{a_c} \sum_h e^{i(\vec{q} + \vec{g}(h)) \cdot \vec{x}} \right] \right\}$$

$$\phi_{-3/2} \left(\frac{|\vec{q} + \vec{g}(h)|^2}{4G} \right) + \frac{2G^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell} e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}(\ell)} \phi_{1/2} (G|\vec{x} - \vec{x}(\ell)|^2 -$$

$$- \frac{1}{|\vec{x}|^3}] \} \quad (3.26)$$

Efetuada as derivadas e o limite da expressão acima (os detalhes de cálculo são fornecidos no Apêndice IV) temos que a forma final de $S_{\alpha\beta}(\vec{q})$ é dada por

$$S_{\alpha\beta}(\vec{q}) = - \frac{2(\pi G)^{1/2}}{a_c} \sum_h [(\vec{q} + \vec{g}(h))_{\alpha} (\vec{q} + \vec{g}(h))_{\beta}$$

$$\phi_{-3/2} \left(\frac{|\vec{q} + \vec{g}(h)|^2}{4G} \right)] + \frac{2G^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell} \{ e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}(\ell)}$$

$$[4G^2 x_{\alpha}(\ell) x_{\beta}(\ell) \phi_{5/2}(G|\vec{x}(\ell)|^2) -$$

$$- 2G \delta_{\alpha\beta} \phi_{3/2}(G|\vec{x}(\ell)|^2)] \} \quad (3.27)$$

Retornando então à Eq.(3.19) temos imediatamente que a matriz dinâmica do sistema pode ser escrita da seguinte forma

$$C_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{2\varepsilon\sigma^2(\pi G)^{1/2}}{m a_c} \{ \sum_h [(\vec{q} + \vec{g}(h))_{\alpha} (\vec{q} + \vec{g}(h))_{\beta}$$

$$\phi_{-3/2} \left(\frac{|\vec{q} + \vec{g}(h)|^2}{4G} \right) - g_{\alpha}(h) g_{\beta}(h) \phi_{-3/2} \left(\frac{|\vec{g}(h)|^2}{4G} \right)] +$$

$$+ q_{\alpha} q_{\beta} \phi_{-3/2} \left(\frac{|\vec{q}|^2}{4G} \right) \} +$$

$$+ \frac{2\varepsilon\sigma^3 G^{3/2}}{m \sqrt{\pi}} \sum_{\ell} \{ [1 - e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}(\ell)}] [4G x_{\alpha}(\ell) x_{\beta}(\ell)$$

$$\phi_{5/2} (G|\vec{x}(\ell)|^2) - 2G\delta_{\alpha\beta} \phi_{3/2} (G|\vec{x}(\ell)|^2)] \} . \quad (3.28)$$

Escolhendo o parâmetro G , tal que as constantes multipli-
cativas sejam iguais, encontraremos que $G = \frac{\pi}{a_c}$. Portanto, a forma
final para os elementos da matriz dinâmica será

$$\begin{aligned} C_{\alpha\beta}(\vec{q}) = & \frac{2\pi\epsilon\sigma^3}{m a_c^{3/2}} \sum_h [(\vec{q} + \vec{g}(h))_\alpha (\vec{q} + \vec{g}(h))_\beta \\ & \phi_{-3/2} \left(\frac{a_c |\vec{q} + \vec{g}(h)|^2}{4\pi} \right) - g_\alpha(h) g_\beta(h) \phi_{-3/2} \left(\frac{a_c |\vec{g}(h)|^2}{4\pi} \right)] + \\ & + q_\alpha q_\beta \phi_{-3/2} \left(\frac{a_c |\vec{q}|^2}{4\pi} \right) + \sum_\ell [1 - \cos \vec{q} \cdot \vec{x}(\ell)] \\ & [\frac{4\pi^2}{a_c^2} x_\alpha(\ell) x_\beta(\ell) \phi_{5/2} \left(\frac{\pi |\vec{x}(\ell)|^2}{a_c} \right) - \\ & - \frac{2\pi}{a_c} \delta_{\alpha\beta} \phi_{3/2} \left(\frac{\pi |\vec{x}(\ell)|^2}{a_c} \right)] \} \end{aligned} \quad (3.29)$$

onde levando em conta o fato de que a matriz dinâmica deve ser
real tomamos apenas a parte real do último termo da Eq.(3.28). Vale
destacar o caráter geral da Eq.(3.29) que nos fornece a forma explí-
cita dos elementos da matriz dinâmica para qualquer tipo de rede
de Bravais bidimensional.

Isto nos permitiria calcular a relação de dispersão para
todas as redes mas, como já sabemos que o sistema se cristaliza nu
ma rede hexagonal, vamos inicialmente tratar desta rede. Posterior-
mente mostraremos que para as outras redes ocorrerão instabilida-
des caracterizadas pelo fato de aparecerem autovalores negativos
para a matriz dinâmica e conseqüentemente frequências imaginárias
para o sistema.

3.2.1. A Matriz Dinâmica de uma Rede Hexagonal

Para uma rede hexagonal a área a_c da cela unitária é $\frac{\sqrt{3}}{2} a_0^2$ e então a Eq.(3.29) fica sendo

$$\begin{aligned}
 C_{\alpha\beta}(\vec{q}) = & \omega_0^2 \left\{ \sum_h \left[(\vec{q} + \vec{g}(h))_\alpha (\vec{q} + \vec{g}(h))_\beta \right. \right. \\
 & \phi_{-3/2} \left(\frac{\pi\sqrt{3}}{8} |\vec{q} + \vec{g}(h)|^2 \right) - g_\alpha(h) g_\beta(h) \phi_{-3/2} \left(\frac{\pi\sqrt{3}}{8} |\vec{g}(h)|^2 \right) \Big] + \\
 & + q_\alpha q_\beta \phi_{-3/2} \left(\frac{\pi\sqrt{3}}{8} |\vec{q}|^2 \right) + \\
 & + \sum_\ell \left[1 - \cos \vec{q} \cdot \vec{x}(\ell) \right] \left[\frac{16}{3\pi^2} x_\alpha(\ell) x_\beta(\ell) \right. \\
 & \left. \left. \phi_{5/2} \left(\frac{2|\vec{x}(\ell)|^2}{\pi\sqrt{3}} \right) - \frac{4}{\pi\sqrt{3}} \delta_{\alpha\beta} \phi_{3/2} \left(\frac{2|\vec{x}(\ell)|^2}{\pi\sqrt{3}} \right) \right] \right\} \quad (3.30)
 \end{aligned}$$

onde fizemos a seguinte adimensionalização dos vetores:

$$\frac{\vec{q} a_0}{\pi} \rightarrow \vec{q}, \quad (3.31.a)$$

$$\frac{\vec{g}(h) a_0}{\pi} \rightarrow \vec{g}(h), \quad (3.31.b)$$

$$\frac{\pi \vec{x}(\ell)}{a_0} \rightarrow \vec{x}(\ell) \quad (3.31.c)$$

$$\text{e definimos a frequência própria } \omega_0^2 = \frac{8\pi^3 \epsilon \sigma^3}{m \sqrt{6}(3)^{1/4} a_0^5}. \quad (3.31.d)$$

A Eq.(3.10) pode ser colocada na forma de uma equação determinantal

$$|C_{\alpha\beta}(\vec{q}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta}| = 0 \quad (3.32)$$

e ser resolvida para qualquer vetor $\vec{q}$. A escolha destes vetores de pende das condições de contorno impostas às soluções das equações de movimento do sistema dadas pelas Eqs. (3.7a. e 3.7.b).

Neste caso é conveniente utilizar as condições de contor no periódicas de Born-Von Karman que restringem o nosso problema à primeira zona de Brillouin do cristal.

Resolvendo a Eq. (3.30) para vetores $\vec{q}$ situados ao longo das direções ΓJ , JX e $X\Gamma$ mostradas na Figura 4, obtemos a relação de dispersão que está montada na Figura 5.

FIGURA 4 - Primeira zona de Brillouin para a rede hexagonal bidimensional. As linhas em negrito correspondem ao elemento irredutível desta zona ao longo do qual foi obtida a relação de dispersão dos modos normais de vibração, através da resolução da Eq. (3.30), que mostramos na Figura 5.

