



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Rômulo Cenci

**FORMAÇÃO DE CRISTAIS DE AGLOMERADOS EM SISTEMAS DE  
PARTÍCULAS REPULSIVAS**

Florianópolis  
2021

Rômulo Cenci

# Formação de cristais de aglomerados em sistemas de partículas repulsivas

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Lucas Nicolao

Coorientador: Prof. Dr. Alejandro Mendoza-Coto

Florianópolis  
20 de Maio de 2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Cenci, Rômulo

Formação de cristais de aglomerados em sistemas de partículas repulsivas / Rômulo Cenci ; orientador, Lucas Nicolao, coorientador, Alejandro Mendoza-Coto, 2021.  
69 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Física. 2. Simulação computacional. 3. Matéria condensada mole. 4. Formação de aglomerados. 5. Transições de fase. I. Nicolao, Lucas. II. Mendoza-Coto, Alejandro. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

Rômulo Cenci

**Formação de cristais de aglomerados em sistemas de partículas repulsivas**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Rogelio Díaz-Méndez, Dr.

KTH – Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suécia

Prof. Evy Augusto Salcedo Torres, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Wagner Figueiredo, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Física.

---

Prof. Ivan Helmuth Bechtold, Dr.

Coordenador do Programa

---

Prof. Lucas Nicolao, Dr.

Orientador

---

Prof. Alejandro Mendoza-Coto, Dr.

Coorientador

Florianópolis, 20 de Maio de 2021.

*Este trabalho é dedicado à meus avós, Orélio Samistraro (in memoria) e Ines Sonda Samistraro (in memoria).*

# AGRADECIMENTOS

Agradeço antes de tudo, ao meu orientador, prof. Lucas Nicolao, pela sua enorme confiança, paciência e parceria ao longo da minha graduação e mestrado. Seu esforço e tempo dedicados a mim e a esse trabalho, além de seu exemplo pessoal e profissional foram fundamentais ao longo dessas etapas de minha vida.

Agradeço também ao meu coorientador, prof. Alejandro Mendoza-Coto, pela sua participação em minha formação acadêmica e científica, através de um contato extenso principalmente por meio das disciplinas (sempre com temas de pesquisa bastante instigantes) e também pela participação constante nas discussões e ideias sobre o presente trabalho.

A meus pais, João Carlos Cenci e Neiva Samistraro Cenci e também à minha irmã, Milena Cenci, pelo seu amor, carinho e amparo emocional incondicional.

À minha namorada, Paola dos Santos Balestieri, pelo seu companheirismo, amor e paciência. Além de também pelas infindáveis conversas sobre o mundo e sobre a ciência, com uma visão mais humana dessas que sempre me traz esperança.

Aos amigos que fiz durante a iniciação científica, Anthony, Tadeu e Leo Souto, pela enorme parceria e também pela companhia nos eventos científicos, desde os momentos iniciais de nossas trajetórias acadêmicas.

A todos os colegas e também amigos que fazem ou fizeram parte do grupo de pesquisa em mecânica estatística, pelas discussões e apresentações de trabalhos ou seminários que contribuíram tanto para minha visão atual dessa vasta área de pesquisa.

Aos amigos que leram e fizeram uma revisão desta dissertação: Sérgio Martins e Matheus de Mello. Agradeço muitíssimo a vocês também pelas conversas sobre os assuntos mais aterrorizantes a respeito das incertezas na vida acadêmica.

Gostaria de agradecer também aos professores e amigos do ensino médio, especialmente a Cris Grümme e Adriano Lima, por terem me incentivado desde o início a seguir na vida acadêmica, mesmo este parecendo o caminho mais difícil. Sem esse pontapé inicial dificilmente eu teria seguido por esse caminho que me trouxe tantas experiências e conhecimentos que nunca pensei que teria. Estendo o mesmo carinho e agradecimento a meus amigos quase-irmãos Gabriel, Josias, Otávio, Guilherme e Ângelo.

E finalmente, gostaria de agradecer de forma generalizada a todos os servidores públicos e terceirizados (os professores, técnicos-administrativos e também o pessoal da limpeza e do RU), pelo serviço que vocês prestam em manter essa universidade funcionando. Sem o trabalho excepcional de vocês nada disso seria possível.

# RESUMO

Nesse trabalho, estudamos um sistema de partículas interagentes que em densidades suficientemente altas e temperaturas baixas produz uma fase cristalina formada por aglomerados de partículas. Nesse modelo, a interação efetiva entre as partículas pode ser caracterizada por um comportamento puramente repulsivo mas suave dos agentes, na forma de uma exponencial de uma lei de potência:  $U(r) \propto \exp(-r^\alpha)$ . Em valores de  $\alpha > 2$  esta família de potenciais permite que as partículas se sobreponham entre si, formando os aglomerados e minimizando a energia do sistema. Atualmente, o modelo tem sido empregado para representar uma diversidade bastante grande de sistemas físicos e também biológicos, como dendrímeros dissolvidos no interior de um solvente, ou no crescimento de padrões de vegetação em um regime semi-árido e também o crescimento de colônias de bactérias. Além desses empregos menos diretos do modelo, os cristais de aglomerados que se formam nesse tipo de sistema também podem produzir fenômenos que são bastante diferentes daqueles encontrados em cristais de partículas únicas. Nosso principal objetivo nessa dissertação é o de estudar esses fenômenos, principalmente aqueles relacionados às transições de fase do sistema, utilizando para isso uma abordagem de simulação computacional. Para atingir esse objetivo, procuramos elaborar algoritmos de dinâmica molecular, baseados na utilização da equação de Langevin como forma de incluir a temperatura, através do movimento browniano dos agentes. Além disso, para solucionar problemas de equilíbrio em regiões do diagrama em que a dinâmica tende a ser mais lenta, produzimos também um algoritmo de Monte Carlo que estimula as trocas de partículas entre os aglomerados. Dessa maneira podemos encontrar o estado fundamental do sistema de uma maneira eficiente. Também, para uma melhor obtenção dos estados de equilíbrio termodinâmico do sistema, utilizamos o método de *parallel tempering*, implementado de maneira paralela com o protocolo MPI. Caracterizamos assim as principais transições de fase que ocorrem nesse modelo. Encontrando nesse sistema dois dos principais cenários do derretimento propostos na literatura, que são: o cenário de dois passos descrito pela teoria KTHNY no sistema de partículas únicas; e um cenário de passo único com uma transição de primeira ordem para o cristal de aglomerados. Além disso, outras transições isoestruturais entre as fases cristalinas do sistema foram encontradas e descritas qualitativamente.

**Palavras-chave:** Simulação computacional. Matéria condensada mole. Formação de aglomerados. Transições de fase. Fusão.

# ABSTRACT

In this work, we studied a system of interacting particles that at sufficiently high densities and low temperatures produces a crystalline phase that is formed by clusters of particles. In this model, the effective interaction between the particles can be characterized by a purely repulsive soft-core behavior of the agents, in the form of an exponential of a power law:  $U(r) \propto \exp(-r^\alpha)$ . For values of  $\alpha > 2$  this family of potentials allows the particles to overlap between each other, forming clusters and minimizing the energy of the system. Currently, the model has been used to represent a very wide range of physical and biological systems, such as dendrimers dissolved inside a solvent, or in the growth of vegetation patterns in a semi-arid regime and also the growth of bacterial colonies. In addition to these less direct uses of the model, the crystals of agglomerates that form in this type of system can also produce phenomena that are quite different from those found in single particle crystals. Our main objective in this dissertation is to study these phenomena, mainly those related to the phase transitions of the system, using a computer simulation approach. To achieve this objective, we seek to develop molecular dynamics algorithms, based on the use of the Langevin equation as a way of including temperature, through the Brownian movement of the agents. In addition, to solve equilibrium problems in regions of the diagram where the dynamics tend to be slower, we also produced a Monte Carlo algorithm that stimulates the exchange of particles between the clusters. In this way we were able to find the fundamental state of the system in an efficient way. Also, to better obtain the thermodynamic equilibrium states of the system, we use the parallel tempering method, implemented in parallel with the MPI protocol. We thus characterize the main phase transitions that occur in this model. Finding in this system two of the main melting scenarios proposed in the literature, which are: the two-step scenario described by the KTHNY theory in the single particle system; and a single-step scenario with a first order transition to the agglomerate crystal. In addition, other isostructural transitions between the crystalline phases of the system were found and described qualitatively.

**Key-words:** Computer simulation. Soft matter. Cluster formation. Phase transition. Melting.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1	–	Formação de um cristal de aglomerados para potencial GEM-3 e densidade $\rho = 11$ , $N = 1000$ partículas. Temperatura do sistema na fase cristalina $T = 0.7$ (à esquerda) e na fase líquida $T = 1.5$ (à direita). . . . .	13
Figura 2	–	Tipos de ordem presentes em um cristal bidimensional. Na figura (a) é representado um cristal com ordem translacional (régua) e orientacional (setas); Na figura (b) apenas a ordem orientacional é mantida, enquanto a ordem translacional é perdida; E na figura (c) nenhuma das duas ordens permanece. Fonte: Thornework, A., et al. [13]. . . . .	16
Figura 3	–	Defeitos topológicos responsáveis por mediar as transições na teoria KTHNY. Em laranja um ponto na rede com 7 vizinhos, em verde um ponto com 5 vizinhos. Acima pode-se ver a representação de uma dissociação de um par de dislocações. Abaixo, é apresentado um exemplo da separação da dislocação em outros dois defeitos, conhecidos como disclinações. Fonte: Peter Keim ( <a href="https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Topologische_Defekte_in_2D.svg">https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Topologische_Defekte_in_2D.svg</a> ), <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/legalcode">https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/legalcode</a> . . . . .	19
Figura 4	–	Diagrama de fases do comportamento da fusão de polígonos duros com $n$ lados. Nesse diagrama, $\phi$ representa a densidade. Os resultados com $n \rightarrow \infty$ representam o sistema de discos rígidos. A região em azul denominada <i>Two-phase</i> representa a coexistência entre as fases fluida e hexática e identifica a transição como de primeira ordem para os $n$ 's em que ocorre. Fonte: Anderson, et al. [38]. . . . .	22
Figura 5	–	<i>Agglomerative Hierarchical Clustering</i> : à esquerda vemos o conjunto dos dados a serem classificados e à direita temos o dendograma desses dados produzido pelo algoritmo. . . . .	32
Figura 6	–	Função de correlação de pares para $\rho = 1.10$ , onde $n = 2$ . . . . .	33
Figura 7	–	Abaixo apresentamos duas configurações para o sistema em $\rho = 1.30$ . Os círculos azuis representam os <i>clusters</i> com duas partículas e os círculos em vermelho representam <i>clusters</i> com 3 partículas. A imagem à esquerda mostra o sistema equilibrado apenas com o algoritmo de dinâmica molecular, enquanto a imagem à direita foi produzida utilizando como condição inicial a primeira no algoritmo de Monte Carlo aplicado a temperatura zero. . . . .	35
Figura 8	–	Curva da energia e calor específico medidos para $\rho = 0.5$ (Transição Fase cristal de partícula única - Fase fluida). . . . .	38
Figura 9	–	Valor do parâmetro de ordem orientacional para diversas combinações dos ângulos de ligação. . . . .	40

Figura 10 – Parâmetros de ordem posicional (em verde) e orientacional (em roxo) e suas susceptibilidades calculados em $\rho = 0.5$ e para tamanhos acima de 8000 partículas. A legenda do gráfico dos parâmetros de ordem (à esquerda) também é válida para o gráfico das susceptibilidades (direita)	40
Figura 11 – Funções de correlação translacional (esquerda) e orientacional (direita) para $\rho = 0.5$ e $8k$ partículas. Os diferentes gráficos representam médias sobre diversas configurações para diferentes temperaturas. A seção de reta (em verde) mostrada no gráfico da correlação orientacional corresponde ao valor teórico de $\eta = 1/4$ na transição da fase hexática para o líquido. As temperaturas ficam entre: 0.02465 – 0.02477 na fase sólida; 0.02483 – 0.02495 na fase hexática; e 0.02499 – 0.02520 na fase líquida.	43
Figura 12 – Diagrama de fases para o modelo GEM-4. Fases sólidas de cristal triangular ou de partículas únicas indicadas pela sigla TC, fase de cristal de <i>cluster</i> 2 indicada pela sigla 2CC e coexistências entre as duas fases cristalinas TC+2CC. Importante notar a representação da fase hexática apenas entre as fases TC e líquida ( <i>fluid</i> ). Fonte: Prestipino et. al. [4].	43
Figura 13 – Diagrama de fases para o GEM-4. Fases cristalinas representadas pelo número de ocupação dos sítios da rede (“1” corresponde a TC, “2” a 2CC e assim por diante) e fase homogênea corresponde a fase líquida. Fonte: de Mello, M. [52].	44
Figura 14 – Fator de estrutura para $\rho = 0.80$ em três valores de temperatura: 0.010, 0.020 e 0.035, da esquerda para a direita	45
Figura 15 – Configurações $\rho = 0.80$ para três temperaturas em que ocorrem misturas diferentes das fases (F, F+2CC, TC+2CC, nessa ordem). Os círculos amarelos representam as partículas únicas, e os círculos azuis representam o centro de um <i>cluster</i> com número de ocupação dois. O centro de um <i>cluster</i> é tomado como uma média ou centroide das posições das partículas que o compõe.	46

- Figura 16 – Os três gráficos de cima são referentes à simulação por dinâmica molecular, enquanto os três abaixo são feitos a partir do algoritmo de Monte Carlo juntamente com o *parallel tempering*. Nota-se que tanto a temperatura final da dinâmica molecular ( $T = 0.058$ ) quanto a inicial do algoritmo de Monte Carlo ( $T = 0.050$ ) possuem semelhanças, sem a presença das paredes de domínio. Isto indica o equilíbrio dessas configurações em um cristal com parâmetro de rede único e mistura dos *cluster* com diferente ocupação. Os círculos em vermelho representam centros de *clusters* com número de ocupação três, enquanto os em azul representam *clusters* com ocupação dois. Todas as configurações foram feitas em  $\rho = 1.40$  e a temperatura de fusão é aproximadamente  $T_c \sim 0.085$ . . . . 47
- Figura 17 – Defeitos topológicos na fusão da coexistência entre cristal triangular e cristal de *cluster* com número de ocupação 2, para  $\rho = 0.80$ . As cores indicam o número de vizinhos de cada partícula conforme encontrado pela triangulação de Delaunay: cor verde indica partícula com 6 vizinhos, roxo indica partícula com 7 vizinhos e laranja com 5. As miniaturas são as mesmas representações que na Fig 15, apenas para comparação. . . . 48
- Figura 18 – Defeitos topológicos na fusão da coexistência entre cristal de *cluster* de número de ocupação 2 e cristal de *cluster* com número de ocupação 3, para  $\rho = 1.40$ . Todas as configurações abaixo foram simuladas usando o mesmo raio de corte, indicado no canto superior direito. . . . . 48
- Figura 19 – Diagrama de fases da simulação. Os quadrados coloridos ao fundo representam exemplos das configurações ao final da simulação, as linhas representam as transições de fase, nesse caso obtidas a partir da identificação visual dos picos dos parâmetros de ordem orientacional e posicional. . . . . 50
- Figura 20 – Parâmetros de ordem locais. Orientacional (acima) e posicional (abaixo). Configurações com 32k partículas em  $\rho = 0.50$  (Cristal de partículas únicas). Escolhemos três temperaturas representativas das fases líquida ( $T = 0.0252$ ), hexática (0.024836) e sólida (0.024685) respectivamente. As cores dos defeitos são as mesmas que da Fig. 17. . . . . 53
- Figura 21 – Histogramas dos parâmetros de ordem orientacional e posicional acerca de suas respectivas temperaturas críticas. Nesse caso,  $T_i$  e  $T_m$  representam as pseudo temperaturas críticas e assumem valores diferentes em cada gráfico, sendo obtidos em cada caso pelo máximo da susceptibilidade do parâmetro de ordem orientacional e posicional, respectivamente. 54
- Figura 22 – Cumulante de Binder dos parâmetros de ordem orientacional e posicional como função da temperatura para  $\rho = 0.50$ . . . . . 56

Figura 23 – Configuração com fases líquida e hexática simultaneamente, para $\rho = 0.50$ , $T \sim 0.02475$ e $N = 32k$ partículas. À esquerda parâmetro de ordem orientacional e à direita parâmetro de ordem posicional. . . . .	56
Figura 24 – Energia em função da temperatura para a fusão do cristal de <i>cluster</i> com número de ocupação igual a dois (2CC), para $\rho = 1.1$ e $N = 8k$ partículas. . . . .	57
Figura 25 – Histograma de energia em $T = T_c \sim 0.07170$ , $\rho = 1.1$ e $N = 8k$ , os histogramas inferiores são medidos para $T \sim 0.07165$ (à esquerda) e $T \sim 0.07175$ (à direita). Os insets representam a visualização do parâmetro de ordem local correspondente aos valores de energia indicados.	58
Figura 26 – Parâmetros de ordem para o caso de $\rho = 1.10$ (cristal de <i>cluster</i> 2) e $N = 8k$ partículas. . . . .	59
Figura 27 – Modelos de implementação paralela. Na primeira figura temos um modelo baseado no conceito de fazenda de tarefas ( <i>task farm</i> ), em que cada núcleo processa uma configuração do sistema a determinada temperatura. Na segunda figura, outro modelo, que contorna o problema do desequilíbrio de carga, garantindo um melhor aproveitamento computacional dos recursos. . . . .	67
Figura 28 – Gráficos do tempo de execução e eficiência paralela do código em função do número de núcleos de processamento utilizados para três quantidades de temperaturas diferentes. . . . .	68

# SUMÁRIO

	Lista de figuras . . . . .	8
1	INTRODUÇÃO . . . . .	13
2	TEORIAS DA FUSÃO BIDIMENSIONAL . . . . .	16
3	MÉTODOS DE SIMULAÇÃO E ANÁLISE . . . . .	23
3.1	Dinâmica de Langevin . . . . .	23
3.1.1	Limite superamortecido . . . . .	24
3.1.2	Detalhes e parâmetros utilizados na simulação . . . . .	26
3.2	Procedimentos de termalização . . . . .	27
3.2.1	<i>Annealing</i> . . . . .	28
3.2.2	<i>Parallel tempering</i> . . . . .	28
3.3	Algoritmo de classificação dos aglomerados . . . . .	30
3.3.1	Definição física do critério de parada . . . . .	31
3.4	Monte Carlo para misturas a baixas temperaturas . . . . .	33
4	RESULTADOS E MEDIDAS . . . . .	36
4.1	Fusão no cenário KTHNY . . . . .	36
4.1.1	Energia e Calor específico . . . . .	37
4.1.2	Parâmetros de ordem . . . . .	38
4.1.3	Funções de correlação e fase hexática . . . . .	41
4.2	Exploração geral do diagrama de fases . . . . .	43
4.2.1	Formação de paredes de domínio nas transições entre sólidos . . . . .	44
4.2.2	Diagrama de fases . . . . .	49
4.3	Natureza das transições de fase . . . . .	51
4.3.1	Cristal triangular . . . . .	51
4.3.2	Cristal de <i>cluster</i> . . . . .	57
5	CONCLUSÕES . . . . .	60
	REFERÊNCIAS . . . . .	62
	APÊNDICE A – IMPLEMENTAÇÃO MPI DO ALGORITMO DE <i>PARALLEL TEMPERING</i> . . . . .	66

# 1 INTRODUÇÃO

Na natureza inúmeros são os fenômenos macroscópicos que ocorrem por conta de algum movimento interno de partes menores das quais esse sistema é composto. Esse tipo de movimento interno, geralmente coletivo, é produzido como resultado de algum tipo de interação existente entre esses elementos, ou partículas. Essas interações entre os elementos, podem então, representar os efeitos qualitativos que ocorrem no sistema macroscópico. Dessa maneira, dentro da área de mecânica estatística, constantemente são propostos modelos de interações microscópicas que nos permitem, a partir de uma descrição simplificada, supor quais são os principais mecanismos responsáveis pelos fenômenos macroscópicos que ocorrem nos sistemas reais (ou experimentais).