FIGURA 5 - Relação de Dispersão.

Curvas obtidas para vetores $\vec{q}$ ao longo das direções determinadas pelo elemento irredutível da primeira zona de Brillouin do cristal mostrado na Figura 4. Destaca-se o comportamento linear de ambas quando nas proximidades do ponto Γ (ou seja, no limite de longos comprimentos de onda).

Para obter a relação de dispersão da Figura 5 variamos de 0,01 os módulos dos vetores $\vec{q}$ ao longo das direções de simetria e através da Eq.(3.30) para cada um obtivemos o $\omega(\vec{q})$ correspondente.

Notemos que os ramos da relação de dispersão na direção $X\Gamma$, na qual os vetores $\vec{q}$ são paralelos aos vetores da rede recíproca do cristal, apresentam um comportamento análogo ao que se obtém de um sistema unidimensional constituído de massas interligadas por molas, sendo lineares para longos comprimentos de onda ($\vec{q} \rightarrow 0$) e tendo as suas derivadas nulas na fronteira da primeira zona. Este fato justifica a designação dos modos normais de vibração como sendo modos acústicos.

Até o presente, nenhuma verificação experimental desse comportamento foi obtida. Entretanto, para o sistema tridimensional de esferas de poliestireno imersas em água, Hurd et al⁽²¹⁾, usando técnicas espectroscópicas encontraram que, para longos comprimentos de onda, os modos longitudinais são fortemente amortecidos devido às interações hidrodinâmicas, enquanto que os transversais podem se propagar com maior facilidade.

No nosso caso, o amortecimento hidrodinâmico não deve ser tão acentuado quanto no caso tridimensional porque, como vimos no Capítulo I, a situação de equilíbrio de uma esfera devido às tensões superficiais faz com que a área da esfera em contato com a água seja menor do que aquela com o ar. Esperamos que num futuro próximo estes resultados teóricos venham a ser comprovados experimentalmente.

Como as distâncias entre partículas do nosso sistema são da ordem de 10^{-4} cm, experiências de espalhamento por fótons de comprimento de onda na faixa de 10^{-1} cm deverão ser realizadas para se obter resultados satisfatórios.

3.3. Energia de Ponto Zero

Na aproximação harmônica a primeira correção à energia do estado fundamental do cristal vem da energia de ponto zero do seu movimento vibracional, a qual consiste em considerarmos que todos os N sítios da rede estejam oscilando no estado que tenha a mais baixa frequência possível. Ela é dada por

$$E_0 = \frac{N\hbar}{2} \sum_{\vec{q}, j} \omega_j(\vec{q}) \quad (3.33)$$

onde a soma em $\vec{q}$ abrange todos os valores permitidos, dentro da primeira zona de Brillouin, pelas condições de contorno.

A soma em $\vec{q}$ na Eq.(3.33) pode ser substituída por uma integração, uma vez que a densidade de pontos permitidos é grande, sobre a área da primeira zona de forma que

$$E_0 = \frac{N\hbar}{2} \sum_j \frac{1}{A} \int_A \omega_j(\vec{q}) d\vec{q} \quad (3.34)$$

onde N é o número de sítios do cristal e A é a área da primeira zona de Brillouin.

A integral na Eq.(3.34) pode ser encarada como sendo a média das frequências $\omega_j(\vec{q})$ tomada sobre a primeira zona, uma vez que não dispomos de uma representação analítica para a função $\omega_j(\vec{q})$ para podermos efetuar a integração. O que podemos fazer é para um dado $\vec{q}$ encontrarmos o valor de $\omega_j(\vec{q})$ com o auxílio da Eq.(3.30).

Assim a Eq.(3.34) passa a ser dada na forma discretizada como sendo

$$E_0 = \frac{N\hbar}{2} \sum_j \langle \omega_j(\vec{q}) \rangle \quad (3.35)$$

onde $\langle \omega_j(\vec{q}) \rangle$ é a média de $\omega_j(\vec{q})$ sobre a primeira zona de Brillouin

do cristal.

Para calcularmos as frequências médias empregamos o método desenvolvido por S.L.Cunningham⁽¹⁰⁾, para sistemas bidimensionais, onde baseado no método de Chadi e Cohen⁽²²⁾, para sistemas tridimensionais, se determinam conjuntos de pontos especiais dentro da primeira zona de Brillouin, associados a um peso apropriado que permite o cálculo de médias com muito boa precisão e com um pequeno número de vetores $\vec{q}$.

A média $\langle \omega_j(\vec{q}) \rangle$, segundo o método de Cunningham⁽¹⁰⁾ é obtida fazendo-se

$$\langle \omega_j(\vec{q}) \rangle = \sum_{i=1}^M \alpha_i \omega_j(\vec{q}_i) \tag{3.36}$$

onde M é o número de pontos especiais dentro da primeira zona de Brillouin e α_i é o peso associado ao vetor $\vec{q}_i$. Na tabela mostramos um conjunto de seis pontos especiais com seus respectivos pesos, segundo dados da Tabela II da referência (10) juntamente com os valores das frequências obtidas através da Eq.(3.30).

$\vec{q}_i$	α_i	$\omega_1(\vec{q}_i)$	$\omega_2(\vec{q}_i)$
(2/9, 2/9√3)	1/9	0,4018211	1,1880264
(4/9, 4/9√3)	1/9	0,7558881	2,0470717
(8/9, 8/9√3)	1/9	1,1600121	2,8713821
(2/3, 2/9√3)	2/9	1,0830522	2,821040
(8/9, 4/9√3)	2/9	1,3277753	2,7200590
(10/9, 2/9√3)	2/9	1,8390206	2,6233625

TABELA-IV - Conjunto de pontos especiais e seus pesos, segundo Cunningham, dentro da primeira zona de Brillouin com o valores das frequências correspondentes obtidos através da Eq.(3.30).

Efetuada então a soma da Eq.(3.36) com os dados da Tabela V e levando o resultado à Eq.(3.35) obtemos finalmente

$$E^0 = \frac{N \hbar}{2} \left(\frac{\epsilon \sigma^3}{m a_0^5} \right)^{1/2} (31,5542888) \quad (3.37)$$

que é a energia de ponto zero do sistema.

Usualmente a energia do ponto zero, nos cristais reais, é associada à região de temperaturas próximas do zero absoluto, no entanto, devemos lembrar aqui que o sistema de esferas de poliestireno se cristaliza à temperatura ambiente e então esta energia de ponto zero que calculamos, deve ser entendida como sendo referente à situação em que todos os osciladores associados aos sítios estejam vibrando na sua frequência mais baixa. No capítulo seguinte faremos uma estimativa de seu valor comparada com a energia estática.

3.4. Limite de Longos Comprimentos de Onda

Na secção 3.2 encontramos a forma explícita dos elementos da matriz dinâmica, $C_{\alpha\beta}(\vec{q})$, o que nos permite, em princípio, calcular as frequências dos modos normais de vibração para qualquer rede de Bravais bidimensional para um vetor de onda $\vec{q}$, arbitrário, dentro da primeira zona de Brillouin do cristal.

A forma um tanto complicada da Eq.(3.29), para os elementos da matriz dinâmica apresenta dificuldades de manipulação que podem ser evitadas se a tratarmos no limite de longos comprimentos de onda, isto é, quando $\vec{q} \rightarrow 0$.

Este é um limite importante para se considerar porque dele podemos obter informações sobre a estabilidade dinâmica de uma determinada rede, analisando os autovalores da matriz dinâmica correspondente, escrita numa forma mais simples. Além disso para a re-

de estável torna-se imediata a obtenção dos autovalores, $\vec{u}^0$.

Para fazermos isto comecemos por considerar a expansão da função de Misra para pequenos argumentos (ver Apêndice II - Eq. (II.13)).

$$\phi_{-3/2} \left(\frac{|\vec{q}|^2 a_c}{4\pi} \right) = 2 - |\vec{q}| a_c^{1/2} + \frac{|\vec{q}|^2 a_c}{2\pi} + O(|\vec{q}|^4) \quad (3.38)$$

e reescrevendo a função $\phi_{-3/2} \left(\frac{|\vec{q}+\vec{g}(h)|^2 a_c}{4\pi} \right)$ como

$$\begin{aligned} \phi_{-3/2} \left(\frac{|\vec{q}+\vec{g}(h)|^2 a_c}{4\pi} \right) &= \phi_{-3/2} \left(\frac{(q^2 + 2\vec{q} \cdot \vec{g}(h)) a_c}{4\pi} \right) + \frac{g^2(h) a_c}{4\pi} = \\ &= \phi_{-3/2} \left(x + \frac{g^2(h) a_c}{4\pi} \right) \end{aligned} \quad (3.39)$$

fazemos a expansão em série de Taylor de modo a obtermos

$$\begin{aligned} \phi_{-3/2} \left(\frac{|\vec{q}+\vec{g}(h)|^2 a_c}{4\pi} \right) &= \phi_{-3/2} \left(\frac{|\vec{g}(h)|^2 a_c}{4\pi} \right) - \frac{a_c \vec{q} \cdot \vec{g}(h)}{2\pi} \\ &\quad - \frac{a_c |\vec{q}|^2}{4\pi} \phi_{-1/2} \left(\frac{|\vec{g}(h)|^2 a_c}{4\pi} \right) + \\ &\quad + \frac{a_c (\vec{q} - \vec{g}(h))^2}{8\pi^2} \phi_{1/2} \left(\frac{|\vec{g}(h)|^2 a_c}{4\pi} \right) + \\ &\quad + \frac{a_c^2 |\vec{q}|^4}{32\pi^2} \phi_{1/2} \left(\frac{|\vec{g}(h)|^2 a_c}{4\pi} \right) + \\ &\quad + \frac{a_c^2 |\vec{q}|^2 \vec{q} \cdot \vec{g}}{8\pi^2} \phi_{1/2} \left(\frac{|\vec{g}(h)|^2 a_c}{4\pi} \right) + O(q^5) \end{aligned} \quad (3.40)$$

Introduzindo tais expansões na Eq.(3.29) e conservando somente os termos de ordem mais baixa em $\vec{q}$ (ordem 2, neste caso) temos que

$$\begin{aligned}
C_{\alpha\beta}^{(2)}(\vec{q}) = & \frac{2\pi\epsilon\sigma^3}{m a_c^{3/2}} \left\{ \left[2 + \sum_h' \phi_{-3/2} \left(\frac{|\vec{g}(h)|^2 a_c}{4\pi} \right) \right] q_\alpha q_\beta \right. \\
& - \frac{a_c}{2\pi} \sum_h' (q_\alpha g_\beta(h) + q_\beta g_\alpha(h)) \vec{q} \cdot \vec{g}(h) \phi_{-1/2} \left(\frac{|\vec{g}(h)|^2 a_c}{4\pi} \right) - \\
& - \frac{a_c |\vec{q}|^2}{4\pi} \sum_h' g_\alpha(h) g_\beta(h) \phi_{-1/2} \left(\frac{|\vec{g}(h)|^2 a_c}{4\pi} \right) + \\
& + \frac{a_c^2}{8\pi^2} \sum_h' (g_\alpha(h) g_\beta(h)) (\vec{q} \cdot \vec{g}(h))^2 \phi_{1/2} \left(\frac{|\vec{g}(h)|^2 a_c}{4\pi} \right) + \\
& + \sum_\ell' (\vec{q} \cdot \vec{x}(\ell))^2 \left[-\frac{2\pi^2}{a_c^2} x_\alpha(\ell) x_\beta(\ell) \phi_{5/2} \left(\frac{\pi |\vec{x}(\ell)|^2}{a_c} \right) - \right. \\
& \left. \left. - \frac{\pi}{a_c} \delta_{\alpha\beta} \phi_{3/2} \left(\frac{\pi |\vec{x}(\ell)|^2}{a_c} \right) \right] \right\} \quad (3.41)
\end{aligned}$$

A grande vantagem em fazermos isto é que a expressão acima por ter todos os termos quadráticos em q permite expressá-la na forma

$$C_{\alpha\beta}^{(2)}(\vec{q}) = \sum_{\mu\nu} A_{\alpha\beta\mu\nu} q_\mu q_\nu \quad (3.42)$$

onde $\mu, \nu = x$ ou y e $A_{\alpha\beta\mu\nu}$ é o tensor definido por

$$\begin{aligned}
A_{\alpha\beta\mu\nu} = & \frac{2\pi\epsilon\sigma^3}{m a_c^{3/2}} \left\{ \left[2 + \sum_h' \phi_{-3/2} \left(\frac{|\vec{g}|^2 a_c}{4\pi} \right) \right] \left(\frac{\delta_{\alpha\mu} \delta_{\beta\nu} + \delta_{\alpha\nu} \delta_{\beta\mu}}{2} \right) \right. \\
& - \frac{a_c}{2\pi} \sum_h' (g_\beta g_\mu \delta_{\alpha\nu} + g_\beta g_\nu \delta_{\alpha\mu} + g_\alpha g_\mu \delta_{\beta\nu} + g_\alpha g_\nu \delta_{\beta\mu}) \\
& \phi_{-1/2} \left(\frac{|\vec{g}|^2 a_c}{4\pi} \right) - \frac{a_c}{4\pi} \delta_{\mu\nu} \sum_h' g_\alpha g_\beta \phi_{-1/2} \left(\frac{|\vec{g}|^2 a_c}{4\pi} \right) + \\
& \left. \frac{a_c^2}{8\pi^2} \sum_h' g_\alpha g_\beta g_\mu g_\nu \phi_{1/2} \left(\frac{|\vec{g}|^2 a_c}{4\pi} \right) \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\ell} \left[\frac{2\pi^2}{a_c^2} x_{\alpha}(\ell) x_{\beta}(\ell) x_{\mu}(\ell) x_{\nu}(\ell) \phi_{5/2} \left(\frac{\pi |\vec{x}(\ell)|^2}{a_c} \right) - \right. \\
& \left. - \frac{\pi}{a_c} \delta_{\alpha\beta} x_{\mu}(\ell) x_{\nu}(\ell) \phi_{3/2} \left(\frac{\pi |\vec{x}(\ell)|^2}{a_c} \right) \right] \} \quad (3.43)
\end{aligned}$$

no qual deixamos implícito que todos os g 's são função de h , o índice do somatório.

Como os elementos $A_{\alpha\beta\mu\nu}$ independem do vetor de onda e todas as funções que aparecem na Eq.(3.43) são rapidamente convergentes, na verdade, eles são constantes que dependem unicamente da estrutura da rede que estivermos considerando.

Graças às propriedades de simetria das redes de Bravais, muitos desses elementos se anulam tornando-se desnecessário o cálculo dos 16 possíveis $A_{\alpha\beta\mu\nu}$.

3.4.1. Rede Hexagonal - Limite de Longos Comprimentos de Onda

Para a rede hexagonal os elementos não nulos são dados por

$$A_1 = A_{xxxx} = A_{yyyy} = 16.54036 \left(\frac{\epsilon \sigma^3}{m a_c^{3/2}} \right) \quad (3.44.a)$$

$$A_2 = A_{xxyy} = A_{yyxx} = 1.6673852 \left(\frac{\epsilon \sigma^3}{m a_c^{3/2}} \right) \quad (3.44.b)$$

$$\begin{aligned}
\frac{A_3}{2} &= A_{xyxy} = A_{xyyx} = A_{yxxy} = A_{yxyx} = \frac{A_{xxxx} - A_{yyyy}}{2} = \\
&= 7.4364891 \left(\frac{\epsilon \sigma^3}{m a_c^{3/2}} \right) \quad (3.44.c)
\end{aligned}$$

Portanto a matriz dinâmica principal $C^{(2)}(\vec{q})$ tem a forma

$$c^{(2)}_{(\vec{q})} = \begin{pmatrix} A_1 q_x^2 + A_2 q_y^2 & (A_1 - A_2) q_x q_y \\ (A_1 - A_2) q_x q_y & A_2 q_x^2 + A_1 q_y^2 \end{pmatrix} \quad (3.45)$$

cujos autovalores $\omega_j^2(\vec{q})$ são dados por

$$\omega_1^2(\vec{q}) = A_1 |\vec{q}|^2 \quad (3.46.a)$$

$$\omega_2^2(\vec{q}) = A_2 |\vec{q}|^2 \quad (3.46.b)$$

uma vez que A_1 e A_2 são positivos, concluimos que a rede hexagonal é dinamicamente estável e as Eqs(3.46.a .b) mostram que no limite em que $\vec{q} \rightarrow 0$, ambos os ramos da relação de dispersão vão linearmente a zero, isto é, os dois tem um caráter acústico no limite de grandes comprimentos de onda.