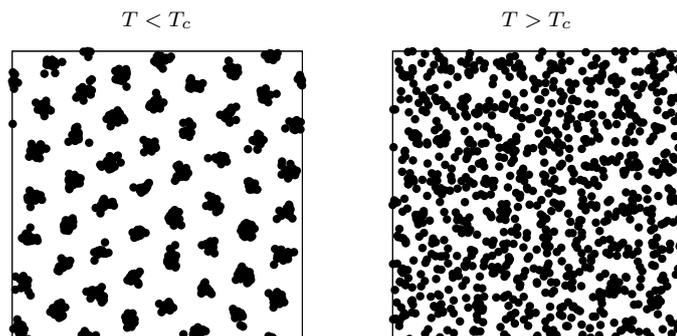
Neste trabalho, estudamos principalmente quais são os fenômenos realizados por sistemas em duas dimensões (como em uma película plana), em que seus agentes possuem um comportamento repulsivo e de caroço mole, ou seja, que permite a sua sobreposição pelos demais. Modelamos a interação das partículas do sistema através de uma força de repulsão, descrita por meio de um potencial de pares dado por

$$U(r) = \epsilon \exp\left[-\left(\frac{r}{\sigma}\right)^\alpha\right], \quad (1.1)$$

em que  $\epsilon$  representa uma determinada escala de energia,  $\sigma$  a escala de distância e  $\alpha$  é um parâmetro que controla a suavidade do potencial.

Uma das características mais interessantes desse tipo de interação, conhecida pela sigla GEM- $\alpha$  (do inglês *Generalized Exponential Model*), é sua capacidade de formar aglomerados (ou *clusters*) de partículas, representados na primeira imagem da Fig. 1. Esses aglomerados, definidos por conjuntos de partículas próximas, minimizam a energia do sistema ao se aglomerarem. Isso porque ao aumentar a densidade do sistema, enquanto algumas partículas se aproximam de alguns de seus pares, tomam por outro lado em conjunto uma distância maior dos demais aglomerados.

Figura 1 – Formação de um cristal de aglomerados para potencial GEM-3 e densidade  $\rho = 11$ ,  $N = 1000$  partículas. Temperatura do sistema na fase cristalina  $T = 0.7$  (à esquerda) e na fase líquida  $T = 1.5$  (à direita).



Em trabalhos pioneiros como de Likos, et al. e Mladek, et al.[1,2], esse comportamento, a princípio contraintuitivo, é explicado através de uma análise física do problema. Eles estabelecem um critério matemático que é capaz de determinar quando certo potencial limitado e de caroço mole (*soft-core*) pode formar os cristais de aglomerados de partículas. Esse critério baseia-se na análise da transformada de Fourier do potencial de interação. Quando a transformada apresenta apenas valores positivos, diz-se que o sistema é da classe  $Q^+$  e não é capaz de aglomerar as partículas no seu estado cristalino. Já quando a transformada de Fourier apresenta valores negativos também, então diz-se que o potencial pertence a classe  $Q^\pm$  e pode formar os aglomerados. No caso do potencial GEM- $\alpha$ , o critério indica que a formação dos aglomerados deve se dar para valores de  $\alpha > 2$ , valendo inclusive para o caso específico estudado nessa dissertação, de  $\alpha = 3$ .

Podemos também nos questionar a respeito de como ocorrem as transições de fase nesse tipo de sistema quando os aglomerados são formados. Sabemos atualmente que os aglomerados de partículas devem de fato mudar o caráter da transição pela qual o cristal deve passar para se tornar líquido. Assim como notado nos trabalhos [2–4], a formação de aglomerados melhora a estabilidade do cristal com respeito às oscilações em torno das posições de equilíbrio, produzindo assim um cristal com uma transição qualitativamente diferente daquela do cristal convencional de partículas únicas. No próximo capítulo, focaremos mais nos aspectos gerais das transições de fase relacionadas ao derretimento/fusão de sistemas bidimensionais, apresentando uma breve revisão da literatura, com os aspectos teóricos que utilizaremos como base para este trabalho.

Inicialmente, os modelos de potencial repulsivo e caroço mole, foram utilizados principalmente, como uma maneira de explicar fenômenos que ocorrem em algumas soluções coloidais de macromoléculas (dendrímeros) dissolvidas no interior de algum tipo de solvente. Por conta da interação do dendrímero com o solvente esse sistema permite a formação de agregados [5–7]. Para além da pesquisa em materiais, estudos recentes [8] mostram uma analogia interessante entre o modelo e sistemas biológicos puramente competitivos, como é o caso de formações de padrão em vegetação em um regime semi-árido e em agregados periódicos de bactérias. Outros trabalhos mais recentes utilizam esse mesmo tipo de potencial de interação, porém com partículas bosônicas — que apresentam um comportamento quântico — para explicar, por exemplo, a supersolidificação e outros efeitos presentes em supercondutores [9–11] e em átomos frios [10,12].

Como vemos pela grande variedade dos sistemas que podem ser representados por tal modelo, podemos concluir que essa aplicação de um modelo não tem como objetivo reproduzir todas as características dos sistemas reais representados, que podem ser bastante mais complexos. No entanto, esse tipo de estudo, em um modelo relativamente simples, pode prover um entendimento mais fundamental acerca do que ocorre nos sistemas reais, permitindo o melhoramento constante das teorias e futuro desenvolvimento tecnológico como resultado do conhecimento básico e fundamental desenvolvido.

Em nosso trabalho, estamos interessados em estudar especificamente os aspectos relacionados às transições de fase, focando em um entendimento específico da área de pesquisa em física estatística e em matéria condensada mole. Nosso principal objetivo é o de caracterizar as transições de fase que ocorrem nesses sistemas em duas dimensões, orientados pelos recentes trabalhos encontrados na literatura.

Utilizaremos para esse fim diferentes técnicas de simulação e análise, estudando principalmente os aspectos relacionados às transições de fase que ocorrem no modelo, através de medidas de energia e calor específico, parâmetros de ordem e correlações, além de outras análises como dos defeitos topológicos, que geralmente são associados como responsáveis pelas transições de fase em baixas dimensões.

Dessa maneira, dividiremos essa dissertação da seguinte forma: No Cap. 2, introduziremos brevemente a pesquisa atual feita com base na(s) teoria(s) da fusão bidimensional. Faremos uma revisão dos trabalhos recentes que têm buscado classificar os diferentes sistemas e os tipos das transições que ocorrem nesses modelos, discutindo as principais dificuldades atuais em termos de simulação em contraste com a teoria. Então, no Cap. 3, serão introduzidos os principais métodos e algoritmos implementados para simularmos o sistema de partículas em diferentes regimes. No Capítulo 4, discutiremos as diferentes técnicas utilizadas para analisar e fazer medidas do sistema. Para finalizar, no Capítulo 5 sumaremos os resultados encontrados nesse trabalho, em contraste com os resultados apontados pela literatura da área, e apontamos para os possíveis estudos futuros que podem ser feitos com base nesses resultados e nas técnicas aprendidas.

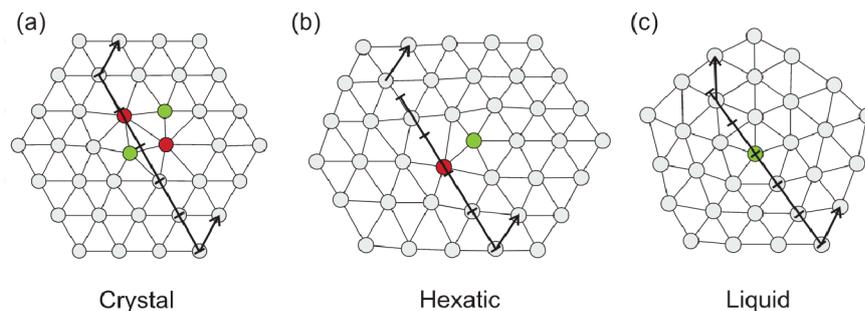
## 2 TEORIAS DA FUSÃO BIDIMENSIONAL

Um assunto de grande debate na área de mecânica estatística por décadas tem sido a respeito da natureza das transições de fases responsáveis pela fusão/derretimento de sistemas em duas dimensões. Esse debate se deve principalmente pelo fato de haver diversos sistemas que não se encaixam dentro de uma única teoria. Dessa forma, a sequência das transições que ocorrem nos diferentes modelos apresentam comportamentos que diferem conforme varia-se o tipo da interação e outros parâmetros característicos de cada sistema.

Em três dimensões, sabe-se que essa sequência geralmente ocorre em um passo único e é classificada como de primeira ordem, com a existência de fenômenos como coexistência de fases e descontinuidades em medidas obtidas a partir de primeiras derivadas da energia livre. Entretanto, para sistemas em duas dimensões, diferentes tipos e quantidades de transições podem ocorrer levando o sólido a atingir o estado líquido.

Essa diferença ocorre principalmente devido ao fato de que em duas dimensões, um sólido possui tipicamente dois tipos de ordenamentos: uma ordem translacional, definida pela periodicidade do cristal em certas direções; e uma ordem orientacional, definida pelas direções angulares das ligações da rede cristalina (triangular, quadrada, etc.).

Figura 2 – Tipos de ordem presentes em um cristal bidimensional. Na figura (a) é representado um cristal com ordem translacional (régua) e orientacional (setas); Na figura (b) apenas a ordem orientacional é mantida, enquanto a ordem translacional é perdida; E na figura (c) nenhuma das duas ordens permanece. Fonte: Thorneywork, A., et al. [13].



Diferentemente do caso tridimensional, um cristal bidimensional, por conta de diversos fatores que veremos adiante, permite que as transições associadas a cada uma das quebras de simetria ocorram ou não de forma simultânea, dando origem a sistemas que possuem fases críticas intermediárias entre as fases sólida e líquida.

O cenário de início do desenvolvimento de uma descrição da fusão de sistemas em duas dimensões, é o final da década de 60 e início dos anos 70, em que os clássicos teoremas como o teorema de Mermin-Wagner [14, 15] foram elaborados. Nesse teorema é provado que sistemas com interações de curto alcance que apresentam simetrias contínuas e dimensão inferior ou igual a dois não permitem a existência de uma ordem de longo alcance a qualquer temperatura finita, e portanto nenhuma quebra espontânea de simetria

global pode ocorrer. Com base nesse teorema, durante algum tempo se acreditou que transições de fase a temperatura finita não poderiam ocorrer nesse tipo de sistema em baixas dimensões [16, 17].

No entanto, em trabalhos independentes realizados por Berezinkii [18] em 1970 e por Kosterlitz e Thouless [19, 20] nos anos de 1972 e 1973, mostrou-se que apesar de não permitir uma ordem de longo alcance, sistemas em duas dimensões poderiam apresentar um diferente tipo de ordem, chamada de quase-longo alcance e caracterizada por um decaimento algébrico da função de correlação espacial associada. Eles previram que para um modelo de *spins* contidos e limitados a um plano, conhecido como modelo XY, definido pelo hamiltoniano

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = \sum_{\langle i,j \rangle} V(\theta_i - \theta_j), \quad (2.1)$$

em que  $V(\theta) = -J \cos(\theta)$ , uma transição de fase seria responsável por mudar o tipo de ordenamento do sistema de quase-longo alcance para curto alcance. Essa transição, apesar de não quebrar a simetria contínua do sistema globalmente, poderia provocar uma série de quebras locais de simetria.

O trabalho de Kosterlitz e Thouless propõe uma explicação para o mecanismo responsável por essas transições de fases. De acordo com eles, a transição seria mediada por defeitos topológicos conhecidos como vórtices, gerando singularidades na orientação local dos *spins*, provocando desalinhamentos mesmo em grandes distâncias da singularidade. A teoria KT (ou BKT), como ficou conhecida, baseia-se no tratamento, por meio de técnicas de grupo de renormalização, dos efeitos de blindagem que ocorrem em um gás diluído de pares desses defeitos, ou pares de vórtices com cargas de sinal oposto. Seus resultados prevêem uma transição contínua, apresentando apenas singularidades essenciais na energia e calor específico — singularidades indetectáveis do ponto de vista computacional ou experimental. O calor específico, de acordo com essa teoria, poderia ainda apresentar um máximo para uma temperatura maior que a temperatura crítica, devido a entropia liberada pela dissociação gradual dos defeitos topológicos [21].

Essas ideias aplicadas inicialmente para o modelo XY, foram aprimoradas e aplicadas para um sistema de partículas em duas dimensões através de trabalhos como de Halperin, Nelson [22, 23], e de forma independente por Young [24] em 1979, dando origem a uma teoria da fusão, conhecida pela sigla KTHNY.

No caso da fusão, a análise se torna um pouco mais complicada. Sabe-se, como comentado anteriormente, que em um sistema cristalino em duas dimensões a temperatura nula, duas simetrias contínuas são quebradas: uma translacional (também comumente chamada de posicional) e outra orientacional. Por conta disso, são necessários dois parâmetros de ordem para caracterizar o sistema ao invés de um, e conseqüentemente, são também esperados nesse caso dois tipos de defeitos topológicos, definidos pela rede da qual esse sólido é composto.

De acordo com a teoria KTHNY, duas transições contínuas devem ocorrer em seqüência nesse tipo de sistema, dividindo os diferentes tipos de ordenamento presentes. A primeira transição — que ocorre a uma temperatura mais baixa ( $T_m$ ) — seria responsável por mudar a ordem translacional de quase-longo alcance para uma de curto alcance, caracterizada por um decaimento exponencial com a distância.

Por outro lado, a ordem orientacional do sistema, apresentaria no estado sólido um comportamento de longo alcance (onde a função de correlação orientacional  $C_6 \sim cte.$  quando  $r \rightarrow \infty$ ). Por outro lado, na fase intermediária, apresentaria uma ordem de quase-longo alcance. E na fase líquida — por meio de outra transição ocorrendo a uma temperatura  $T_i$  — a ordem de curto alcance. Essa fase intermediária (uma espécie de fase líquida anisotrópica) recebeu o nome de fase hexática, em virtude de manter a orientação local das ligações da rede apesar de já não apresentar mais um ordenamento translacional.

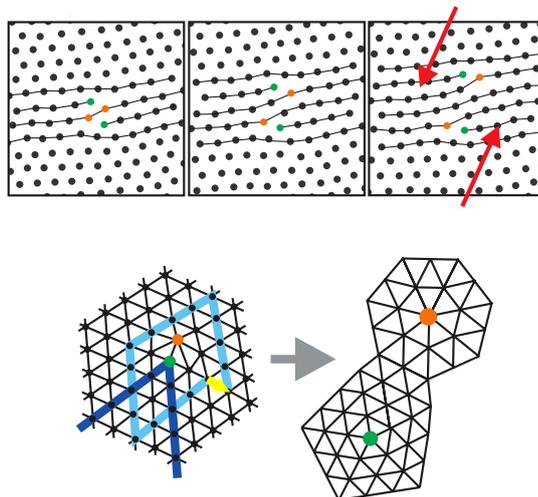
Além disso, em analogia com a teoria KT, a teoria KTHNY propõe que uma dissociação dos pares de defeitos deve ser responsável por cada uma das transições ocorrendo no sistema de partículas. Como os defeitos, nesse caso, estão associados à rede cristalina, supõe-se que existem estruturas de defeitos topológicos (análogas aos vórtices), presentes nesses sistemas. Uma representação dos defeitos pode ser encontrada na Fig. 3. Esses defeitos, no caso de uma rede triangular por exemplo, podem ser entendidos a partir de sítios contendo 5 ou 7 vizinhos, ao invés de 6. De acordo com a descrição da teoria, esses defeitos da rede poderiam se apresentar em duas formas:

- Em disclinações, que são definidas em duas dimensões como defeitos pontuais (ou pontos de uma rede triangular com número de coordenação diferente de seis), nos quais a simetria rotacional é violada;
- E em dislocações, formadas por pares ligados de disclinações, capazes de violar apenas a ordem translacional do sistema;

As duas transições ( $T_m$  e  $T_i$ ) são então mediadas por esse mecanismo de dissociação (*unbinding*) dos pares de defeitos. No primeiro caso, teríamos uma dissociação de pares de dislocações (*dislocations*), separando os defeitos em duas duplas. E, no segundo caso, teríamos também uma dissociação das dislocações, formando disclinações (*disclinations*).