Os correspondentes autovetores serão

$$\vec{u}_1^o(\vec{q}) = \frac{1}{|\vec{q}|} (q_x, q_y) \quad (3.47.a)$$

e

$$\vec{u}_2^o(\vec{q}) = \frac{1}{|\vec{q}|} (-q_y, q_x) \quad (3.47.b)$$

o que nos permite designar o ramo 1 como sendo o ramo longitudinal e o 2 como ramo transversal dada a sua dependência com as componentes de $\vec{q}$.

Das Eqs. (3.46a. e .b) podemos encontrar as velocidades longitudinal c_L e transversal c_T de propagação do som no cristal, que serão as inclinações das curvas de dispersão da Figura 5 ,no

limite em que $\vec{q} \rightarrow 0$, e terão os valores

$$c_L = 4,0669841 \left(\frac{\epsilon \sigma^3}{m a_c^{3/2}} \right)^{1/2} \quad (3.48.a)$$

e

$$c_T = 1,2912727 \left(\frac{\epsilon \sigma^3}{m a_c^{3/2}} \right)^{1/2} \quad (3.48.b)$$

Este resultado através da teoria de dislocações de Kosterlitz-Thouless, pode ser usado para se fazer uma estimativa do valor do parâmetro Γ no ponto de fusão do cristal. Este parâmetro é definido como sendo a razão entre as energias potencial e cinética do sistema. Na secção 4.2 desenvolveremos estes argumentos.

Como já dissemos anteriormente as outras redes apresentam instabilidades caracterizadas pelo aparecimento de autovalores negativos. Na próxima secção mostraremos como isto ocorre para a rede quadrada calculando os termos da matriz dinâmica principal e determinando os seus autovalores.

3.4.2. Instabilidade Dinâmica da Rede Quadrada

Para a rede quadrada a área da cela unitária a_c , é igual a a_0^2 , sendo a_0 o parâmetro de rede do cristal. Levando isto à Eq. (3.43) e considerando a adimensionalização dos vetores das Eq. (3.31a, 3.31.b e 3.31.c) obtemos

$$A_1 = A_{xxxx} = A_{yyyy} = 20.814371 \left(\frac{\epsilon \sigma^3}{m a_c^{3/2}} \right) \quad (3.49.a)$$

$$A_2 = A_{xxyy} = A_{yyxx} = -1.4951267 \left(\frac{\epsilon \sigma^3}{m a_c^{3/2}} \right) \quad (3.49.b)$$

$$\frac{A_3}{2} = A_{xyxy} = A_{xyxy} = A_{yxyx} = 5.7832492 \left(\frac{\epsilon_0^3}{m a_c^{3/2}} \right) \quad (3.49.c)$$

e portanto a matriz dinâmica principal para a rede quadrada terá a forma

$$C_{(\vec{q})}^{(2)} = \begin{pmatrix} A_1 q_x^2 + A_2 q_y^2 & A_3 q_x q_y \\ A_3 q_x q_y & A_2 q_x^2 + A_1 q_y^2 \end{pmatrix} \quad (3.50)$$

e para encontrarmos os autovalores desta matriz devemos ter que

$$\begin{vmatrix} A_1 q_x^2 + A_2 q_y^2 - \lambda & A_3 q_x q_y \\ A_3 q_x q_y & A_2 q_x^2 + A_1 q_y^2 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (3.51)$$

onde λ são os autovalores procurados.

Resolvendo esta equação determinantal obtemos que

$$\lambda = \frac{|\vec{q}|^2 (A_1 + A_2)}{2} \pm \frac{|\vec{q}|^2 (A_1 - A_2)}{2} \left\{ 1 + \left[1 - \frac{A_3^2}{(A_1 - A_2)^2} \right] \frac{4 q_x q_y}{|\vec{q}|^4} \right\}^{1/2} \quad (3.52)$$

Como podemos facilmente constatar através da Eq.(3.52), aquelas direções do vetor de onda para as quais uma das suas componentes cartesianas seja nula, fornecerão os seguintes autovalores para a rede quadrada:

$$\lambda_1 = A_1 |\vec{q}|^2 \quad (3.53.a)$$

e

$$\lambda_2 = A_2 |\vec{q}|^2 \quad (3.53.b)$$

Através da Eq.(3.49.b) verificamos que A_2 é uma quantidade negativa e portanto conclui-se que a rede quadrada não é dinamicamente estável porque este valor negativo do autovalor corresponde a uma frequência imaginária para os modos normais de vibração e esta por sua vez faz com que as soluções das equações de movimento Eq.(3.7.a e .b) divirjam exponencialmente com o tempo.

É interessante notar que o problema de autovalores para a matriz dinâmica principal para uma rede hexagonal, também é resolvido pela Eq.(3.52) só que neste caso, a instabilidade dinâmica é eliminada porque a rede hexagonal tem $A_3 = A_1 - A_2$, que anula o segundo termo sob o radical nessa equação e naturalmente, porque os $A_{\alpha\beta\mu\nu}$ ou são nulos ou positivos, de acordo com os nossos cálculos.

CAPÍTULO IV

PROPRIEDADES ESTÁTICAS E DINÂMICAS :
ORDENS DE GRANDEZA

Neste capítulo avaliamos a ordem de grandeza das quantidades físicas do cristal bidimensional de esferas de poliestireno comparando os nossos resultados com os únicos resultados experimentais quantitativos obtidos por Kalia e Vashista⁽⁶⁾ através de simulação em computador mostrados na Figura 6

FIGURA 6 - Resultados da simulação de Kalia e Vashista.

A energia reduzida $E^*(= E/\epsilon)$ é plotada em função da temperatura reduzida $T^*(= \frac{k_B T}{\epsilon})$ para um sistema de esferas de poliestireno em duas dimensões. Γ é a variável adimensional para o sistema. (Neste caso, em particular, $\Gamma = \frac{1}{T^*}$).

Os dados da Figura 6 foram obtidos através de simulação em computador, pelo método de dinâmica molecular, para um sistema de $N=256$ esferas, com uma densidade fixa $\eta_s = \frac{N}{L^2} = \frac{1}{a_c} = 1,5 \times 10^8$ partículas/cm³ e impondo a condição que $\eta_s \sigma^2 = \frac{1}{\pi}$ tal que

o parâmetro Γ em termos da temperatura reduzida $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$ fica simplesmente

$$\Gamma = \frac{1}{T^*} \quad (4.1)$$

Com a condição imposta, a_0 , o parâmetro da rede, e σ , o alcance da interação, valem respectivamente $8,77 \times 10^{-5}$ cm e $4,6 \times 10^{-5}$ cm.

O cristal real de esferas de poliestireno normalmente se encontra na região de temperatura ambiente. Entretanto nossos cálculos para sua energia estática de interação foram realizados à baixa temperatura efetiva. Admitindo então que esta baixa temperatura corresponde à temperatura de solidificação da água ($T=273K$) e associando a este ponto a menor temperatura reduzida $T^* = 8 \times 10^{-3}$ da simulação em computador de Kalia e Vashishta podemos estimar o valor do parâmetro de interação ϵ como sendo

$$\epsilon = \frac{k_B T}{T^*} \approx 4,7 \times 10^{-12} \text{ ergs} \quad (4.2)$$

que está em concordância com a estimativa obtidas das observações experimentais realizadas por Pieranski, para a energia de interação esfera-esfera.