Porém, apesar do sucesso da teoria em explicar o mecanismo básico da transição e a existência de uma fase hexática em alguns sistemas, percebeu-se que esse não era o único mecanismo presente na fusão de sistemas em duas dimensões. Mesmo no caso mais simples do modelo XY (que apresenta uma única transição), um trabalho de Domany [25] mostrou que uma leve modificação do potencial de interação orientacional — para uma dependência angular um pouco mais estreita do tipo  $V(\theta) = 2J \left(1 - \cos^2 \left(\frac{\theta}{2}\right)^{p^2}\right)$ , em que  $p = 1$  retoma o modelo XY — poderia levar o sistema a substituir a transição contínua por uma transição de primeira ordem.

Figura 3 – Defeitos topológicos responsáveis por mediar as transições na teoria KTHNY. Em laranja um ponto na rede com 7 vizinhos, em verde um ponto com 5 vizinhos. Acima pode-se ver a representação de uma dissociação de um par de dislocações. Abaixo, é apresentado um exemplo da separação da dislocação em outros dois defeitos, conhecidos como disclinações. Fonte: Peter Keim (<[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Topologische\\_Defekte\\_in\\_2D.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Topologische_Defekte_in_2D.svg)>), <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/legalcode>>.



Em um modelo proposto por Nelson [26] para estudar o comportamento de dislocações e disclinações em um sólido, foram identificados além do mecanismo de dissociação das dislocações, uma transição de primeira ordem mediada pelo surgimento de bordas de grãos (*grain boundaries*). Essas bordas de grãos definiriam ilhas do cristal (grãos) com orientações diferentes, separadas por uma cadeia de dislocações. Posteriormente, simulações desse modelo feitas por Strandburg et al. [27, 28] e Saito [29, 30] comprovaram os resultados encontrados por Nelson.

Na tentativa de justificar o aparecimento das bordas de grãos, um cálculo da energia livre das bordas de grãos numa aproximação de pequenos ângulos foi elaborado por Chui [31] em 1983. Diferentemente da teoria KTHNY, os cálculos feitos por Chui não consideravam os efeitos de renormalização das constantes elásticas e da energia do núcleo da dislocação ( $E_c$ ), parâmetros presentes na energia livre desse tipo de sistema. A conclusão desse seu cálculo (ou teoria), foi que o mecanismo KTHNY seria sempre precedido por uma transição de primeira ordem. Porém, em valores de  $E_c > 2.8$  a transição seria fracamente de primeira ordem — similar ao comportamento de uma transição de segunda ordem porém com uma descontinuidade pequena e de difícil detecção — enquanto para valores de  $E_c < 2.8$  a transição se tornaria fortemente de primeira ordem.

Posteriormente, simulações feitas por Strandburg et al. [28] confirmaram a hipótese de Chui para a existência de uma transição de primeira ordem para  $E_c < 2.8$ ; no entanto, as mesmas simulações não observaram a transição fracamente de primeira ordem no outro regime. Em seu lugar, eles notaram uma transição contínua com a existência da fase hexática, assim como previsto pelo cenário KTHNY, indicando que cada teoria estaria

descrevendo um regime dos resultados obtidos pela simulação [32].

Além dessas duas principais descrições da fusão, outras possibilidades também foram consideradas para explicar os efeitos das transições de primeira ordem encontradas em certos sistemas. Como, por exemplo, em um trabalho de Kleinert [33], em que é proposto, através de uma abordagem de campo médio, uma dissociação simultânea das dislocações e disclinações. Essa possibilidade não é contemplada pela descrição da teoria KTHNY, uma vez que as interações nessa teoria são consideradas de maneira independente e no limite de baixas densidades de defeitos.

Com o passar do tempo, diversos experimentos e simulações computacionais comprovaram alguns resultados previstos pela teoria KTHNY, proporcionando validade e poder explicativo à mesma. Mesmo não descrevendo a generalidade dos sistemas em duas dimensões, é notável como a teoria cobriu um importante *gap* teórico, principalmente por elucidar o tipo de fenômeno que ocorre para os sistemas em duas dimensões, além de prever corretamente a fusão em uma boa parte dos sistemas, assim como a previsão da existência de uma fase hexática intermediária.

No cenário atual, entretanto, temos visto que a descrição baseada na teoria KTHNY pode ser ainda limitada. Em trabalhos recentes de Bernard e Krauth [34,35] foram estudados modelos de discos duros. Através de uma abordagem de simulação computacional para um sistema de tamanho grande — da ordem de  $1024^2 \sim 1$  milhão de partículas — eles encontraram evidências de uma coexistência entre as fases líquida e hexática, indicando que uma das transições do cenário anteriormente descrito pela teoria KTHNY, poderia se tratar de uma transição de primeira ordem fraca ao contrário da transição contínua esperada. Enquanto a outra transição, do estado sólido para a fase hexática seria realmente uma transição tipo KT e portanto contínua.

Em outro trabalho [36], no qual é abordado o modelo de potenciais de leis de potência ( $U(r) \sim r^{-n}$ ), eles encontraram que para potenciais de suficiente curto alcance ( $n \geq 6$ ), a transição deixa de ser contínua e se torna de primeira ordem conforme é variada a forma do potencial. Nesse caso, a transição de fases deixaria de ser do tipo descrito pela teoria KTHNY passando para o cenário *disklike* indicado na Tabela 1.

Portanto, apesar de sabermos atualmente, de acordo com o estudo da literatura, que diferentes mecanismos de fusão podem ocorrer em duas dimensões, como vimos pelos exemplos citados acima, esses diferentes mecanismos dependem de forma sensível do modelo e das interações presentes, e prever qual tipo de transição ocorre em cada um desses sistemas é ainda um desafio teórico e também computacional.

Além disso, o critério apontado por Chui com relação à energia do núcleo da dislocação ( $E_c$ ), ainda não é comprovadamente eficaz para a generalidade dos sistemas, uma vez que esse parâmetro é definido através de um modelo efetivo das interações dos defeitos presentes no sistema, podendo deixar de valer no caso de uma alta concentração de defeitos. Também, a determinação experimental ou em simulações desse parâmetro — que pode ser feita a partir de uma estimativa da densidade de defeitos no sólido ( $\rho_{def} = e^{-2\beta E_c}$ )

Tabela 1 – Cenários possíveis encontrados para a fusão em duas dimensões. O ponto de interrogação na condição do cenário *Disklike* denota o desconhecimento de uma condição para que ocorra esse cenário.

Cenário	Transições	Condição	Mecanismo provável
KTHNY	Sólido $\xleftrightarrow{\text{cont.}}$ Hexática $\xleftrightarrow{\text{cont.}}$ Líquido	$E_c > 2.8$	Dissociação dos pares de defeitos
<i>Disklike</i>	Sólido $\xleftrightarrow{\text{cont.}}$ Hexática $\xleftrightarrow{1^{\text{a}} \text{ ordem}}$ Líquido	?	Dissociação dos pares de defeitos
Passo único	Sólido $\xleftrightarrow{1^{\text{a}} \text{ ordem}}$ Líquido	$E_c < 2.8$	Geração de bordas de grãos/Dissociação simultânea dos defeitos

[37] — exige uma boa estatística de defeitos, que geralmente não é encontrada nos sistemas para temperaturas baixas.

Dessa forma, o estudo e mapeamento de diversos tipos de sistemas bidimensionais é uma tarefa ainda necessária e útil, que pode auxiliar no futuro desenvolvimento de novas teorias da fusão.

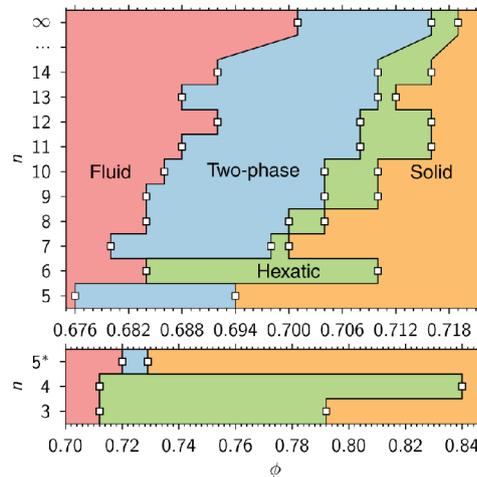
Um passo importante nesse sentido foi dado pelo recente trabalho de Anderson, et al. [38], em que foi identificado, através de um modelo de polígonos regulares duros simulados por meio de um método de Monte Carlo, os três diferentes cenários da fusão. Nesse trabalho, eles equilibram tamanhos grandes — na mesma ordem de  $1024^2$  partículas — a fim de quantificar como as transições mudam dependendo da forma e da simetria dos polígonos, encontrando o diagrama de fases apresentado na Fig. 4.

No artigo, eles observam que polígonos com  $n < 7$ , apresentam um alinhamento que impõe uma ordem local ao fluido, suprimindo o caráter descontínuo da transição, que para  $n \geq 7$  é de primeira ordem entre o fluido e a fase hexática. Eles identificaram também que para  $n = 5$  (pentágonos) uma transição de primeira ordem deve ocorrer diretamente do estado líquido para o sólido, por conta de uma incompatibilidade entre a simetria do fluido ordenado e do sólido, não possibilitando a existência da fase hexática nesse sistema.

Ao compararmos os resultados obtidos pelos trabalhos mais recentes, com os mais antigos, percebemos como a área de pesquisa se adaptou e mudou ao longo dos anos, vindo a partir de um trabalho majoritariamente teórico e em grande parte hipotético, mas ainda assim preciso, para algo mais híbrido entre a teoria e simulação, utilizando a segunda como aliada e como campo de testes para o desenvolvimento hipotético e indutivo das teorias.

Além disso, pode-se notar também a crescente influência das ferramentas computacionais de alta performance e o desenvolvimento de algoritmos e técnicas computacionais para simulação de sistemas de larga escala, que podem impactar no nosso entendimento

Figura 4 – Diagrama de fases do comportamento da fusão de polígonos duros com  $n$  lados. Nesse diagrama,  $\phi$  representa a densidade. Os resultados com  $n \rightarrow \infty$  representam o sistema de discos rígidos. A região em azul denominada *Two-phase* representa a coexistência entre as fases fluida e hexática e identifica a transição como de primeira ordem para os  $n$ 's em que ocorre. Fonte: Anderson, et al. [38].



a respeito dos modelos e das teorias dessa área de pesquisa. Assim como comentado no trabalho de Bernard e Krauth, 2011 [34]: é interessante notar como um modelo simples e fundamental de discos rígidos, que tem sido simulado desde o trabalho original de Metropolis [39] em 1953, é resolvido de maneira mais completa apenas atualmente com o auxílio de um algoritmo mais rápido desenvolvido especificamente para esse fim.

Abordamos nessa breve revisão, aspectos importantes das teorias modernas de fusão em sólidos bidimensionais, com o principal objetivo de contextualizar e embasar os resultados e medidas que serão apresentados no Cap. 4. Como veremos, a fenomenologia do modelo específico de formação de aglomerados é estudada de maneira bastante baseada nos aspectos abordados por essas teorias, principalmente em relação à formação de defeitos topológicos que mediam as transições e também quanto às diferentes ordens que se apresentam em sólidos bidimensionais.

## 3 MÉTODOS DE SIMULAÇÃO E ANÁLISE

A partir do Cap. 2 nota-se como a área de pesquisa em mecânica estatística é familiarizada com os métodos de simulação computacional. Historicamente, sabemos que essa área foi uma das principais responsáveis e pioneiras na utilização e elaboração desses métodos.

Entendemos atualmente, o ambiente da simulação computacional principalmente como um ambiente de testes que pode ser útil para o fortalecimento de hipóteses nas teorias, de maneira não a substituir o experimento, em seu caráter epistemológico, e sem substituir também os métodos teóricos, atuando como um meio termo, em que modelos complexos podem ser experimentados de maneira ideal a partir de primeiros princípios.

Como vimos, o desenvolvimento de ferramentas computacionais cada vez mais otimizadas e de grande escala é uma necessidade presente nessa área de pesquisa. Esse desenvolvimento busca alcançar uma performance computacional que seja capaz de atingir os objetivos teóricos e verificar as quantidades de interesse no sistema ou modelo físico específico simulado.

Nesse Capítulo, faremos uma introdução técnica a respeito dos métodos computacionais utilizados ao longo da dissertação, dando uma visão geral a respeito dos algoritmos implementados e seus impactos para obtenção dos resultados finais da dissertação.

### 3.1 DINÂMICA DE LANGEVIN

A principal técnica de simulação utilizada nesse trabalho é baseada na dinâmica de partículas brownianas, descrita inicialmente por Paul Langevin em 1908 [40]. Essa técnica consiste numa descrição do movimento de partículas imersas em um fluido e sujeitas às forças provenientes desse.

Fenomenologicamente, Langevin propôs que o movimento browniano deveria ser descrito por dois tipos de forças, provenientes dos choques das moléculas do líquido com a partícula. Essas forças seriam: uma força estocástica — movimento rápido e aleatório — e uma outra força de fricção relacionada a viscosidade do fluido. Essa dinâmica pode ser descrita pela equação diferencial:

$$m\ddot{r} = -\gamma\dot{r} + F(t), \quad (3.1)$$

em que  $\gamma$  representa a viscosidade do fluido e  $F(t)$  a força estocástica. Essa força apresenta algumas propriedades especiais, representadas por:

$$\langle F(t) \rangle = 0, \quad (3.2)$$

$$\langle F(t)F(t') \rangle = C\delta(t - t'). \quad (3.3)$$

A equação (3.2) refere-se ao fato de que a força estocástica produzida pelos choques da partícula com o líquido possui média — representada por  $\langle \cdot \rangle$  — igual a zero, e é portanto isotrópica. A segunda relação, dada pela equação (3.3), assume que essa força não possui correlação temporal, e a partícula não apresenta memória em relação às colisões anteriores. Assume-se isso devido ao tempo característico desse movimento estocástico ser menor que o tempo das demais interações envolvidas na dinâmica. Podemos notar entretanto, em um mesmo instante, uma variância que deve assumir um valor constante  $C$ .

Considerando um sistema em equilíbrio a uma temperatura  $T$ , ao utilizarmos o princípio da equipartição de energia e utilizarmos também as correlações definidas para  $\langle F(t)F(t') \rangle$ , para calcular a velocidade quadrática média para tempos longos, encontramos a forma como  $C$  se relaciona com a temperatura, como pode ser seguido de [41, p.570-573]:

$$C = 2k_B T \gamma, \quad (3.4)$$

uma relação de flutuação-dissipação conhecida como relação de Einstein.

Como veremos adiante, a grande vantagem do uso da fenomenologia da equação de Langevin é que ela pode ser usada para sistemas com mais de uma partícula e também, porque relacionando os choques provenientes dessa força estocástica com a temperatura, podemos obter um sistema a temperatura constante, com o líquido envolvendo as partículas brownianas atuando como um reservatório térmico.

### 3.1.1 Limite superamortecido

A equação de Langevin que descrevemos para uma partícula única pode também ser usada para um sistema com mais de uma partícula. Além disso, podemos adicionar a ela uma força de interação, proveniente de algum potencial agindo entre os pares de partículas, simulando assim um sistema de partículas interagentes em contato com um reservatório térmico. A equação dinâmica com esses termos pode ser escrita como:

$$m\ddot{r}_i = -\gamma\dot{r}_i - \sum_j \nabla_i U(r_i - r_j) + F(t). \quad (3.5)$$

Porém, ao invés de resolvermos a equação de Langevin de maneira completa para esse sistema, podemos discutir um limite conveniente dessa equação que utilizaremos para simular as partículas de maneira mais eficiente - o limite superamortecido. No caso em que usamos a equação completa, dada por (3.5), dizemos que o sistema é de segunda ordem nas posições das partículas, pelo fato de existirem derivadas de segunda ordem das posições. Como veremos, através da aproximação superamortecida, teremos apenas equações de primeira ordem, e portanto mais simples de serem resolvidas numericamente. Para isso, precisamos entender qual o efeito do termo  $m\ddot{r}_i$  no comportamento do sistema na dinâmica em equilíbrio.

Esse termo, nomeado termo inercial, oferece uma resistência à mudança de velocidade de uma partícula, de acordo com a sua definição. Entretanto, analisando a dinâmica do sistema, notamos que exceto para fenômenos de transporte como fônons, ou oscilações em torno do equilíbrio, esse termo não produz uma grande diferença nos estados de equilíbrio, que podem inclusive ser alcançados de forma mais breve do que se considerarmos os efeitos do termo inercial.

Assumindo uma dinâmica nesse limite, chegamos finalmente à equação utilizada para integrar o sistema:

$$\gamma \dot{r}_i = - \sum_j \nabla_i U(r_i - r_j) + F(t). \quad (3.6)$$

Esta é uma equação de primeira ordem nas posições e apresentando menor complexidade de integração, uma vez que não necessita incluir integração também para as velocidades, como seria necessário para a Equação 3.5. Nota-se que ainda é necessário integrar o termo  $F(t)$  separadamente. Pelo fato de se tratar de um termo estocástico, este possui uma integral que não pode ser resolvida de maneira determinística, como o resto da equação.