Com base nestes valores das constantes que utilizamos em todo o trabalho, nas próximas secções estimaremos a ordem de grandeza das quantidades físicas que obtivemos nos capítulos anteriores.

4.1. Energia do Estado Fundamental Estática

No Capítulo II, calculamos a energia de interação estática de uma esfera da rede com todas as outras do cristal. Determina

mos que, em uma rede hexagonal esta energia é a menor possível e é dada por (vide tabela IV)

$$E_I = 8,8927 \frac{\epsilon \sigma^3}{a_c^{3/2}} \quad (4.3)$$

A energia estática total para um sistema com N partículas é expressa em termos das energias de interação, E_I , das partículas individuais como

$$E = \frac{N}{2} E_I \quad (4.4)$$

onde o fator 1/2 aparece para evitar a dupla contagem de uma mesma interação. Portanto a energia do estado fundamental por partícula para os valores de ϵ e η_s utilizados na experiência de computador será

$$E \approx 3.75 \times 10^{-12} \text{ ergs} \quad (4.5)$$

e em unidades adimensionais de ϵ passa a ser

$$E^* = \frac{E}{\epsilon} \approx 0,798 \quad (4.6)$$

que pode ser comparado com o resultado da simulação (Figura 6), a qual para $T^* = 8 \times 10^{-3}$ nos dá energia $E^* \approx 0,815$.

Como vimos, nosso resultado está em muito boa concordância com o resultado experimental da simulação diferindo daquela apenas por 2%. Infelizmente, até o momento, este é o único resultados de nossos cálculos que tem condições de ser confrontado com a experiência.

4.2. Estimativa das Quantidades Dinâmicas do Sistema

No Capítulo III, quando estabelecemos a expressão para os elementos da matriz dinâmica (Sec.3.2.1) definimos uma frequência própria (Eq.(3.31.d)) dada por

$$\omega_0 = \left(\frac{8\pi^3 \epsilon_0^3}{m \sqrt{6} (3)^{1/4} a_0^5} \right)^{1/2} \quad (4.7)$$

em termos da qual foi obtida a relação de dispersão (Figura 5).

Como a densidade das esferas de poliestireno é $\rho = 1,05 \text{ g/cm}^3$ podemos determinar que para uma esfera com $\sim 1500 \text{ \AA}$ de raio tem uma massa $m = 1,5 \times 10^{-14} \text{ g}$. Com isto, a frequência própria ω_0 é estimada em torno de $6,7 \times 10^5 \text{ Hz}$ o que implica que a máxima frequência dos modos normais de vibração do sistema ($\omega_{\text{max}} \approx 3\omega_0$) é da ordem de 10^6 Hz .

A energia de ponto zero por partícula obtida através da Eq. (3.36) para os valores supostos é então

$$E^0 = 1,27 \times 10^{-21} \text{ ergs}, \quad (4.8)$$

sendo portanto, cerca de seis ordens de grandeza menor do que a energia estática por partícula.

Finalmente as velocidades do som transversal (c_T) e longitudinal (c_L) (Eqs.3.48.a e .b) terão valores aproximados de $9,7 \text{ cm/s}$ e $30,7 \text{ cm/s}$, respectivamente. Para o cristal tridimensional de esferas de poliestireno imersas em água, a previsão teórica de J. F. Joanny⁽²³⁾ é que a velocidade transversal do som para a região de baixa frequência ($\omega \approx 10^2 \text{ Hz}$), tem um valor típico da ordem de 10 cm/s . Portanto, pelo menos em ordem de grandeza, nossos resultados parecem satisfatórios.

4.3. Estimativa do Ponto de Fusão

Na teoria da dislocação da fusão, proposta por Nabarro (24) e desenvolvida por Kosterlitz e Thouless (12) para entender-se o que é uma dislocação supõe-se que um líquido perto do seu ponto de solidificação tem uma estrutura local similar àquela do sólido, mas que na sua configuração de equilíbrio existe uma concentração de dislocações os quais podem se mover sob a influência de alguma pequena perturbação e assim produzir um fluxo viscoso. No estado sólido, na situação de equilíbrio não existem dislocações livres e assim o sistema é rígido. Em duas dimensões uma dislocação corresponde a um defeito puntual.

De acordo com o modelo de Kosterlitz e Thouless, a temperatura de fusão, T_m , é expressa em termos do módulo de rigidez e do coeficiente de Poisson bidimensional, por

$$T_m = \frac{\mu a^2 (1+\tau)}{8\pi k_B} \quad (4.9)$$

onde a é o parâmetro de rede, μ o módulo de rigidez e τ o coeficiente de Poisson.

O módulo de rigidez é expresso em termos da velocidade transversal do som, no limite de longos comprimentos de onda, por

$$\mu = m \eta_s c_T^2 \quad (4.10)$$

onde η_s é a densidade superficial de pontos e m a massa de cada partícula, enquanto que, na teoria de elasticidade em duas dimensões o coeficiente de Poisson está relacionado com as velocidades transversal e longitudinal do som através da seguinte expressão

$$\tau = 1 - 2 \frac{c_T^2}{c_L^2} \quad (4.11)$$

Empregando os valores das velocidades transversal e longitudinal do som que obtivemos na secção 3.4.1 encontramos que

$$\Gamma_m = 0,1480412 \frac{\epsilon \sigma^3 \eta_s}{k_B a_0} \quad (4.12)$$

Na experiência de Vashishta e Kalia⁽⁶⁾ através de dinâmica molecular o comportamento deste sistema é estudado em termos do parâmetro adimensional Γ definido por

$$\Gamma = \frac{\epsilon \sigma^3 (\pi \eta_s)^{3/2}}{k_B T} \quad (4.13)$$

Eles encontraram que a transição sólido-líquido, para uma densidade $\eta_s = 1,5 \times 10^8$ esferas/cm², ocorre para $\Gamma_m = 62 \pm 3$.

Substituindo então a Eq.(4.12) na Eq.(4.13) temos que

$$\Gamma_m = \frac{\pi^{3/2} \eta_s^{1/2} a_c}{0,1480412} \approx 40,6 \quad (4.14)$$

A discrepância entre o valor obtido experimentalmente e este que obtivemos, pode ser explicada argumentando-se que na estimativa que fizemos empregamos valores do módulo de rigidez e do coeficiente de Poisson que são válidos apenas no limite de "baixa" temperatura para o sistema de esferas.

Uma estimativa mais rigorosa necessitaria que fosse estabelecida a dependência das constantes elásticas com a temperatura.

Um resultado parecido com este, para o cristal de elétrons bidimensional, foi obtido por D.J.Thouless⁽²⁵⁾, que usando os resultados de Bonsall e Maradudin⁽²⁰⁾ estimou para a transição sólido-líquido um valor de $\Gamma_m = 78,71$ enquanto que o resultado experimental de Grimes e Adams⁽²⁾ fornece $\Gamma_m = 137 \pm 15$. Posteriormente R.H.Morf⁽²⁶⁾, através de simulação em computador e empregando a

mesma teoria, estudou a dependência do módulo de rigidez com a temperatura, encontrando que existe uma significativa redução em μ , linear em T para temperaturas indo de $T=0$ até perto de T_m , devido provavelmente às interações fônon-fônon. A estimativa que Morf estabeleceu para a transição sólido-líquido é de $T_m = 130 \pm 10$, coincidindo portanto com o resultado experimental.

Confrontando nosso resultado com aquele obtido para o cristal bidimensional de elétrons verificamos que a estimativa teórica em ambos os casos, ficam em torno de 65% do resultado experimental. Como o trabalho de Morf, para o cristal de elétrons eliminou essa discrepância, deixamos aqui formulada a proposta para um futuro trabalho onde seja estabelecida a dependência das constantes elásticas com a temperatura, para o cristal de esferas de poliestireno. Acreditamos que com isto esta discordância seja eliminada.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

Neste trabalho analisamos algumas propriedades estáticas e dinâmicas de um sistema bidimensional constituído de esferas de poliestireno ($\sim 3000 \text{ \AA}$ de diâmetro) adsorvidas na interface água-ar que, segundo recente observação direta feita em laboratório se cristaliza em uma estrutura hexagonal.

Inicialmente apresentamos os argumentos experimentais para caracterizar o sistema como dipolar, devido à assimetria da distribuição de cargas e como um cristal bidimensional, devido à estabilidade das esferas, presas à superfície por um poço de energia criado pelas tensões superficiais envolvidas.

Caracterizado o sistema e definido o tipo de interação entre as partículas calculamos a energia de interação estática de uma partícula com todas as demais. Admitindo que a cristalização pudesse ocorrer para qualquer uma das cinco redes de Bravais em duas dimensões, determinamos a energia para todas as redes e constatamos que a rede hexagonal possui a menor energia, resultado este que concorda com a verificação experimental.

No processo de obtenção das energias estáticas deparamos com o problema da convergência muito lenta das somas, o qual foi resolvido mediante a aplicação de dois métodos que aceleram a convergência quais sejam, o método de Ewald e o método de Chaba e Pathria, enquanto o primeiro envolve uma série de manipulações algébricas até a obtenção final de uma forma computacional, o segundo é muito mais simples, elegante e de aplicação imediata porém ambos são igualmente precisos.

Em seguida estudamos a dinâmica do cristal dipolar bidi-

mensional de esferas de poliestireno, considerando a aproximação harmônica e empregando o método de Ewald obtivemos uma expressão rapidamente convergente para os elementos da matriz dinâmica, generalizada para qualquer tipo de rede bidimensional. Especificamente para a rede hexagonal e para vetores de onda, $\vec{q}$, ao longo das direções de simetria da primeira zona de Brillouin do cristal, encontramos a relação de dispersão ($\omega(\vec{q}) \times |\vec{q}|$). Os dois ramos apresentaram um comportamento acústico, isto é, são lineares em $|\vec{q}|$ no limite de $\vec{q} \rightarrow 0$. A fim de analisar este comportamento analiticamente fizemos então um estudo do sistema no limite de longos comprimentos de onda ($\vec{q} \rightarrow 0$), o qual simplificou sobremaneira a forma da dependência da matriz dinâmica com o vetor de onda $\vec{q}$. Nesse limite, determinamos os valores para as velocidades transversal e longitudinal do som no cristal bem como mostramos explicitamente porque a rede hexagonal é dinamicamente estável enquanto que a rede quadrada não o é.

Finalmente estimamos a ordem de grandeza dos parâmetros físicos da interação, baseando-nos nas condições do sistema de esferas de poliestireno simulado em computador por Kalia e Vashista⁽⁶⁾. Nosso resultado para a energia estática concorda plenamente com o resultado deles, enquanto que nossa estimativa para o parâmetro Γ (= energia potencial média por energia cinética) da transição sólido-líquido usando a teoria das dislocações de Kosterlitz e Thouless⁽¹²⁾ $\Gamma_m = 40,6$, está abaixo do resultado da simulação ($\Gamma_m = 62 \pm 3$). Assim na tentativa de justificar esta discrepância propomos a realização de um estudo do comportamento das constantes elásticas com a temperatura, acreditando que com isto, a estimativa teórica para o Γ da transição coincidirá com o resultado experimental.

APÊNDICES

APÊNDICE I

Transformação Teta

Consideremos a função $F(\vec{q}, \vec{x}, t)$ dada por

$$F(\vec{q}, \vec{x}, t) = \sum_{\ell} e^{-t|\vec{x} - \vec{x}(\ell)|^2} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{x} - \vec{x}(\ell))} \quad (\text{I.1})$$

que por ser periódica, com periodicidade da rede, admite uma expansão de Fourier de maneira que pode ser reescrita na forma

$$F(\vec{q}, \vec{x}, t) = \sum_{\vec{h}} A(\vec{g}(\vec{h})) e^{i\vec{g}(\vec{h}) \cdot \vec{x}} \quad (\text{I.2})$$

onde $A(\vec{g}(\vec{h}))$ é a transformada de Fourier de $F(\vec{q}, \vec{x}, t)$ definida por

$$A(\vec{g}(\vec{h})) = \frac{1}{L^2} \int F(\vec{q}, \vec{x}, t) e^{-i\vec{g}(\vec{h}) \cdot \vec{x}} d\vec{x} \quad (\text{I.3})$$

onde L^2 é a área do cristal.

Substituindo a Eq.(I.1) na Eq.(I.3) temos

$$A(\vec{g}(\vec{h})) = \frac{1}{L^2} \sum_{\ell} \int e^{-t|\vec{x} - \vec{x}(\ell)|^2} e^{-i(\vec{q} + \vec{g}(\vec{h})) \cdot (\vec{x} - \vec{x}(\ell))} d\vec{x} \quad (\text{I.4})$$

onde usamos a propriedade que têm os vetores mutuamente recíprocos de satisfazerem à identidade

$$e^{i\vec{g}(\vec{h}) \cdot \vec{x}(\ell)} = 1 \quad (\text{I.5})$$

A integral na Eq.(I.4) independe do sítio da rede em que é calculada, portanto num cristal com N sítios teremos

$$A(\vec{g}(h)) = \frac{1}{a_c} \int e^{-t|\vec{R}|^2} e^{-i(\vec{q}+\vec{g}(h)) \cdot \vec{R}} d\vec{R} \quad (I.6)$$

com $\vec{R} = \vec{x} - \vec{x}(\ell)$ e $a_c = \frac{L^2}{N}$.

Introduzindo na Eq.(I.6) a função de Bessel de ordem zero .

$$J_0(x) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-ix \cos \theta} d\theta, \quad (I.7)$$

teremos que

$$A(\vec{g}(h)) = \frac{2\pi}{a_c} \int_0^\infty e^{-t|\vec{R}|^2} J_0(|\vec{q}+\vec{g}(h)|R) R dR. \quad (I.8)$$

cuja solução é tabelada, fornecendo

$$A(\vec{g}(h)) = \frac{\pi}{a_c t} e^{-\frac{|\vec{q}+\vec{g}(h)|^2}{4t}} \quad (I.9)$$

Substituindo a Eq.(I.9) na Eq.(I.2) e igualando à Eq.(I.1) obtemos finalmente a transformação teta

$$\sum_{\ell} e^{-t|\vec{x}-\vec{x}(\ell)|^2} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{x}-\vec{x}(\ell))} = \frac{\pi}{a_c t} \sum_h e^{-\frac{|\vec{q}+\vec{g}(h)|^2}{4t}} e^{i\vec{g}(h) \cdot \vec{x}} \quad (I.10)$$

Temos então que um somatório na rede direta de uma função lentamente convergente quando $t \rightarrow 0$, pode ser escrito como um somatório na rede recíproca de uma outra função rapidamente convergente nesse limite.

É interessante observar que na verdade, nós simplesmente transferimos a lenta convergência para outro intervalo do parâmetro t , ou seja, quando $t \rightarrow \infty$.

APÊNDICE II

As Funções de Misra

As funções de Misra⁽¹⁸⁾ definidas da seguinte forma

$$\phi_m(x) = \int_1^\infty u^m e^{-ux} du \quad (\text{II.1})$$

obedecem à relação de recorrência

$$\phi_m(x) = \phi_0(x) + \frac{m}{x} \phi_{m-1}(x) \quad (\text{II.2})$$

Em particular temos que

$$\phi_0(x) = \frac{e^{-x}}{x} \quad (\text{II.3})$$

$$\phi_{-1/2}(x) = \left(\frac{\pi}{x}\right)^{1/2} \text{erfc}(\sqrt{x}) \quad (\text{II.4})$$

onde $\text{erfc}(y)$ é a função erro complementar.