Para entendermos melhor isso, podemos reescrever a equação superamortecida, normalizando o ruído estocástico. Fazemos isso considerando as propriedades da força estocástica [8]:

$$\gamma \dot{r}_i = - \sum_j \nabla_i U(r_i - r_j) + \sqrt{2D} \gamma \xi(t), \quad (3.7)$$

$$\langle \xi_i(t) \rangle = 0, \quad (3.8)$$

$$\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = \delta_{ij} \delta(t - t'), \quad (3.9)$$

em que  $D = k_B T$  é uma temperatura medida em unidades de energia térmica<sup>1</sup>.

Ao fazermos a integração numérica em 3.7, devemos notar que por ser um ruído, o termo  $\xi(t)$  deve ser integrado de maneira diferente do termo de potencial. Ao ser integrado entre  $t$  e  $t + dt$ , resulta no chamado incremento de Wiener, representado por um número aleatório Gaussiano com largura  $\sqrt{dt}$  [42]. Devemos dessa forma, a cada passo de tempo, normalizar a integral de ruído de forma que a sua contribuição seja compatível com a do processo físico que ela representa. Considerando isso, a equação para iteração considerando um algoritmo de Euler fica:

$$r_i^{t+1} = r_i^t - dt \sum_j \nabla_i U(r_i^t - r_j^t) + \sqrt{2T dt} R_G, \quad (3.10)$$

---

<sup>1</sup>A partir desse ponto, nos referimos à temperatura adimensional  $D$  apenas como  $T$ , com  $k_B = 1$ , para simplificar a notação. Todos os gráficos também representam medidas com essa mesma adimensionalização.

com  $R_G$  sendo um ruído gaussiano de largura unitária. Nota-se também que a constante  $\gamma$  foi absorvida no passo de tempo  $\tilde{dt}$ , de maneira que  $\tilde{dt} \rightarrow \frac{dt}{\gamma}$ . Na prática, todos os resultados nesta dissertação usaram um algoritmo de Runge-Kutta de 4ª ordem, muito similar ao algoritmo de Euler, exceto pelo cuidado que deve-se ter com o termo de ruído, que deve ser sorteado apenas uma vez e integrado com os passos de tempo adequados do algoritmo de Runge-Kutta [43].

Outro aspecto que podemos notar na equação (3.10) é que para realizarmos esse processo de iteração, temos  $\mathcal{O}(N^2)$  operações no cálculo do termo de força e  $\mathcal{O}(N)$  sorteios de números aleatórios gaussianos. Sabemos, portanto, que o termo com o qual devemos nos preocupar nesse algoritmo será principalmente o termo de força, pois esse pode gerar um gargalo na simulação, consumindo o maior tempo de cálculo.

Para contornar esse problema, implementamos também um procedimento de listas de células encadeadas, definindo um raio máximo de interações ( $r_{cutoff}$ ). Como o potencial GEM- $\alpha$  é de curto alcance, ou seja, deve ir a zero numa escala exponencial com a distância entre partículas, as interações acima de um determinado raio tem contribuições desprezíveis para a energia total do sistema, dessa forma, podemos desconsiderar nesse problema, todas as interações que estejam acima desse raio. Esse procedimento deve mudar também a definição de energia que damos ao sistema, de forma a eliminar o salto existente no raio de corte; para isso basta considerarmos a seguinte redefinição do potencial:

$$U_{cut}(r) = \begin{cases} U(r) - U(r_{cutoff}), & r \leq r_{cutoff} \\ 0, & r > r_{cutoff}. \end{cases} \quad (3.11)$$

Utilizando o esquema do raio de corte juntamente com o algoritmo de listas de células encadeadas, em que o último pode ser encontrado em bons livros de simulação ou dinâmica molecular [44, p. 150][45, p. 545], o termo de força pode ser calculado em  $\mathcal{O}(N)$ , tornando o problema praticável em tamanhos maiores de sistema.

Porém, ainda com um algoritmo otimizado, veremos como algumas regiões do diagrama de fases possuem uma dinâmica lenta, e isso se deve principalmente ao fato de estarmos usando um método de dinâmica molecular, que para baixas temperaturas, quando não termalizado corretamente, pode acabar ficando preso em estados metaestáveis. Para buscar sair desses estados que não representam o mínimo de energia livre real do sistema, utilizamos duas abordagens. A primeira delas utilizada para equilibrar o sistema em temperaturas próximas da temperatura crítica, e a última se tratando de um método de Monte Carlo para trocas de partículas entre *clusters*, e que tem como objetivo buscar o estado fundamental do sistema.

### 3.1.2 Detalhes e parâmetros utilizados na simulação

Essa seção é dedicada a explicitar os detalhes e parâmetros utilizados na simulação de Langevin do potencial GEM-3, para possibilidades de reprodução dos resultados

apresentados.

Como colocado anteriormente, utilizamos para integrar a equação (3.7), um algoritmo de Runge-Kutta de 4<sup>a</sup> ordem, onde o termo de ruído aditivo é tratado a partir de um processo de Wiener, como ilustrado na equação (3.10). O passo de tempo nesse algoritmo é escolhido como  $\tilde{dt} = 0.1$ .

Integramos o sistema em uma caixa quadrada com lado de tamanho  $L = \sqrt{\frac{N}{\rho}}$ , esse valor é escolhido de forma a fixar a densidade da simulação para um determinado tamanho escolhido. Além disso, são utilizadas condições de contorno periódicas nessa caixa a fim de reduzir os efeitos de tamanho finito.

O cálculo das forças foi feito com base em um algoritmo de listas de células, em que essas interações são calculadas até um raio de corte de  $r_{cutoff} \sim 3.0$  para o potencial GEM-3.

Os tamanhos de sistema utilizados para explorar o diagrama de fases são da ordem de  $N = 1k$ , com  $k$  representando  $10^3$ ; no caso da exploração das transições de fase, o número de partículas varia entre  $N = 8k$  e  $32k$ .

## 3.2 PROCEDIMENTOS DE TERMALIZAÇÃO

Como discutimos na seção 3.1, a dinâmica das partículas feita através da equação de Langevin serve como um reservatório de temperatura, de forma a manter essa quantidade fixa no sistema. Entretanto, podemos ainda trabalhar de maneiras diferentes com essa dinâmica a temperatura constante de forma a encontrar os estados de equilíbrio do sistema.

Se iniciarmos o sistema com as partículas distribuídas aleatoriamente e deixarmos o sistema evoluir puramente através das equações de Langevin, então por meio da dinâmica imposta, estamos de fato arrefecendo o sistema de maneira rápida, de forma análoga a um processo experimental bastante usado em metalurgia, chamado *quench*. Esse processo consiste basicamente em arrefecer o sistema de maneira rápida para  $T < T_c$ , de modo a deixar o sistema preso em estados que minimizam a sua energia livre apenas de maneira local.

Esse processo é atualmente utilizado em simulações para se estudar aspectos como transição de vidros e outros processos dinâmicos que ocorrem nesses sistemas. Porém, as questões que gostaríamos de entender, requerem uma busca pela minimização global da energia livre do sistema, de forma a obter os estados de equilíbrio que se apresentam nesse.

Para isso, podemos utilizar duas abordagens, ou procedimentos de termalização, que equilibram o sistema a uma determinada temperatura, encontrando o estado que possui menor energia livre. Eles são o processo de recozimento (*annealing*), e o algoritmo de troca de réplicas (*replica exchange*, também conhecido pelo nome *parallel tempering*).

### 3.2.1 *Annealing*

Como discutimos, certos tipos de sistemas, especialmente esse que estamos interessados em estudar, apresentam uma espectro de energia (*energy landscape*) com muitos mínimos locais e barreiras de energia separando esses mínimos dos mínimos globais. Esse cenário dificulta o processo de minimização da energia nessas regiões. Entretanto, como temos o controle da temperatura por meio do algoritmo descrito na seção 3.1, podemos, com a liberdade de escolha dessa variável, pensar em procedimentos de mudança da temperatura que facilitem a obtenção do estado de equilíbrio do sistema.

Sabemos que a probabilidade de um estado com energia  $E_i$ , e temperatura  $T$  ser visitado pode ser estimada através do fator de Boltzmann, dado por  $\exp(-E_i/k_B T)$ . Logo, quando a temperatura do sistema é grande o suficiente, o sistema tem acesso rápido a vários estados diferentes, com diferentes valores de energia, passando mais tempo nas bacias de atração que apresentam menores valores de energia. Se a temperatura é então diminuída de forma suficientemente lenta, para que o sistema tenha tempo de visitar as bacias mais profundas, esse deverá cada vez mais profundamente se fixar na bacia correta. Quando a temperatura for baixa o suficiente, o sistema já não conseguirá mais deixar o estado mais estável, e assim terá encontrado o mínimo global.

Apesar desse método não garantir que o sistema sempre encontre o mínimo absoluto, ele não faz nenhum tipo de consideração a respeito da dinâmica, e, portanto, pode ser usado para qualquer sistema térmico[46]. Entretanto, como veremos adiante, existe um método que além de equilibrar em menor tempo, permite rodarmos de maneira intermitente, ou seja, sem a necessidade de que o processo seja reiniciado para melhorar progressivamente o equilíbrio.

### 3.2.2 *Parallel tempering*

Como estamos interessados em estudar principalmente as transições de fase que levam o sistema do estado cristalino para o estado líquido, passamos a utilizar uma técnica mais adequada para equilibrar o sistema a temperaturas próximas da transição, essa técnica é conhecida como *parallel tempering* ou *replica exchange*.

Apesar de essa técnica ter sido inicialmente proposta para utilização em simulações de Monte Carlo [47, 48], seu algoritmo pode ser adaptado para quase qualquer problema de otimização, especialmente aqueles de dinâmica molecular [49], que possuem uma grande similaridade com métodos de Monte Carlo.

A ideia principal dessa técnica é simular diversas réplicas do sistema, colocando-as sob temperaturas diferentes e após um certo número de passos (de Monte Carlo ou de dinâmica molecular), propor uma troca entre as temperaturas de duas réplicas. A troca é

aceita de acordo com uma probabilidade calculada por<sup>2</sup>:

$$p(i, j) = \min \left( 1, \frac{e^{-\beta_i E_j - \beta_j E_i}}{e^{-\beta_i E_i - \beta_j E_j}} \right) = \min \left( 1, e^{(E_i - E_j)(\beta_i - \beta_j)} \right), \quad (3.12)$$

em que  $E_i$  representa a energia de um determinado estado  $i$  e  $\beta_i = \frac{1}{k_B T_i}$  a temperatura inversa na qual o estado foi equilibrado.

Usando essa técnica, permitimos ao sistema uma escolha melhor dos estados que minimizam a energia livre. As trocas se darão de maneira a garantir que os estados com energia menor sejam colocados a temperaturas cada vez mais baixas e que os estados metaestáveis possam ser colocados a uma temperatura mais alta para serem assim reequilibrados, escapando de estados que são metaestáveis. Ao final de toda a dinâmica com as trocas, devemos ter um sistema melhor equilibrado em todas as temperaturas.

Como o algoritmo não possui um fim pré-determinado, isso significa que o mesmo pode continuar sendo iterado a partir da configuração final anterior, melhorando progressivamente os seus resultados.

Existem diversos detalhes de implementação relacionados ao uso dessa técnica, e além disso existem diversas escolhas de parâmetros que afetam o bom desempenho do procedimento. A seguir elencamos alguns dos principais cuidados que deve-se ter com relação ao uso do método:

- É necessário que as amostras entre temperaturas vizinhas — entre as quais ocorrerão as trocas — tenham energia próximas. Podemos assegurar isso olhando por exemplo para os histogramas da energia, garantindo que se sobreponham por uma área suficientemente grande. Usamos em nosso caso uma distribuição uniforme em temperatura, em que as diferenças entre temperaturas vizinhas  $T_i$  e  $T_j$  possuem sempre um mesmo valor uniforme  $\Delta T = T_i - T_j$  que é suficientemente pequeno para garantir a sobreposição até dos histogramas de energia em temperaturas baixas.
- Para que o sistema alcance o equilíbrio é necessário definirmos um número de passos entre as trocas que permita a decorrelação de medidas como a energia do sistema para uma determinada temperatura. Dessa forma garantimos que entre uma troca e outra o sistema já esteja em equilíbrio para aquela temperatura.
- Com relação ao uso da técnica juntamente com algoritmos de dinâmica molecular, deve-se atentar para a dependência com relação aos momentos das partículas além das posições. Quando o algoritmo de dinâmica molecular depende dos momentos, devem-se reescalar também esses, a fim de diminuir/aumentar adequadamente a energia cinética das partículas:  $p'_i = \sqrt{\frac{T_{new}}{T_{old}}} p_i$  [49]<sup>3</sup>.

<sup>2</sup>Uma derivação dessa probabilidade pode ser encontrada em Rigon, 2020 [50]

<sup>3</sup>Em nosso caso, como desprezamos o termo de inércia, não temos controle direto sobre a energia cinética das partículas, então essa mudança de variáveis não se aplica.

Por conta de simularmos  $N_{temps}$  réplicas do sistema, ao contrário de uma — como no esquema do *annealing* — essa técnica parece em um primeiro momento mais lenta. Entretanto, se bem escolhidos os parâmetros, a simulação utilizando a técnica deve ser mais eficiente que  $1/N_{temps}$  vezes o tempo para equilibrar a simulação do *annealing* [51]. Além disso, enquanto a técnica de *parallel tempering* pode definir uma média amostral em *ensembles*, a dinâmica no *annealing* ainda precisaria ser mediada sobre diversas repetições dos resfriamentos.

Porém, a real vantagem em se utilizar a técnica do *parallel tempering* se dá quando conseguimos distribuir as réplicas do sistema em diversos núcleos de processamento. Como essa técnica pressupõe uma forma natural de paralelização, cada núcleo pode atualizar as posições em uma das réplicas do sistema. Nesse sentido, utilizando como base um algoritmo elaborado inicialmente por Rigon [50], fizemos uma implementação paralela do algoritmo, por meio do padrão de comunicação *Message Passing Interface* (MPI). Essa implementação é descrita em detalhes no Apêndice A. Com essa implementação, pudemos utilizar diversos núcleos de processamento ao mesmo tempo, mesmo de CPU's diferentes — estruturadas em um *cluster* com esse recurso disponível.

### 3.3 ALGORITMO DE CLASSIFICAÇÃO DOS AGLOMERADOS

Uma das principais características do potencial estudado neste trabalho é a sua capacidade de formar aglomerados de partículas. Nesta seção exploraremos as técnicas utilizadas para definir e classificar esses aglomerados de uma maneira precisa para o problema específico de partículas em sistemas interagentes.

Nos últimos anos, com o aumento de estudos relacionados a mineração de dados e *machine learning*, a classificação de dados em aglomerados começou a ser explorada a partir de diferentes métodos computacionais. Nota-se, na maioria dessas técnicas de análise de aglomerados (ou *cluster analysis* em inglês), que essa não é uma tarefa automática, mas que consiste em um processo iterativo. Além disso, as diferentes técnicas disponíveis não resolvem unicamente um mesmo problema de classificação. De forma que os diferentes algoritmos podem encontrar resultados diferentes dependendo da definição de um aglomerado para cada um dos algoritmos.

Em nosso problema, entretanto, diferentemente dos casos mais gerais em classificação, estamos trabalhando com aglomerados aproximadamente esféricos, e que exceto para temperaturas altas, possuem uma clara distinção de seus vizinhos. Então, a partir das características dos aglomerados formados nesse tipo de sistema, podemos optar por utilizar um algoritmo baseado na conectividade, ou seja, numa definição de distância entre as partículas. Dentre os algoritmos utilizados para classificar, os algoritmos baseados em conectividade são aqueles que mais se assemelham a uma forma de critério matemático, uma vez que resolvem o problema de maneira unívoca — diferente de métodos como

*k-means* por exemplo, em que cada nova tentativa de agrupar pode produzir um resultado diferente da anterior.

Dentro dessa classe, optamos por utilizar especificamente a técnica de *Agglomerative Hierarchical Clustering*, um algoritmo que faz a classificação “de baixo para cima”, começando com cada partícula como um aglomerado e agrupando-as uma a uma. Abaixo são elencados os principais passos de implementação dessa técnica:

1. As partículas são inicialmente escolhidas de modo que cada uma delas representa o seu próprio aglomerado;
2. Os dois aglomerados mais próximos (de acordo com uma definição de distância e conectividade) são então escolhidos, e são unidos em um mesmo elemento;
3. As distâncias dos demais *clusters* com esse novo são computadas novamente;
4. Itera-se a sequência 2-3 até que a distância entre os aglomerados ultrapasse uma certa distância característica escolhida para parar o algoritmo.

Existe dentro desse algoritmo, várias questões relacionadas a como definir a conectividade (ou distância). Nós utilizamos nesse trabalho a conectividade completa, definindo a distância entre dois *clusters* como a maior distância entre duas partículas pertencentes a cada um deles. De acordo com a literatura da área, essa conectividade permite classificar formas mais circulares para os aglomerados. Testamos em outra situação a conectividade única, usando a menor distância entre partículas de dois *clusters* — notamos que essa segunda tende a encontrar *clusters* mais esticados, não sendo útil para esse sistema específico. Com isso, podemos concluir que ainda em um mesmo algoritmo de classificação, somos livres para optar por uma série de parâmetros que mudam a definição de um aglomerado para o algoritmo.

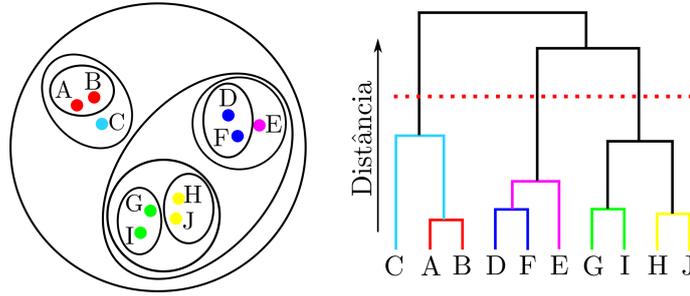
Geralmente, ao se utilizar essa técnica, é comum a visualização dos dados na forma de um dendrograma, como o representado na Fig. 5. Nesse tipo de gráfico, é possível verificar a sequência das iterações feitas para se classificar os dados, conforme a distância é aumentada até um determinado valor  $d_{corte}$ , representado pela linha vermelha pontilhada na Fig. 5.

Como veremos na sequência, escolheremos essa distância de corte de acordo com um critério físico, relacionado ao potencial de interação entre as partículas e baseado em trabalhos teóricos já existentes.

### 3.3.1 Definição física do critério de parada

Como mostrado na referência [52] e também nos trabalhos da referência [4], por conta de o estado cristalino desse sistema ser formado por uma rede triangular de *clusters*,

Figura 5 – *Agglomerative Hierarchical Clustering*: à esquerda vemos o conjunto dos dados a serem classificados e à direita temos o dendrograma desses dados produzido pelo algoritmo.



podemos usar uma estimativa para o parâmetro de rede (distância entre dois centros de *clusters*) que é fixada pela densidade, calculada por:

$$\rho = \frac{N}{A} = \frac{n}{\frac{\sqrt{3}a_n}{2} \cdot a_n}, \quad (3.13)$$

em que  $\rho$  representa a densidade do sistema, dada pela razão entre o número de partículas  $N$  que estão dentro de uma célula unitária com área  $A$ ;  $n$  nesse caso representa o número de ocupação de um aglomerado e  $a_n$  o parâmetro de rede.

Podemos então a partir dessa estimativa, calcular o parâmetro de rede como função da densidade:

$$a_n(\rho) = \frac{4\pi}{\sqrt{3}|\vec{k}|} = \sqrt{\frac{2n}{\sqrt{3}\rho}}, \quad (3.14)$$

com  $\vec{k}$  representando um vetor de onda característico da rede recíproca. Partindo dessa equação, ao fazer uma aproximação harmônica, que é válida no limite em que  $n \rightarrow \infty$ , assume-se que  $k \rightarrow k_0$ , com  $k_0$  sendo o mínimo da transformada de Fourier do potencial. Dessa forma, nota-se que o parâmetro de rede  $a$  não depende mais de  $\rho$  ou de  $n$ . Utilizando o valor aproximado de  $k_0 \sim 5.0$  — encontrado para o mínimo da transformada de Fourier do potencial GEM-3 — podemos determinar um valor assintótico para o parâmetro de rede, através de:

$$a = \frac{4\pi}{\sqrt{3}|\vec{k}_0|} \approx 1.45. \quad (3.15)$$

Podemos usar essa estimativa como uma distância característica para o algoritmo de classificação, uma vez que essa define um limite para o tamanho dos *clusters*. Tomando a distância de corte como metade da distância entre dois *clusters* na rede temos:

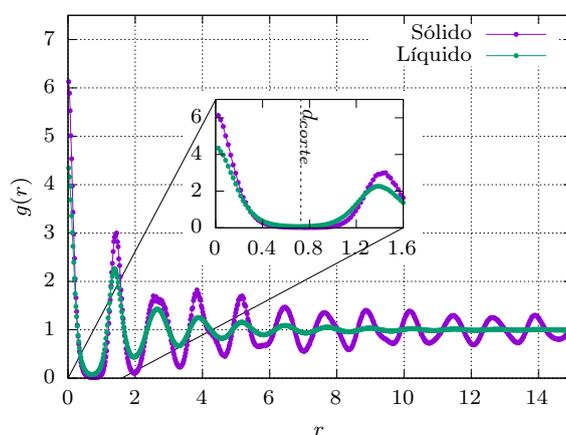
$$d_{\text{corte}} = \frac{a}{2} = 0.725. \quad (3.16)$$

Na Fig. 6, construímos um gráfico da função de correlação de pares  $g(r)$  em função da distância entre as partículas; essa função é definida de forma que o número total de partículas seja encontrado a partir da seguinte integral:

$$N = 2\pi\rho \int_0^\infty dr r g(r). \quad (3.17)$$

O gráfico dessa quantidade pode ser interpretado como um histograma das distâncias entre partículas, normalizado de maneira apropriada pelo histograma do gás ideal. Pensando dessa maneira, entendemos o primeiro pico como o que define as partículas pertencentes a um mesmo *cluster*, e o segundo pico representando as partículas de outro *cluster* vizinho. Nesse caso, para que o algoritmo funcione adequadamente e encontre os aglomerados de maneira similar ao que fazemos visualmente, é importante escolher uma distância de corte ( $d_{corte}$ ) que separe o primeiro pico do segundo, classificando apenas as partículas pertencentes ao mesmo grupo.

Figura 6 – Função de correlação de pares para  $\rho = 1.10$ , onde  $n = 2$ .



Notamos na Fig. 6 que mesmo para aglomerados com número de coordenação igual a dois, que é o caso desse gráfico, e longe, portanto, do limite de  $n \rightarrow \infty$ , a estimativa de corte atende a sua função, juntando as partículas pertencentes a um mesmo *cluster*. Como pode-se notar também, a estimativa não se estende apenas à fase sólida, mas também para a fase líquida, que deve ser também formada por *clusters*.

### 3.4 MONTE CARLO PARA MISTURAS A BAIXAS TEMPERATURAS

Apesar de estarmos utilizando algoritmos para equilibrar bem o sistema próximo da temperatura crítica, notamos que existem algumas regiões do diagrama de fases que não são bem equilibradas utilizando os procedimentos de dinâmica molecular, mesmo se assegurada a proximidade de temperaturas no algoritmo de *parallel tempering*.

Essas regiões do diagrama, que representam o estado fundamental de uma mistura de duas fases cristalinas com ocupações diferentes  $n$  e  $n + 1$ , por exemplo, em baixas temperaturas, tipicamente apresentam problemas de equilíbrio, como identificado em sistemas binários similares [53]. Esses problemas de equilíbrio estão relacionados geralmente a uma dinâmica lenta ou “congelada” em baixas temperaturas, produzindo uma dificuldade no equilíbrio dos estados que separam fases. Por estarmos tratando de misturas de *clusters*

de partículas, vários estados com energia similares devem ser esperados e a dinâmica a baixas temperaturas não é rápida o suficiente para visitar uma boa quantidade de estados. Para contornar esses problemas de equilíbrio lento, desenvolvemos então um algoritmo de Monte Carlo híbrido, especialmente desenhado para esse tipo de problema.

Sabemos que o sistema de partículas se arranja em cristais de *clusters* que podem apresentar misturas binárias de *clusters* com números de ocupação diferentes, entretanto, não conseguimos ver a separação entre essas duas fases, por conta dessa dinâmica lenta já mencionada. Dessa forma, o algoritmo proposto deve promover trocas entre as partículas de *clusters* com números de ocupação diferentes e, além disso, deve relaxar o sistema entre os passos, para que as distâncias entre os *clusters* se adaptem à nova configuração de partículas. Para isso, utilizamos alguns passos da própria dinâmica molecular. Dessa forma, teremos uma maior chance de verificar a separação de fases, uma vez que o sistema pode explorar melhor o espectro de energia, saindo de um poço de potencial e indo para outro procurando pelo mínimo global de energia.

Como queremos visitar estados obedecendo uma distribuição de Boltzmann, um estado  $\mu$  deve se apresentar com uma probabilidade  $p_\mu = \frac{e^{-\beta E_\mu}}{\sum_\mu e^{-\beta E_\mu}}$ . Então, para satisfazer a propriedade do balanço detalhado, dada por:

$$p_\mu P(\mu \rightarrow \nu) = p_\nu P(\nu \rightarrow \mu), \quad (3.18)$$

devemos assumir, para as probabilidades de transição, a seguinte relação:

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}. \quad (3.19)$$

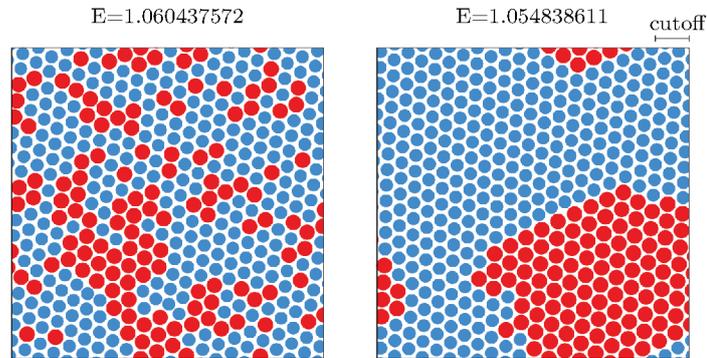
Como veremos no Algoritmo 1, as probabilidades serão calculadas a partir do algoritmo de Metrópolis que assegura essa relação<sup>4</sup>. Assumindo a transição para um estado com maior energia com esse peso e simplesmente aceitando a transição para um estado que minimiza energia:  $P(\mu \rightarrow \nu) = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}$  e  $P(\nu \rightarrow \mu) = 1$ .

Verificamos, após alguns passos desse algoritmo, que de fato o sistema separa fases a baixas temperaturas<sup>5</sup>, como pode ser visto na Fig. 7, porém a simulação padrão, usando apenas dinâmica molecular não foi capaz de identificar essa separação, pelo menos nos tempos simulados. Além disso, veremos mais tarde como esse algoritmo se tornou ainda mais útil quando aliado ao procedimento de *parallel tempering* e simulado não apenas

<sup>4</sup>Esse algoritmo, da forma como foi descrito e utilizado, quebra explicitamente o balanço detalhado, por ter uma dinâmica que a princípio não é reversível, já que as trocas de *clusters* menores para os maiores não estão sendo consideradas. No entanto, nota-se que esse seria um efeito com uma probabilidade menor de ocorrência em baixas temperaturas e por isso o desconsideramos, mas em trabalhos futuros essa possibilidade deve ser testada.

<sup>5</sup>Ressaltamos aqui que esse aspecto de separação de fases só ocorre em virtude do ensemble termodinâmico escolhido para representar o sistema, nesse caso o ensemble  $N\rho T$ . Pelo fato de escolhermos um número fixo de partículas, então ao fixar a densidade estamos restringindo o sistema a manter um volume que faz necessária a separação dessas fases. Uma ideia para investigar essa região do diagrama poderia ser a utilização do ensemble NPT para simular o sistema, evitando assim a separação de fases.

Figura 7 – Abaixo apresentamos duas configurações para o sistema em  $\rho = 1.30$ . Os círculos azuis representam os *clusters* com duas partículas e os círculos em vermelho representam *clusters* com 3 partículas. A imagem à esquerda mostra o sistema equilibrado apenas com o algoritmo de dinâmica molecular, enquanto a imagem à direita foi produzida utilizando como condição inicial a primeira no algoritmo de Monte Carlo aplicado a temperatura zero.



para temperatura zero, mas também em temperaturas finitas, permitindo entendermos o motivo da dinâmica lenta nesse sistema.

---

**Algoritmo 1:** Monte Carlo para trocas de partículas.

---

**Entrada:** Posições e temperatura  $(r_1^t, \dots, r_N^t, T)$

**Saída:** Posições atualizadas  $(r_1^{t+1}, \dots, r_N^{t+1})$

$noc_i \leftarrow$  Classifica as partículas quanto ao número de ocupação do *cluster* ao qual ela pertence

**enquanto**  $noc_i \leq noc_j$  **faça**

    | Sorteio de novos  $i$  e  $j$

$r_i^{t+1} \leftarrow r_j^t$  {Muda a partícula do *cluster* maior para o menor}

**repita**

    | Atualização dinâmica molecular com  $(r_i^{t+1}, T)$

**até**  $M$  passos

$E^t \leftarrow$  calcula energia usando  $(\{r_i^t\})$

$E^{t+1} \leftarrow$  calcula nova energia usando  $(\{r_i^{t+1}\})$

$\Delta E \leftarrow E^{t+1} - E^t$

**se**  $\Delta E < 0$  ou  $randomFloat(0,1) < \exp(-\Delta E/T)$  **então**

    | Aceita as novas posições  $\{r_i^{t+1}\}$

**senão**

    | Rejeita e continua com as posições  $\{r_i^t\}$

---

## 4 RESULTADOS E MEDIDAS

Como apresentamos no capítulo anterior, existem algumas maneiras qualitativas de compreender o problema de partículas com interação do tipo caroço-mole, em especial por meio da definição dos aglomerados. Essa análise permite estabelecermos um paralelo entre o comportamento desses aglomerados com as teorias de fusão já existentes para partículas únicas, uma vez que em nosso caso são os centros dos aglomerados que definem a rede da qual o cristal é formado. Neste capítulo utilizaremos os métodos já desenvolvidos e comumente utilizados na literatura, como a análise dos parâmetros de ordem posicional e orientacional da rede, as funções de correlação relacionadas a esses parâmetros e também a análise dos defeitos topológicos presentes, a fim de caracterizar as transições de fase nesse sistema e o comportamento fenomenológico do modelo.

Na seção 4.1, faremos uma análise geral das transições que ocorrem na fusão do cristal de partículas únicas (ou um cristal de aglomerados com número de ocupação 1), identificando nessa região um comportamento similar àquele descrito no cenário KTHNY. Dentro dessa seção utilizaremos por exemplo, a medida da curva calórica para compreender como ocorrem as transições de fase nesse regime. Também explicaremos como são tomadas as medidas dos parâmetros de ordem do sistema, a fim de caracterizar essa ordem e estabelecer maneiras de abordar essas transições corretamente. Por fim, na seção 4.1.3 são identificadas as correlações dos parâmetros de ordem, permitindo a identificação da fase hexática nesse sistema.

Na seção 4.2 é apresentada uma exploração mais geral do diagrama de fases do modelo, permitindo a identificação também de transições isoestruturais — a medida que varia a densidade para uma temperatura fixa menor que a temperatura de fusão — presentes entre as diferentes fases sólidas, que corroboram com alguns resultados encontrados em trabalhos recentes de exploração teórica [52] e de simulações [4] do modelo.

Depois de explorado o diagrama de fases de maneira mais geral, focaremos de uma maneira mais minuciosa (para sistemas de tamanho acima de  $8000 = 8k$  partículas) em aspectos das transições de fase que ocorrem na fusão, dessa vez apenas para algumas densidades específicas — nas quais se formam o cristal de partículas únicas ( $\rho = 0.5$ ) e cristal de aglomerados com número de ocupação 2 (em  $\rho = 1.1$ ) — a fim de buscar um entendimento a respeito da natureza e do tipo dessas transições.

### 4.1 FUSÃO NO CENÁRIO KTHNY

Nessa primeira seção definiremos as medidas utilizadas para caracterização da fase hexática, onde verificamos as transições previstas pelo cenário KTHNY e já identificadas anteriormente em trabalhos de Prestipino et al. [4, 54, 55] para simulações de Monte Carlo no ensemble NPT para os modelos GEM com  $\alpha = 2$  e  $\alpha = 4$ . Em um primeiro momento,

exploraremos o caso de partículas únicas, a fim de entender como é feita a medida dos parâmetros de ordem e suas correlações, além da identificação da fase hexática por meio desses. Posteriormente, estenderemos essas medidas também para o caso dos *clusters*, através da identificação desses por meio do algoritmo descrito na seção 3.3.

#### 4.1.1 Energia e Calor específico

Uma primeira medida que pode ser realizada de maneira simples em nosso sistema, é a curva calórica — da energia como função da temperatura. Como sabemos, nas temperaturas próximas das transições de fase, essa quantidade geralmente apresenta algum tipo de anomalia detectável. Em transições contínuas ou de primeira ordem, tipicamente o calor específico apresenta uma divergência ou então algum outro tipo de assinatura em  $T_c$ . Entretanto, para as transições do tipo KT, se espera o aparecimento apenas de um máximo no calor específico, uma vez que esse possui uma singularidade essencial indetectável na temperatura crítica, seguido de um máximo após essa singularidade, como discutido na referência [21, p.22]. Dessa forma, de acordo com a teoria KT, não existe um comportamento universal para a altura, forma ou posição desse máximo.

Em termos práticos, a forma como estamos simulando o sistema — através da integração numérica da equação de Langevin — nos permite manter a temperatura como um parâmetro fixo da simulação, bastando que façamos a medida da energia média do sistema em cada temperatura. Calculamos a energia interna por partícula em uma amostra de acordo com:

$$e = \frac{E}{N} = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j} U_{cut}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|), \quad (4.1)$$

com  $U_{cut}$  definido pela equação (3.11) para o potencial GEM-3. Também efetuamos médias dessa medida sobre diferentes configurações equivalentes geradas pelo algoritmo de *parallel tempering*. O calor específico, pode então ser calculado a partir de uma amostragem da variância das medidas de energia sobre as diferentes configurações<sup>1</sup>:

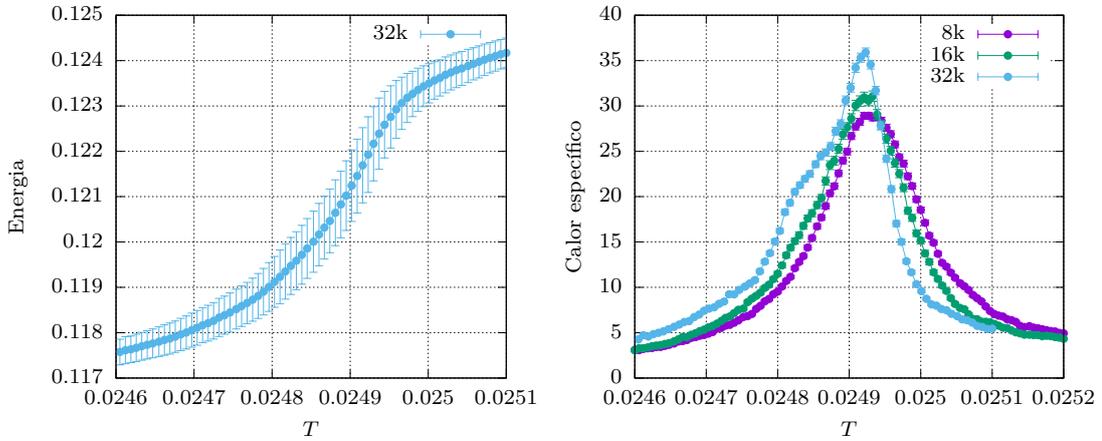
$$c_v = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{N}{T^2} (\langle e^2 \rangle - \langle e \rangle^2). \quad (4.2)$$

Com isso, obtemos o gráfico da Fig. 8. Nota-se a presença de um pico no calor específico que cresce com o tamanho do sistema. Além desse pico, também percebemos, com o aumento do tamanho das amostras, o aparecimento de um segundo pico, ou corcova, que pode assinalar a segunda transição esperada no cenário KTHNY.