Derivando a Eq.(II.1) em relação ao argumento obtemos

$$\frac{\partial}{\partial x} \phi_m(x) = -\phi_{m+1}(x) \quad (\text{II.5})$$

Neste trabalho todos os resultados numéricos são baseados em uma aproximação polinomial para a função erro complementar⁽²⁷⁾, portanto, a seguir fornecemos as expressões das funções de Misra que aparecem no texto em termos da função erro complementar

$$\phi_{1/2}(x) = \frac{e^{-x}}{x} + \frac{\sqrt{\pi}}{2x^{3/2}} \text{erfc}(\sqrt{x}) \quad (\text{II.6})$$

$$\phi_{3/2}(x) = \left[1 + \frac{3}{2x} \right] \frac{e^{-x}}{x} + \frac{3\sqrt{\pi}}{4x^{5/2}} \operatorname{erfc}(\sqrt{x}) \quad (\text{II.7})$$

$$\phi_{5/2}(x) = \left[1 + \frac{5}{2x} + \frac{15}{4x^2} \right] \frac{e^{-x}}{x} + \frac{15\sqrt{\pi}}{8x^{7/2}} \operatorname{erfc}(\sqrt{x}) \quad (\text{II.8})$$

$$\phi_{-3/2}(x) = 2e^{-x} - 2(\pi x)^{1/2} \operatorname{erfc}(\sqrt{x}) \quad (\text{II.9})$$

Nestas expressões fica evidente a rapidez da convergência de todas as funções de Misra de argumento positivo, pois essencialmente elas dependem de uma exponencial decrescente e da função erro complementar, ambas funções que convergem rapidamente.

Notemos ainda que as funções de Misra se relacionam estreitamente com a função gama incompleta, pois mediante uma simples mudança de variável na Eq.(II.1), ($ux=t$) obtemos

$$\phi_m(x) = \frac{\Gamma(m+1, x)}{x^{m+1}} \quad (\text{II.10})$$

$$\text{onde, } \Gamma(m+1, x) = \int_x^\infty t^m e^{-t} dt \quad (\text{II.11})$$

é a função gama incompleta de ordem $m+1$.

Podemos ainda a partir da expansão em série da função $\operatorname{erfc}(x)$ (27)

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n x^{2n+1}}{n! (2n+1)} \quad (\text{II.12})$$

com o auxílio da Eq.(II.9) obter a expansão para pequenos argumentos de $\phi_{-3/2}(x)$ que será dada por

$$\phi_{-3/2}(x) = 2 - 2(\pi x)^{1/2} + 2x - O(x^2) \quad (\text{II.13})$$

APÊNDICE III

A Forma Explícita de $D_{\alpha\beta}(\ell\ell')$

O elemento de matriz $D_{\alpha\beta}(\ell\ell')$ foi definido no texto pela Eq. (3.3) como

$$D_{\alpha\beta}(\ell\ell') = \delta_{\ell\ell'} \sum_{\ell''} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell'') - \Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell') \quad (\text{III.1})$$

onde

$$\Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell') = \frac{\partial^2 \Phi(\ell\ell')}{\partial x_{\alpha}(\ell\ell') \partial x_{\beta}(\ell\ell')} \quad (\text{III.2})$$

Nosso intuito aqui é estabelecer a forma explícita de $D_{\alpha\beta}(\ell\ell')$ em função das componentes $x_{\alpha}(\ell\ell')$ e $x_{\beta}(\ell\ell')$ quaisquer que sejam α e β , ℓ e ℓ' . Para isso temos que considerar dois casos:

Caso 1 - Se $\alpha \neq \beta$ teremos que

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell') &= \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha}(\ell\ell') \partial x_{\beta}(\ell\ell')} \left[\frac{\epsilon \sigma^3}{x_{\alpha}^2(\ell\ell') + x_{\beta}^2(\ell\ell')} \right] = \\ &= \epsilon \sigma^3 \frac{15 x_{\alpha}(\ell\ell') x_{\beta}(\ell\ell')}{|\vec{x}(\ell\ell')|^7} \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

Caso 2 - Se $\alpha = \beta$ a expressão para $\Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell')$ reduz-se a

$$\Phi_{\alpha\alpha}(\ell\ell') = \frac{\partial^2}{\partial x(\ell\ell')} \left[\frac{\epsilon \sigma^3}{x^3(\ell\ell')} \right] = \epsilon \sigma^3 \frac{12}{|\vec{x}(\ell\ell')|^5} = \Phi_{\beta\beta}(\ell\ell') \quad (\text{III.4})$$

Consequentemente quaisquer que sejam α e β , podemos escre

ver

$$\Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell') = \epsilon\sigma^3 \left[\frac{15x_{\alpha}(\ell\ell')x_{\beta}(\ell\ell')}{|\vec{x}(\ell\ell')|^7} - \frac{3\delta_{\alpha\beta}}{|\vec{x}(\ell\ell')|^5} \right]. \quad (\text{III.5})$$

A partir deste resultado e com o auxílio da Eq.(III.1) obtemos finalmente

$$D_{\alpha\beta}(\ell\ell') = \epsilon\sigma^3 \left[\frac{15x_{\alpha}(\ell\ell')x_{\beta}(\ell\ell')}{|\vec{x}(\ell\ell')|^7} - \frac{3\delta_{\alpha\beta}}{|\vec{x}(\ell\ell')|^5} \right] \text{ se } \ell \neq \ell' \quad (\text{III.6})$$

e

$$D_{\alpha\beta}(\ell\ell) = \epsilon\sigma^3 \sum_{\ell'' (\neq \ell)} \left[\frac{15x_{\alpha}(\ell\ell'')x_{\beta}(\ell\ell'')}{|\vec{x}(\ell\ell'')|^7} - \frac{3\delta_{\alpha\beta}}{|\vec{x}(\ell\ell'')|^5} \right]. \quad (\text{III.7})$$

APÊNDICE IV

Cálculo de $S_{\alpha\beta}(\vec{q})$

O elemento $S_{\alpha\beta}(\vec{q})$ definido no texto pela Eq.(3.26) pode ser reescrito na seguinte forma

$$\begin{aligned}
 S_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \left\{ \frac{2(\pi G)^{1/2}}{a_c} \sum_h e^{i(\vec{q} + \vec{g}(h)) \cdot \vec{x}} \right. \\
 \phi_{-3/2} \left(\frac{|\vec{q} + \vec{g}(h)|^2}{4G} \right) + \frac{2(\pi G)^{1/2}}{a_c} e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}} \phi_{-3/2}(0) + \\
 + \frac{2G^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \sum_\ell e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}(\ell)} \phi_{1/2}(G|\vec{x} - \vec{x}(\ell)|^2) + \\
 \left. + \frac{2G^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \phi_{1/2}(G|\vec{x}|^2) - \frac{1}{|\vec{x}|^3} \right\}, \quad (IV.1)
 \end{aligned}$$

onde separamos os termos que envolviam o vetor nulo nos somat6rios.

Para efetuarmos as diferenciações devemos considerar a propriedade das funções de Misra dada pela Eq.(II.5) do Apêndice II

$$\frac{\partial}{\partial x} \phi_m(x) = - \phi_{m+1}(x), \quad (IV.2)$$

que nos permite calcular $\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \phi_{1/2}(G|\vec{x}|^2)$.

Aqui devemos considerar dois casos:

Caso 1 - Se $\alpha \neq \beta$ então $|\vec{x}|^2 = x_\alpha^2 + x_\beta^2$ e portanto

$$\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \phi_{1/2}(G(x_\alpha^2 + x_\beta^2)) = -2Gx_\beta \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \phi_{3/2}(G(x_\alpha^2 + x_\beta^2)) =$$

$$= 4Gx_{\alpha}x_{\beta} \phi_{5/2} (G|\vec{x}|^2) \quad (\text{IV.3})$$

Caso 2 - Se $\alpha=\beta$ então $|\vec{x}|^2 = x^2$ e conseqüentemente

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi_{1/2} (Gx^2) &= \frac{\partial}{\partial x} \left[-2Gx \phi_{3/2} (Gx^2) \right] = \\ &= -2G \phi_{3/2} (G|\vec{x}|^2) + 4G^2 x^2 \phi_{5/2} (G|\vec{x}|^2) \end{aligned} \quad (\text{IV.4})$$

Então quaisquer que sejam α e β , teremos

$$\frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \phi_{1/2} (G|\vec{x}|^2) = 4Gx_{\alpha}x_{\beta} \phi_{5/2} (G|\vec{x}|^2) - 2G\delta_{\alpha\beta} (G|\vec{x}|^2). \quad (\text{IV.5})$$