---

<sup>1</sup>Em nosso caso, ao invés de uma média simples sobre o arquivo, decidimos utilizar o método de Jackknife, pois esse consiste em um método de reamostragem que permite além da obtenção de correções para os erros associados à energia, a obtenção também de erros nas medidas de calor específico.

Figura 8 – Curva da energia e calor específico medidos para  $\rho = 0.5$  (Transição Fase cristal de partícula única - Fase fluida).



#### 4.1.2 Parâmetros de ordem

Como não é possível determinar corretamente as temperaturas nas quais ocorrem as transições de fase somente a partir da curva do calórico [46], podemos definir parâmetros de ordem a fim de caracterizar cada uma das transições previstas pela teoria KTHNY. Para isso, precisamos inicialmente entender quais são as simetrias presentes no sistema que são quebradas devido a dissociação dos defeitos topológicos da rede.

Como brevemente explicado no Cap. 2, nenhuma quebra de simetria genuína é esperada para esse tipo de sistema, entretanto, quebras locais de simetria podem ser encontradas. Nesse caso, as definições de nossos parâmetros de ordem devem ser tomadas como médias espaciais em relação aos parâmetros locais, definidos para cada partícula ou, em nosso caso particular, para cada centro de um *cluster*, que é tomado e definido a partir da média das posições das partículas que pertencem a um mesmo *cluster*.

De acordo com a teoria KTHNY, duas transições em sequência devem ocorrer para sólidos cristalinos em duas dimensões, uma delas é uma transição associada à ordem posicional do cristal e a outra associada à orientação das ligações da rede.

##### 4.1.2.1 Posicional

Para o parâmetro de ordem posicional, podemos associar a componente local de Fourier da densidade com a quebra da simetria translacional, presente no sólido. Ou seja, o parâmetro de ordem local pode ser definido a partir da quantidade:

$$\rho_{\vec{k}_0}(\vec{r}_j) = e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_j}, \quad (4.3)$$

em que  $\vec{k}_0$  é o vetor característico da rede recíproca.

Como veremos em maior detalhe na próxima subseção, essa quantidade também será usada para definir o fator de Debye-Waller, uma correlação historicamente importante nos estudos de redes cristalinas, que se relaciona — através de uma transformada de

Fourier — ao fator de estrutura, definido a seguir na Seção 4.2.1. Em termos práticos, é necessário que façamos medidas do fator de estrutura, a fim de determinar o vetor  $\vec{k}_0$  e utilizá-lo no cálculo do parâmetro de ordem posicional<sup>2</sup>.

#### 4.1.2.2 Orientacional

No caso do parâmetro de ordem orientacional da rede, devemos calculá-lo a partir da definição dos ângulos de ligação da rede (*bond-angle*). Essas ligações podem ser entendidas como segmentos de reta que conectam partículas ou *clusters* vizinhos. Em nosso caso, encontramos as ligações da rede através de um procedimento conhecido como triangulação de Delaunay, que permite maximizar o menor ângulo de cada um dos triângulos e escolher dessa forma os vizinhos mais prováveis de um dado ponto da rede.

Dessa forma, primeiro determinamos quais são as ligações da rede através do procedimento de triangulação e a seguir calculamos a seguinte quantidade:

$$\psi_6(\vec{r}_j) = \frac{1}{NN(j)} \sum_{k=NN(j)} e^{6i\theta_{jk}}, \quad (4.4)$$

em que  $\theta_{jk}$  é o ângulo que uma das ligações da rede (definida pelos pontos  $j$  e um de seus vizinhos  $k$ ) faz com uma linha horizontal,  $NN(j)$  representa os vizinhos definidos pela rede de um ponto  $j$ . Essa quantidade é escolhida de forma que para uma rede hexagonal perfeita seu valor corresponda exatamente à unidade.

Na Fig. 9 representamos o valor do parâmetro de ordem orientacional local para diversas combinações de ângulos de ligação. Nota-se como essas combinações afetam o seu valor, sendo nulo apenas nas disclinações — na rede hexagonal isso ocorre nos sítios que possuem 5 ou 7 vizinhos.

#### 4.1.2.3 Médias

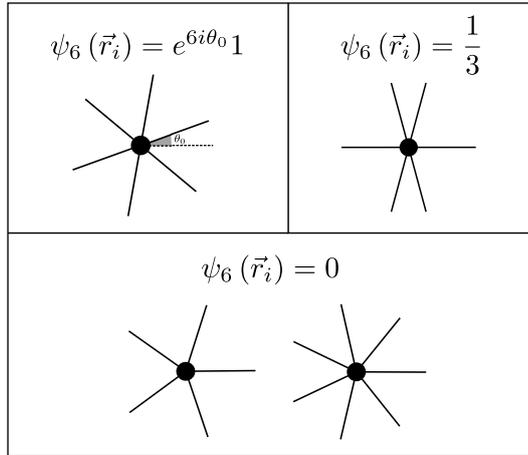
Podemos, a partir dessas definições, calcular os parâmetros de ordem médios através de uma média sobre a rede como um todo, encontrando assim um número entre zero e um que indicará a ordem presente na configuração:

$$\Psi_T = \frac{1}{N_c} \left| \sum_j^{N_c} e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_j} \right|, \quad (4.5)$$

$$\Psi_6 = \frac{1}{N_c} \left| \sum_j^{N_c} \frac{1}{NN(j)} \sum_l^{NN(j)} e^{6i\theta_{jl}} \right|. \quad (4.6)$$

<sup>2</sup>Nos trabalhos de Bernard e Krauth[34, 56], é mostrado que existe uma diferença grande para sistemas de tamanho finito entre tomar o valor de  $\vec{k}_0$  diretamente da estimativa analítica mostrada na seção 3.3.1 e tomar o vetor a partir do pico do fator de estrutura, sendo o segundo mais confiável, uma vez que esse considera a contribuição dos defeitos que ocorrem na rede.

Figura 9 – Valor do parâmetro de ordem orientacional para diversas combinações dos ângulos de ligação.

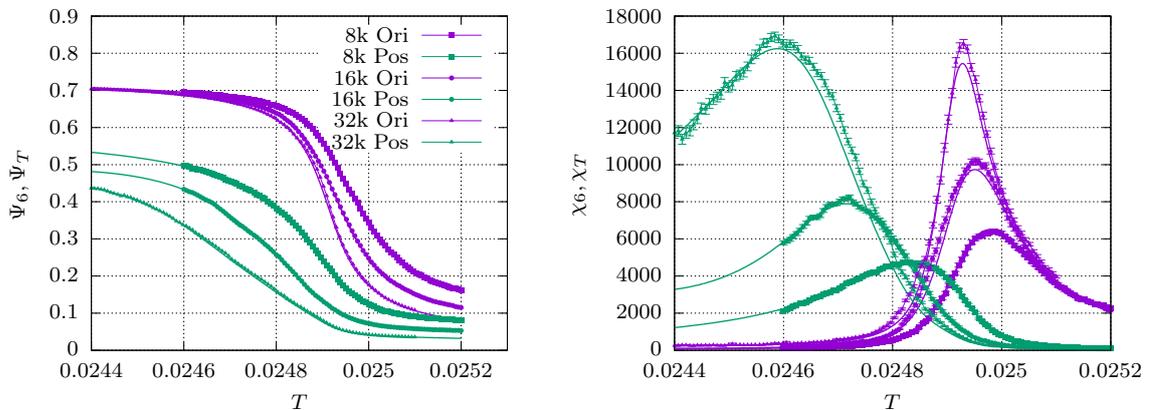


em que  $N_c$  é o número total de centros de *clusters*, que definem os sítios da rede.

Na Fig. 10, apresentamos gráficos dos parâmetros de ordem e de suas susceptibilidades, mediados na própria configuração e também em diversas amostras geradas pelo algoritmo de *parallel tempering*. As linhas contínuas nos gráficos são interpolações obtidas a partir do método dos múltiplos histogramas<sup>3</sup>.

As susceptibilidades foram calculadas a partir de:

$$\chi = \frac{\partial \Psi}{\partial T} = \frac{N}{T} (\langle \Psi^2 \rangle - \langle \Psi \rangle^2). \quad (4.7)$$

 Figura 10 – Parâmetros de ordem posicional (em verde) e orientacional (em roxo) e suas susceptibilidades calculados em  $\rho = 0.5$  e para tamanhos acima de 8000 partículas. A legenda do gráfico dos parâmetros de ordem (à esquerda) também é válida para o gráfico das susceptibilidades (direita)


O pico das susceptibilidades pode ser usado como um indicador da pseudo temperatura crítica, que no limite termodinâmico deve convergir para a verdadeira temperatura na qual ocorrem as transições de fase. Notamos que a transição translacional ocorre para

<sup>3</sup>Esse método permite extrapolar e interpolar as medidas realizadas a partir de simulações. O método pode ser consultado em livros de simulação [57, p.219] ou na tese de doutorado de Diaz [58, p.67]

um valor de temperatura inferior ao da transição orientacional, assim como previsto pelo cenário KTHNY. Dessa forma, a região entre os dois picos define a chamada fase hexática, possuindo ordem orientacional de quase-longo alcance e translacional de curto alcance [21], como veremos na subseção seguinte com as correlações relacionadas a cada um desses parâmetros de ordem.

### 4.1.3 Funções de correlação e fase hexática

Para confirmarmos a existência de uma fase hexática, podemos olhar também para o comportamento das funções de correlação do sistema em função da distância; é esse comportamento que nos indicará qual o alcance da ordem do sistema e, portanto, em qual fase ele se apresenta. De acordo com a teoria KTHNY, esse comportamento pode ser tipicamente de três tipos para a ordem orientacional, separando as fases cristalina, hexática e líquida, conforme discutimos no capítulo 2.

Essas correlações podem ser medidas a partir do valor dos parâmetros de ordem locais definidos na subseção anterior, fazendo uma média radial sobre todos os pares de partículas/centros de *cluster*. Dessa forma, as correlações do parâmetro de ordem translacional e orientacional, respectivamente, podem ser escritas como:

$$C_T(\vec{r}) \equiv \left\langle \rho_{\vec{k}_0}(\vec{r}) \rho_{\vec{k}_0}^*(\vec{0}) \right\rangle = \left\langle \sum_{i \neq j} \rho_{\vec{k}_0}(\vec{r}_i) \rho_{\vec{k}_0}^*(\vec{r}_j) \right\rangle, \quad (4.8)$$

$$C_6(\vec{r}) \equiv \left\langle \psi_6(\vec{r}) \psi_6^*(\vec{0}) \right\rangle = \left\langle \sum_{i \neq j} \psi_6(\vec{r}_i) \psi_6^*(\vec{r}_j) \right\rangle. \quad (4.9)$$

As últimas equações sendo as definições algorítmicas das correlações, em que a média é tomada sobre diferentes configurações. Essa correlação translacional  $C_T(\vec{r})$ , é denominada fator de Debye-Waller, e pode ser medida experimentalmente, através de uma transformada de Fourier do padrão obtido por um espalhamento (ou fator de estrutura).

Como comentamos anteriormente, o comportamento das funções de correlação podem ser de três tipos: de curto alcance, com as correlações ( $C(r)$ ) tendendo a zero de maneira exponencial com  $r$ ; de longo alcance, em que  $C(r)$  deve cair a um valor constante diferente de zero para  $r$  grande; e um terceiro tipo, denominado quase-longo alcance, em que a correlação decresce como uma função algébrica a zero [21].

Como sabemos, em duas dimensões a ordem translacional não pode ser de longo alcance para qualquer temperatura finita, sobrando apenas a ordem de quase-longo alcance para temperaturas baixas. Abaixo construímos uma tabela identificando para cada tipo de ordem o comportamento esperado para a função de correlação, quando em uma fase específica.

Além disso, a teoria KTHNY, faz uma estimativa acerca do valor dos expoentes  $\eta_6$  e  $\eta_{\vec{k}_0}$  nas transições sólido-hexática e hexática-líquido, respectivamente. Apesar desses

Tabela 2 – Dependências das correlações encontradas em sistemas bidimensionais.

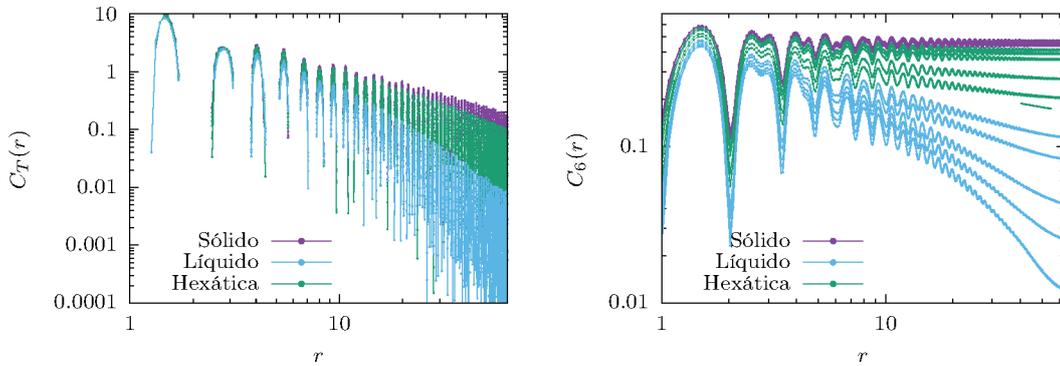
Tipo de ordem	Sólido	Hexática	Líquido
$C_T(\vec{r})$ (Translacional)	$r^{-\eta_{\vec{k}_0}(T)}$	$e^{-r/\xi_+(T)}$	$e^{-r/\xi_+(T)}$
$C_6(\vec{r})$ (Orientacional)	$cte$	$r^{-\eta_6(T)}$	$e^{-r/\xi_6(T)}$

expoentes não apresentarem um comportamento universal, por conta de uma dependência linear com a temperatura, o valor de  $\eta_6$  próximo a  $T_c$  se aproxima a  $1/4$  para qualquer sistema, enquanto o valor de  $\eta_{\vec{k}_0}$  é também limitado pelo valor de  $1/3$  [21].

Na Fig. 11, identificamos os comportamentos das correlações translacional e orientacional. Na correlação translacional apenas os gráficos em roxo deveriam cair algebricamente a zero, uma vez que se apresentam no estado sólido, que possui ordem de quase-longo alcance. E apesar de verificamos esse comportamento para a fase sólida, a fase hexática parece indicar o mesmo, nesse caso, acreditamos que essa similaridade possa ocorrer em decorrência de algum efeito de tamanho finito relacionado a medida dessa ordem. De qualquer maneira, é difícil identificar as diferenças não tão claras entre um comportamento algébrico e um comportamento exponencial mais lento.

Porém, na correlação orientacional, os gráficos em roxo apresentam um comportamento  $C_6(\vec{r}) \sim cte.$ , se tratando de uma ordem de longo alcance. As curvas em azul, por sua vez, apresentam um decaimento a zero mais rápido do que lei de potência, tanto para a correlação translacional quanto para a orientacional. Verificamos que esse comportamento é do tipo exponencial, caracterizando o estado líquido dessas fases. Já as curvas em verde, apresentam um comportamento claramente do tipo lei de potência para a correlação orientacional, como pode ser visto no decaimento linear dos seus máximos na escala log-log, indicando nesses casos, que o sistema se apresenta na fase hexática.

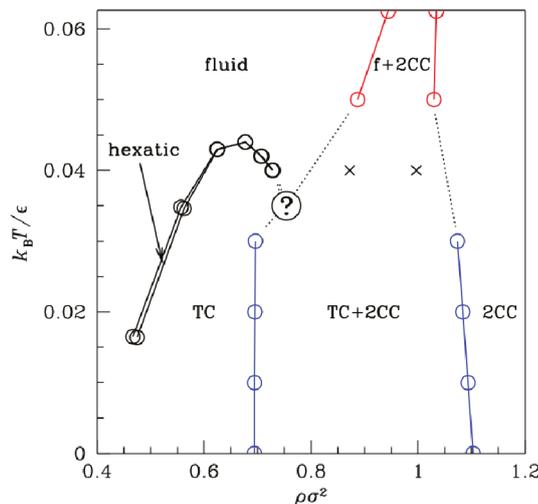
Figura 11 – Funções de correlação translacional (esquerda) e orientacional (direita) para  $\rho = 0.5$  e  $8k$  partículas. Os diferentes gráficos representam médias sobre diversas configurações para diferentes temperaturas. A seção de reta (em verde) mostrada no gráfico da correlação orientacional corresponde ao valor teórico de  $\eta = 1/4$  na transição da fase hexática para o líquido. As temperaturas ficam entre: 0.02465 – 0.02477 na fase sólida; 0.02483 – 0.02495 na fase hexática; e 0.02499 – 0.02520 na fase líquida.