Usando este resultado e efetuando as outras derivadas na Eq. (IV.1) obtemos

$$\begin{aligned} S_{\alpha\beta}(\vec{q}) &= \lim_{\vec{x} \rightarrow 0} \left\{ -\frac{2(\pi G)^{1/2}}{a_c} \right. \\ &\quad \sum_h e^{i(\vec{q}+\vec{g}(h)) \cdot \vec{x}} (\vec{q}+\vec{g}(h))_{\alpha} (\vec{q}+\vec{g}(h))_{\beta} \phi_{3/2} \left(\frac{|\vec{q}+\vec{g}(h)|^2}{4G} \right) - \\ &\quad - \frac{2(\pi G)^{1/2}}{a_c} e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}} q_{\alpha} q_{\beta} \phi_{-3/2} \left(\frac{|\vec{q}|^2}{4G} \right) + \\ &\quad + \frac{2G^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell} e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}(\ell)} \left[4G^2 (\vec{x}-\vec{x}(\ell))_{\alpha} (\vec{x}-\vec{x}(\ell))_{\beta} \phi_{5/2} (G|\vec{x}-\vec{x}(\ell)|^2) - \right. \\ &\quad - 2G\delta_{\alpha\beta} \phi_{3/2} (G|\vec{x}-\vec{x}(\ell)|^2) \left. \right] + \frac{2G^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \left[4G^2 x_{\alpha} x_{\beta} \phi_{5/2} (G|\vec{x}|^2) - \right. \\ &\quad \left. - 2G\delta_{\alpha\beta} \phi_{3/2} (G|\vec{x}|^2) \right] - \left[\frac{15x_{\alpha}x_{\beta}}{|\vec{x}|^7} - \frac{3\delta_{\alpha\beta}}{|\vec{x}|^5} \right] \left. \right\} \quad (\text{IV.6}) \end{aligned}$$

Efetuando, então, os limites na Eq. (IV.6) ficamos com

$$\begin{aligned}
S_{\alpha\beta}(\vec{q}) = & - \frac{2(\pi G)^{1/2}}{a_c} \sum_h \left[(\vec{q} + \vec{g}(h))_\alpha (\vec{q} + \vec{g}(h))_\beta \right. \\
& \left. \phi_{-3/2} \left(\frac{|\vec{q} + \vec{g}(h)|^2}{4G} \right) \right] - \frac{2(\pi G)^{1/2}}{a_c} q_\alpha q_\beta \phi_{-3/2} \left(\frac{|\vec{q}|^2}{4G} \right) + \\
& + \frac{2G^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \sum_l e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}(l)} \left[4G^2 x_\alpha(l) x_\beta(l) \phi_{3/2}(G|\vec{x}(l)|^2) - \right. \\
& \left. - 2G\delta_{\alpha\beta} \phi_{3/2}(G|\vec{x}(l)|^2) \right] + \\
& + \lim_{\vec{x} \rightarrow 0} \left\{ \frac{8G^{7/2}}{\sqrt{\pi}} x_\alpha x_\beta \phi_{5/2}(G|\vec{x}|^2) - \frac{15x_\alpha x_\beta}{|\vec{x}|^7} \right\} - \\
& - \delta_{\alpha\beta} \lim_{\vec{x} \rightarrow 0} \left\{ \frac{4G^{5/2}}{\sqrt{\pi}} \phi_{3/2}(G|\vec{x}|^2) - \frac{3}{|\vec{x}|^5} \right\} \quad (IV.7)
\end{aligned}$$

Através da Eq.(II.10) do Apêndice II temos

$$\phi_{5/2}(G|\vec{x}|^2) = \frac{\Gamma(7/2, G|\vec{x}|^2)}{(G|\vec{x}|^2)^{7/2}} \quad (IV.8)$$

e

$$\phi_{3/2}(G|\vec{x}|^2) = \frac{\Gamma(5/2, G|\vec{x}|^2)}{(G|\vec{x}|^2)^{5/2}} \quad (IV.9)$$

Substituindo as Eq.(IV.8.9) na Eq.(IV.7) verificamos que os dois últimos termos são identicamente nulos, portanto a forma final de $S_{\alpha\beta}(\vec{q})$ é dada por

$$\begin{aligned}
S_{\alpha\beta}(\vec{q}) = & - \frac{2(\pi G)^{1/2}}{a_c} \sum_h \left[(\vec{q} + \vec{g}(h))_\alpha (\vec{q} + \vec{g}(h))_\beta \right. \\
& \left. \phi_{-3/2} \left(\frac{|\vec{q} + \vec{g}(h)|^2}{4G} \right) \right] - \frac{2(\pi G)^{1/2}}{a_c} q_\alpha q_\beta \phi_{-3/2} \left(\frac{|\vec{q}|^2}{4G} \right) +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{2G^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell} e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}(\ell)} \left[4G^2 x_{\alpha}(\ell) x_{\beta}(\ell) \phi_{5/2} (G|\vec{x}(\ell)|^2) - \right. \\
& \left. - 2G^{\delta}_{\alpha\beta} \phi_{3/2} (G|\vec{x}(\ell)|^2) \right] \qquad \qquad \qquad (\text{IV.10})
\end{aligned}$$

REFERÊNCIAS

- (1) WIGNER E.P. - Phys. Rev. 46 1002 (1934)
- (2) GRIMES C.C. and ADAMS G. - Phys. Rev. Lett 42 795 (1979)
- (3) PIERANSKI P. - Phys. Rev. Lett 45 569 (1980)
- (4) OHTSUKI T., KISHIMOTO A., MITAKU S. and OKANO K. - Japan.
Appl. Phys. 20 509 (1981)
- (5) MEDEIROS e SILVA J. - Cristal de Wigner Blindado - Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo (1980)
- (6) KALIA R.K. and VASHISHTA P. - J.Phys. C: Solid State Phys. 14
L643 (1981)
- (7) BEDANOV V.M., GADIYAK G.V. and LOZOVIK Yu.E. - Phys. Lett. 92A
400 (1982)
- (8) EWALD P.P. - Ann. Phys. (Leipz.) 54, 519 (1917); 54
557 (1917); 64 253 (1921)
- (9) CHABA A.N. and PATHRIA R.K. - J.Math. Phys. 16 1457 (1975)
- (10) CUNNINGHAM S.L. - Phys. Rev. B 10 4988 (1974)
- (11) YOSHIOKA D. and FUKUYAMA H. - J. Phys. Soc. of Jap. 45 137
(1978)

- (12) KOSTERLITZ J.M. and THOULESS D.J. - J.Phys.C. 6 1181 (1973)
- (13) HALL G.L. - J.Math. Phys. 17 259 (1976)
- (14) AVILOV V.V. - Solid State Comm. 44 555 (1982)
- (15) GLASSER M.L. - J.Math. Phys. 14 409 (1973)
- (16) CHABA A.N. - J.Phys. A: Math. Gen. 13 3037 (1980)
- (17) GRADSHTEYN I.S. and RYZHIK I.M. - "Table of Integrals, Series and Products" (New York:Academic) 317 (1980)
- (18) COHEN M.H. and KEFFER F. - Phys.Rev. 99 1128 (1955)
- (19) FREILAS U. and CHABA A.N. - J.Phys. A:Math Gen. 16 2205 (1983)
- (20) BONSALL L. and MARADUDIN A.A. - Phys.Rev.B 15 1959 (1977)
- (21) HURD A.J., CLARK N.A., MOCKLER R.C. and O'SULLIVAN W.J. - Phys. Rev. A 26 2869 (1982).
- (22) CHADI D.J. and COHEN M.L. - Phys.Rev.B 8 5747 (1973)
- (23) JOANNY J.F. - J.COLL and INT. SCIENCE 71 622 (1979)
- (24) NABARRO F.R.N. - "Theory of Crystal Dislocations" (Oxford: Pergamon) Pag.688-90 (1967)
- (25) THOULESS D.J. - J.Phys. C: Solid State Phys 11 L189 (1978)

(26) MORF R.H. - Phys. Rev.Lett. 43 931 (1979)

(27) ABRAMOWITZ M. and STEGUN I.A. - "Handbook of Mathematical Functions" (Dover Publications, Inc., New York) Pag.297-99 (1970).