## 4.2 EXPLORAÇÃO GERAL DO DIAGRAMA DE FASES

Um diagrama de fases para o modelo GEM-4 foi explorado anteriormente por Prestipino *et al.* [4], entretanto, a região explorada e os efeitos relatados, por meio de uma abordagem DFT e de uma simulação de Monte Carlo, se limitam apenas à região separando a fase de cristal triangular (ou cristal de partícula única) da fase de cristal de *clusters*. Além disso, o diagrama de fases é explorado de maneira bastante sucinta, como pode se ver na Fig. 12.

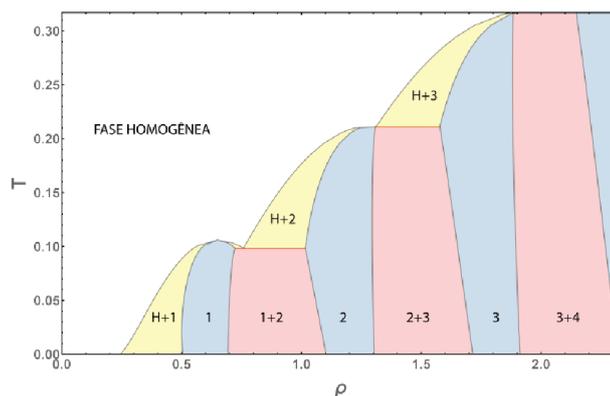
Figura 12 – Diagrama de fases para o modelo GEM-4. Fases sólidas de cristal triangular ou de partículas únicas indicadas pela sigla TC, fase de cristal de *cluster* 2 indicada pela sigla 2CC e coexistências entre as duas fases cristalinas TC+2CC. Importante notar a representação da fase hexática apenas entre as fases TC e líquida (*fluid*). Fonte: Prestipino *et al.* [4].



Além disso, uma outra exploração do diagrama de fases, mais completa, foi realizada

por de Mello [52]. Essa, baseada em uma abordagem DFT diferente da primeira, trabalha com um *ansatz* para cada um dos cristais de *clusters* com número de ocupação diferente, mostrando as regiões que foram deixadas de lado na primeira exploração do diagrama. O diagrama de fases para o GEM-4 realizado por ele é indicado na Fig. 13.

Figura 13 – Diagrama de fases para o GEM-4. Fases cristalinas representadas pelo número de ocupação dos sítios da rede (“1” corresponde a TC, “2” a 2CC e assim por diante) e fase homogênea corresponde a fase líquida. Fonte: de Mello, M. [52].



Nossa principal ideia aqui é, primeiramente, realizar uma exploração geral do diagrama de fases para o modelo GEM-3, comparando qualitativamente os efeitos e transições presentes em nossa simulação com os resultados obtidos nesses dois trabalhos. Na sequência, exploraremos uma região intermediária do diagrama que apresenta um comportamento qualitativamente diferente dos diagramas analíticos, que é a separação das fases de cristal de *cluster* com número de ocupação 2 (2CC) com a fase de cristal de *cluster* com número de ocupação 3 (3CC), mostrando os efeitos presentes nessa região e que podem contribuir para o melhor entendimento da transição de fase para o fluido.

#### 4.2.1 Formação de paredes de domínio nas transições entre sólidos

Além dos resultados já mostrados para o cristal triangular na seção anterior, exploraremos nessa seção alguns resultados relacionados a separação de fases das misturas binárias entre as diferentes fases cristalinas presentes no sistema: fases de cristal triangular (TC) e de cristal de *cluster* (2CC, 3CC, ...). Focaremos nas regiões de coexistência representadas nos diagramas da Fig. 12 ou 13, em que ocorrem misturas entre mais de uma componente de *clusters* com número de ocupação diferente.

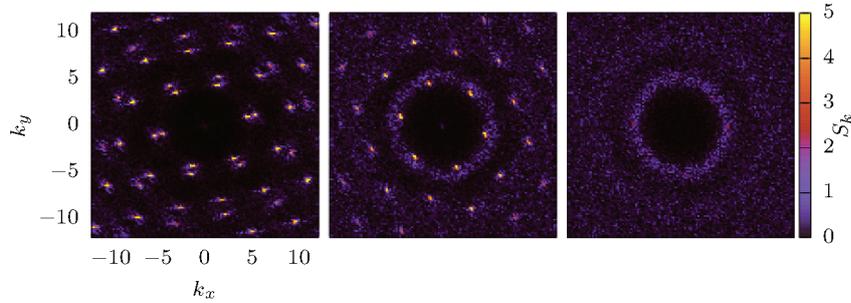
Inicialmente, realizamos as simulações com o algoritmo de dinâmica molecular, para uma densidade em que há uma separação do cristal triangular com o cristal de *cluster* com número de ocupação 2 (2CC). Nessa região, percebemos uma separação de fases em domínios do cristal com um parâmetro de rede diferente para cada domínio, como pode-se

ver na Fig. 14 que mostra o fator de estrutura, definido por:

$$S(\vec{k}) = \sum_{i,j}^N e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_j)}. \quad (4.10)$$

O fator de estrutura é uma quantidade útil para essa nossa análise das diferentes estruturas cristalinas presentes no sistema, pois a partir dele é possível visualizarmos, no espaço dos momentos, os picos bem definidos radial e orientacionalmente. A existência desses picos definem a estrutura específica do cristal — nesse caso, de uma rede hexagonal. No caso em que se apresentam aros, o sistema perdeu a ordem orientacional e está portanto no estado líquido.

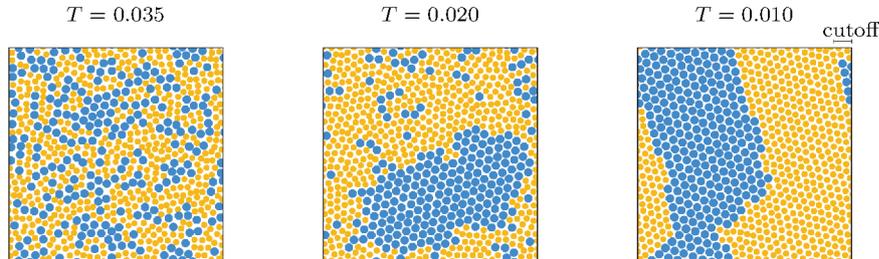
Figura 14 – Fator de estrutura para  $\rho = 0.80$  em três valores de temperatura: 0.010, 0.020 e 0.035, da esquerda para a direita



Como pode-se ver pela sequência dos três gráficos, temos dois domínios de cristais que apresentam simetria hexagonal, porém diferem pelo valor do parâmetro de rede. No segundo gráfico, nota-se que um dos domínios do cristal passou para o estado líquido, representado pelo aro em lugar dos picos típicos apresentados na fase cristalina. Isso ocorre, porque enquanto o cristal triangular (que possui um  $|k_0|$  maior) passa para o estado líquido, continuamos vendo um cristal de *cluster*, fenômeno similar ao que ocorre no diagrama de fases da Fig. 13, na região indicada por H+2, que corresponde a uma coexistência entre a fase líquida e a fase de cristal de *cluster* 2. No último gráfico, vemos apenas um líquido homogêneo; nesse estágio o cristal formado por *clusters* mudou de fase para um estado líquido. Pode-se ver na Fig. 15 as três configurações do sistema representadas no espaço real.

Porém, diferentemente da região de coexistência encontrada para as fases do cristal triangular com o cristal de *clusters*, quando olhamos para a coexistência entre os diferentes cristais de *cluster* não verificamos a mesma fenomenologia para todas as temperaturas. Notamos, através da simulação padrão (usando somente dinâmica molecular), que não existe nesse caso uma separação dos dois parâmetros de rede, indicando que o sistema está numa fase cristalina com parâmetro de rede único formado por uma mistura dos dois tipos de *cluster*, e como nota-se pelas configurações do sistema apresentadas nos

Figura 15 – Configurações  $\rho = 0.80$  para três temperaturas em que ocorrem misturas diferentes das fases (F, F+2CC, TC+2CC, nessa ordem). Os círculos amarelos representam as partículas únicas, e os círculos azuis representam o centro de um *cluster* com número de ocupação dois. O centro de um *cluster* é tomado como uma média ou centroide das posições das partículas que o compõe.



três primeiros gráficos da Fig. 16, sem separar os domínios dos cristais com número de ocupação diferente.

Entretanto, como sabemos de acordo com de Mello [52], o estado fundamental do sistema deve separar as fases de cristal de *cluster* com número de ocupação diferente, por conta da minimização de energia livre, se tratando de um problema de otimização da simulação em encontrar estados que separam fases a baixas temperaturas.

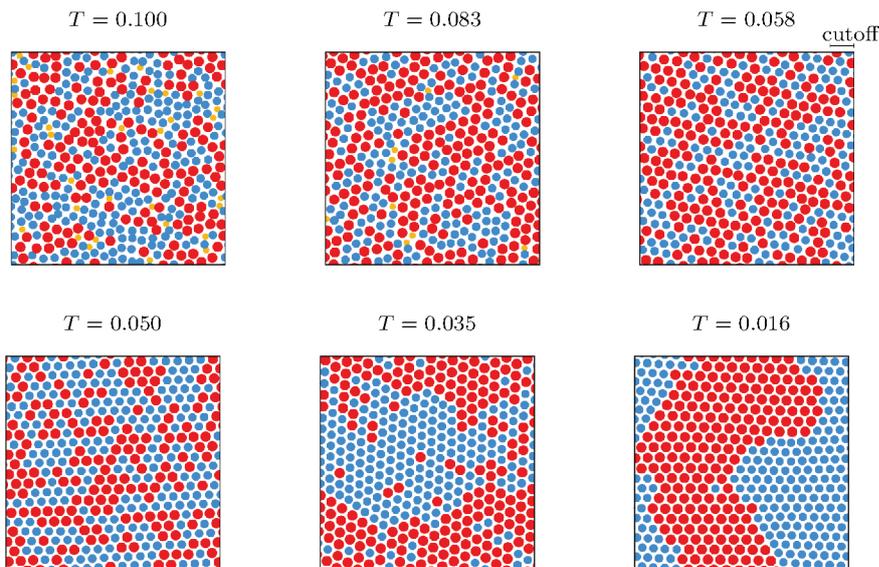
Notamos que a energia associada aos estados formados pelo cristal com parâmetro de rede único, encontrado pela simulação, são muito próximas à energia do sistema a temperatura zero encontrada em de Mello [52], logo, concluímos que esse estado, deve ser metaestável àquele encontrado em temperatura zero, e por conta disso, a dinâmica do sistema nessas regiões fica lenta, não conseguindo em tempo suficiente explorar os estados com menor energia.

Dessa maneira, veremos a seguir que com um algoritmo desenhado especificamente para esse problema, em que é permitido que as partículas sejam transferidas entre os diferentes poços de potencial formados pelos *clusters*, o sistema é capaz de explorar estados suficientes a ponto de conseguir equilibrar os estados de mínima energia.

Aplicando o algoritmo de Monte Carlo introduzido na seção 3.4 juntamente com a termalização pelo algoritmo de *parallel tempering*, em uma região do diagrama em que há coexistência entre *cluster* com número de ocupação dois e três, encontramos algo como a última sequência das imagens na Fig. 16.

Portanto, o algoritmo que desenvolvemos na tentativa de equilibrar o sistema a temperaturas baixas de fato consegue encontrar a separação de fases existente à temperatura nula, porém, notamos que essa separação de fases se dá para temperaturas bem baixas e não imediatamente abaixo de  $T_c$ . Formando em uma região intermediária do diagrama, antes de ocorrer a fusão, um cristal de *cluster* com parâmetro de rede único para a mistura das duas componentes.

Figura 16 – Os três gráficos de cima são referentes à simulação por dinâmica molecular, enquanto os três abaixo são feitos a partir do algoritmo de Monte Carlo juntamente com o *parallel tempering*. Nota-se que tanto a temperatura final da dinâmica molecular ( $T = 0.058$ ) quanto a inicial do algoritmo de Monte Carlo ( $T = 0.050$ ) possuem semelhanças, sem a presença das paredes de domínio. Isto indica o equilíbrio dessas configurações em um cristal com parâmetro de rede único e mistura dos *cluster* com diferente ocupação. Os círculos em vermelho representam centros de *clusters* com número de ocupação três, enquanto os em azul representam *clusters* com ocupação dois. Todas as configurações foram feitas em  $\rho = 1.40$  e a temperatura de fusão é aproximadamente  $T_c \sim 0.085$ .



#### 4.2.1.1 Defeitos topológicos e paredes de domínio

Outro aspecto relacionado com a separação de fases existente entre as diferentes estruturas cristalinas a temperaturas baixas, são os defeitos presentes nas bordas das paredes de domínio. Sabe-se, da teoria da fusão em duas dimensões, que esses representam o principal mecanismo responsável pela transição da fusão, acarretando em um determinado custo energético para o sistema. Nessas regiões de coexistência nota-se que os defeitos possuem um papel importante, e se formam de maneira a tornar possível a existência das duas estruturas cristalinas simultaneamente.

Esse efeito é muito similar ao que ocorre em transições de fase comensurável-incomensurável, em sistemas de partículas interagentes na presença de um substrato periódico [59][21, pg. 62]. Nesse tipo de sistema, em baixas temperaturas, as partículas interagentes se arranjam de maneira a respeitar o substrato, apesar do surgimento de defeitos na sua estrutura cristalina. Porém, com o aumento da temperatura, o efeito do substrato passa a ser ignorado, formando uma rede sem defeitos e dependente do potencial de interação entre as partículas.

Na Fig. 17, apresentamos um gráfico das mesmas configurações da Fig. 15, porém com a cor representando o número de coordenação (ou número de primeiros vizinhos)

de cada centro de um *cluster*, encontrada a partir de uma triangulação de Delaunay. Os defeitos podem ser identificados a partir do número de coordenação da rede: uma dupla de centroides com coordenação 5-7 representa uma dislocação, e nesse caso notamos como a separação de fases pode deixar que esses defeitos fiquem estáveis mesmo a temperatura nula.

Figura 17 – Defeitos topológicos na fusão da coexistência entre cristal triangular e cristal de *cluster* com número de ocupação 2, para  $\rho = 0.80$ . As cores indicam o número de vizinhos de cada partícula conforme encontrado pela triangulação de Delaunay: cor verde indica partícula com 6 vizinhos, roxo indica partícula com 7 vizinhos e laranja com 5. As miniaturas são as mesmas representações que na Fig 15, apenas para comparação.

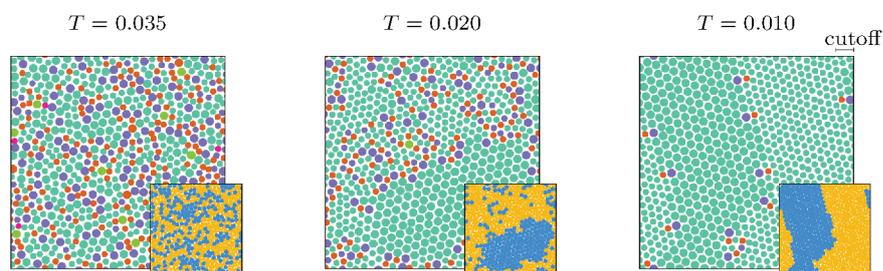
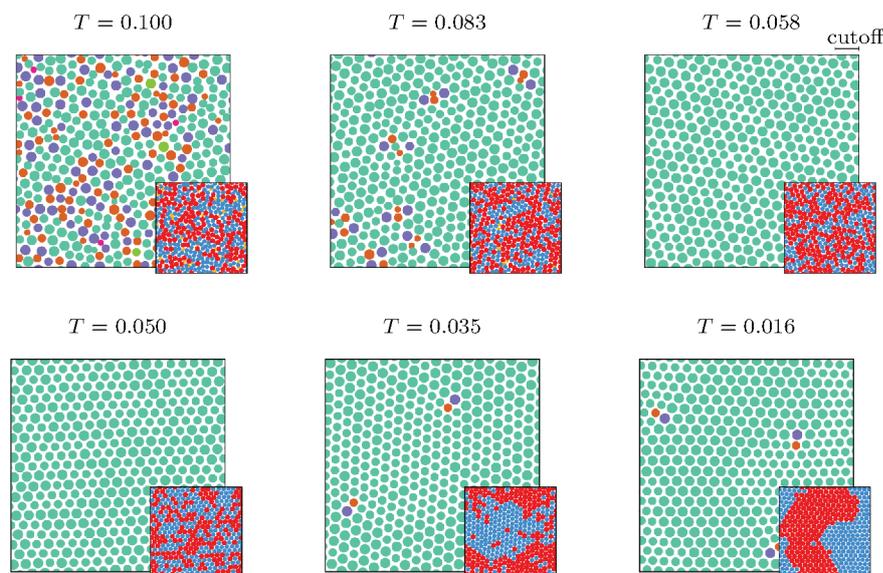


Figura 18 – Defeitos topológicos na fusão da coexistência entre cristal de *cluster* de número de ocupação 2 e cristal de *cluster* com número de ocupação 3, para  $\rho = 1.40$ . Todas as configurações abaixo foram simuladas usando o mesmo raio de corte, indicado no canto superior direito.



Além disso, no caso da separação entre cristais de *clusters* com número de ocupação diferente, na Fig. 18, os defeitos topológicos ocorrem nas bordas que separam as fases, porém esses defeitos somem na região intermediária, que apresenta mistura entre as componentes. Dessa forma, identificamos a formação de um cristal de *cluster* homogêneo e sem defeitos

no número de coordenação. A uma temperatura mais alta, os defeitos voltam a aparecer, depois de o sistema ter passado pela transição da fusão. Esse movimento de formação dos defeitos em baixas temperaturas, sugere um motivo para a dificuldade de equilíbrio na região a baixas temperaturas, pois cada defeito possui um custo energético, que compete com a energia associada ao afastamento dos *clusters* que compõem a rede, produzindo energias próximas e acarretando na dificuldade em equilibrar essas configurações, e logo a necessidade do algoritmo de Monte Carlo.

#### 4.2.2 Diagrama de fases

Na sequência apresentamos a exploração inicial feita para o diagrama de fases do modelo. Nota-se de uma maneira geral que os resultados obtidos por meio da simulação concordam, em grande parte com a fenomenologia explicada pelos trabalhos existentes na literatura [4, 52], em que a transição da fase TC para 2CC é uma transição de primeira ordem entre dois sólidos, identificável a partir da separação de fases visualizada na região de  $\rho$  entre 0.75 – 0.90. No entanto, notamos diferenças qualitativas entre a transição do sólido em 2CC para 3CC, em que parece haver dois regimes, o primeiro separando fases em temperaturas mais baixas e representando o estado fundamental do sistema, e um outro regime em que o sistema passa da fase 2CC para a 3CC sem a separação de fases e sem formação da parede de domínio<sup>4</sup>.

Nota-se na Fig. 19, a presença dos domos definindo a temperatura de transição das diferentes fases sólidas para a fase fluida. É possível verificar que os domos ficam cada vez mais similares a um comportamento linear de  $T$  com  $\rho$ , conforme  $\rho$  é aumentado, comportamento esperado pela descrição da literatura [4, 52].

Vemos no diagrama quão estreita a fase hexática se apresenta nesse sistema, mesmo nas regiões em que melhor é definida, como no caso do cristal triangular ( $\rho = 0.5$ ); sua largura encontrada para o maior tamanho simulado é da ordem de  $\Delta T \sim 0.0004$ , ou aproximadamente 1.5% da  $T_c$ , como pode-se ver em maior detalhe na Fig. 10. Verificamos também que quanto maior o tamanho do sistema, a tendência é em aumentar essa região crítica do diagrama, estabilizando melhor a fase hexática.

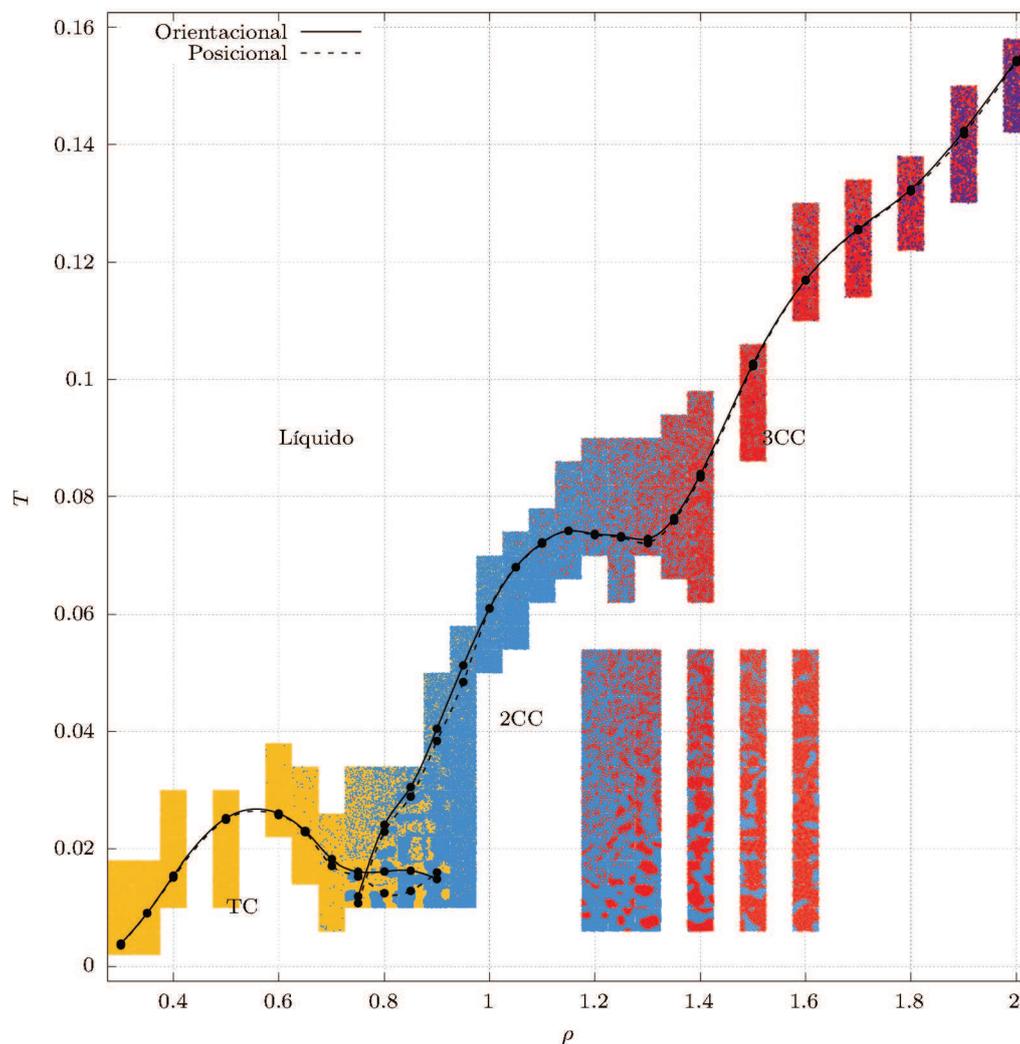
Podemos notar, entretanto, que quando o sistema aumenta em densidade e entra na região de formação dos cristais de *clusters*, os picos das susceptibilidades se tornam cada vez mais próximos, dificultando a identificação da fase hexática. Esse tipo de comportamento nos leva aos estudos realizados na próxima seção, na qual procuramos identificar qual a natureza das transições de fase relacionadas à fusão que ocorrem nesse sistema.

Para isso, faremos simulações em tamanhos de sistema maiores e apenas em pontos específicos do diagrama, escolhidos a partir dessa exploração inicial, permitindo simular o sistema em regiões mais próximas das transições e simulando o sistema somente em fases

---

<sup>4</sup>Não foi possível dizer se essa transição seria ou não de primeira ordem também.

Figura 19 – Diagrama de fases da simulação. Os quadrados coloridos ao fundo representam exemplos das configurações ao final da simulação, as linhas representam as transições de fase, nesse caso obtidas a partir da identificação visual dos picos dos parâmetros de ordem orientacional e posicional.



“puras”, de cristal triangular ou cristal de *cluster* com número de ocupação dois, de forma a evitar as regiões com coexistências de fases.

## 4.3 NATUREZA DAS TRANSIÇÕES DE FASE

Como vimos no Cap. 2, existem diferentes tipos de transições de fase que podem ocorrer em um determinado sistema, e apesar de em princípio, termos caracterizado na seção anterior o diagrama de fase com base nos picos de susceptibilidades dos parâmetros de ordem, isso não é suficiente para diferenciar o tipo — ou natureza — dessas transições, principalmente por conta dos efeitos de tamanho finito sempre presentes na simulação. Isso ocorre, porque uma vez que o tamanho simulado de sistema, controlado pelo número de partículas interagindo, por exemplo, pode ser insuficiente para determinar a diferença entre uma transição de primeira ordem fraca e uma transição contínua.

Nesta seção, abordaremos o problema de uma maneira mais precisa — utilizando mais médias — e para um número de partículas superior ao das simulações que determinaram o diagrama de fases, buscando com isso não apenas definir a temperatura crítica, mas procurando entender a verdadeira natureza dessas transições e de como esses tipos de transições se encaixam nos casos já estudados pela literatura e elencados no segundo capítulo. Como veremos, o paradigma teórico nos auxiliará no entendimento a respeito dos diferentes tipos de transição apresentados nesse sistema e também nos auxiliará na busca pelo melhor entendimento da fenomenologia do problema, determinando inclusive, regiões do diagrama em que será possível encontrarmos uma fase hexática e também regiões em que essa dará lugar a uma transição única diretamente do estado sólido para o estado líquido.

### 4.3.1 Cristal triangular

Para começar o estudo a respeito da natureza das transições de fases, tomamos primeiramente o caso mais simples, em que temos apenas um cristal triangular puro, constituído de partículas únicas, e que derrete, de acordo com o que vimos na Seção 4.1.2, através de duas transições de fase, uma relacionada ao parâmetro de ordem posicional, e a outra relacionada ao parâmetro de ordem orientacional do cristal.

Como concluímos a partir da Fig. 10 há, na densidade em que o sistema forma um cristal de partículas únicas, uma fase hexática intermediária entre o estado líquido e o estado sólido. No entanto, visualmente, não é possível perceber a diferença entre essas fases, exceto se utilizamos algum tipo de esquema de cores para nos auxiliar a ver a presença das diferentes ordens locais presentes no sistema. Nesse caso, utilizaremos inicialmente uma análise dos parâmetros de ordem locais, medidos para cada uma das partículas do sistema, e a partir disso poderemos visualizar a fase hexática com base nos dados das posições das partículas. A seguir, faremos um mapeamento dos diferentes defeitos topológicos existentes em cada uma dessas fases, e por fim buscaremos classificar a ordem, ou natureza, das duas transições.

#### 4.3.1.1 Parâmetro de ordem local

Como comentamos brevemente na seção 4.1.2, os parâmetros de ordem desse tipo de sistema, podem ser definidos de maneira local, para cada partícula ou componente do sistema, de maneira que podemos visualizar a contribuição local de cada elemento para o parâmetro de ordem total, dado pela simples média espacial dos parâmetros medidos localmente. Dessa forma, os parâmetros de ordem locais podem ser calculados a partir das equações (4.3) e (4.4), resultando nos gráficos apresentados na Fig. 20.

Como os parâmetros de ordem são definidos a partir de números complexos, é difícil visualizar suas componentes reais e imaginárias. Então, para conseguirmos ver esses parâmetros como um eixo de cores no gráfico, podemos escolher apenas uma projeção desses números complexos, uma vez que eles possuem uma fase global sobre a qual o módulo é invariável. Nesse procedimento não perdemos informação a respeito da ordem do sistema, pois como vimos, os parâmetros são dados em relação a uma fase global que pode ser eliminada pelo módulo tirado dele ao final das médias. Esse procedimento de eliminação da fase global, é equivalentemente obtido aqui por uma projeção do número complexo na direção da média do parâmetro de ordem na configuração como um todo. Dessa forma obtemos um gráfico capaz de identificar a ordem local do sistema com relação à ordem global obtida pela média.

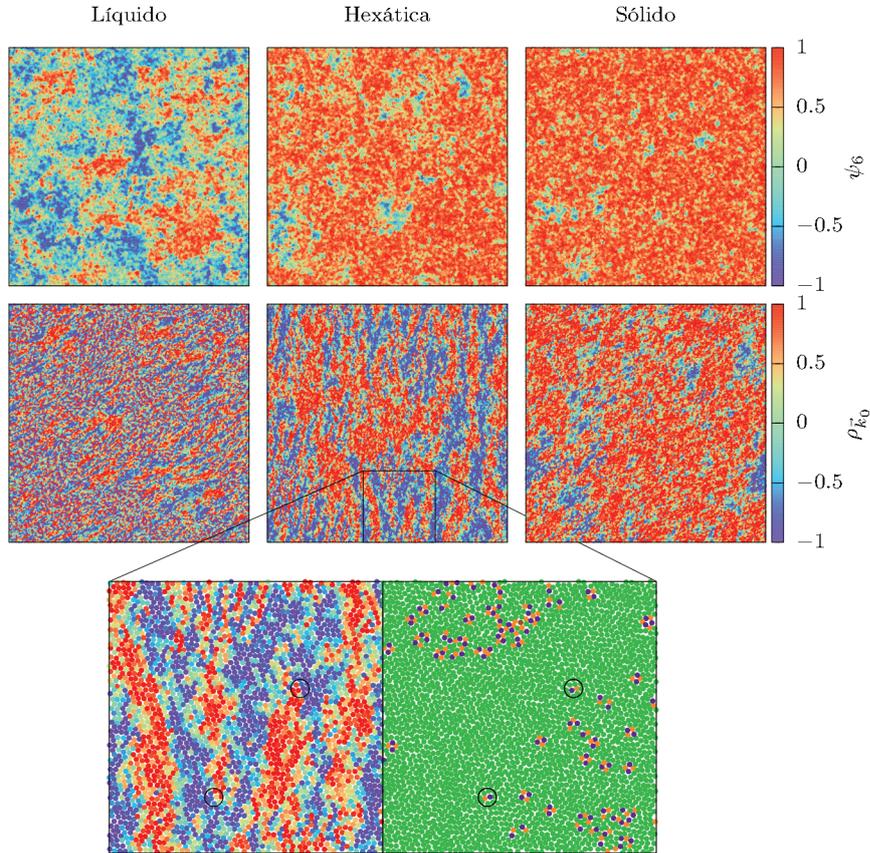
É possível visualizarmos, nos gráficos apresentados nessa figura, as três principais fases sugeridas na descrição da teoria KTHNY. A fase líquida (à esquerda), em que ambos os parâmetros de ordem somam zero para o parâmetro de ordem total, e como pode ser visto pela imagem não possuem ordenamento dos parâmetros de ordem locais. A fase sólida (à direita), em que os dois parâmetros locais ficam próximos a um em grande parte do sistema e, portanto, somam um valor diferente de zero para o parâmetro de ordem total. E a fase hexática ao centro, em que vemos o parâmetro de ordem orientacional com um ordenamento em grande parte do sistema e o parâmetro de ordem posicional possuindo um padrão de ilhas alternadas entre  $+1$  e  $-1$ , somando assim um valor nulo para a média do parâmetro de ordem posicional.

Também conseguimos identificar a partir do *inset* da Fig. 20 que, como comentado na referência [60], as faixas com valores opostos do parâmetro de ordem, terminam em dislocações livres, sendo esse um método de mais fácil visualização da fase hexática presente nesse sistema. Ainda mais quando aliada aos resultados já apresentados anteriormente nas funções de correlação da Fig. 11.

#### 4.3.1.2 Histogramas e fenomenologia das transições

Agora que sabemos como reconhecer a fase hexática a partir de seu parâmetro de ordem local, podemos procurar entender como se dão as duas transições de fases pelas quais o sistema passa do estado sólido para a fase hexática e da fase hexática para o

Figura 20 – Parâmetros de ordem locais. Orientacional (acima) e posicional (abaixo). Configurações com 32k partículas em  $\rho = 0.50$  (Cristal de partículas únicas). Escolhemos três temperaturas representativas das fases líquida ( $T = 0.0252$ ), hexática (0.024836) e sólida (0.024685) respectivamente. As cores dos defeitos são as mesmas que da Fig. 17.



estado líquido. Para fazermos essa análise, precisaremos nos basear em conhecimentos bem estabelecidos de física estatística, que definem a fenomenologia das transições de fase.

Tipicamente, pode-se diferenciar uma transição de primeira ordem a partir da existência de um fenômeno de coexistência de fases, na qual se vê por exemplo, duas fases ocorrendo simultaneamente e dividindo uma mesma região do espaço de maneira heterogênea. Além disso, o sistema deve mudar gradualmente de fase de maneira que a região do espaço com uma das fases passa a diminuir enquanto a outra aumenta, como acontece na transição presente no sistema água-gelo.

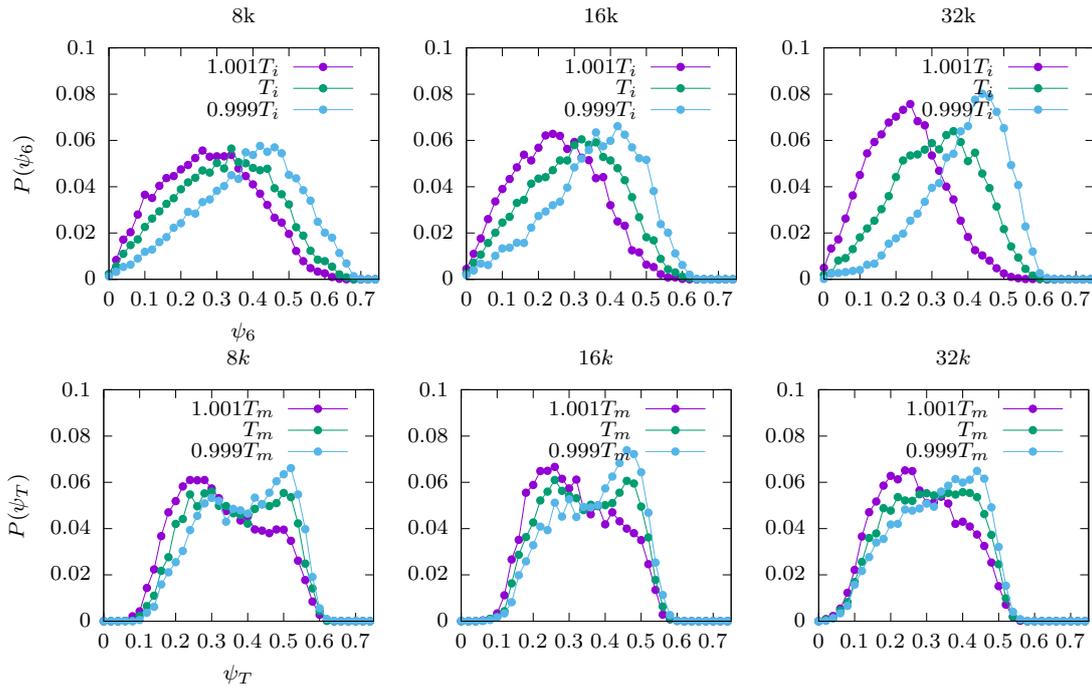
Enquanto isso, o comportamento típico de uma transição de fases contínua ocorre de forma que durante a transição, o comprimento de correlação diverge e, portanto, as flutuações do sistema acontecem em todas as distâncias, com regiões das duas fases misturadas, de maneira que essa mistura de diferentes comprimentos produz um fractal quando o sistema está exatamente na temperatura crítica. Esse último comportamento sendo o principal pressuposto das teorias que utilizam o grupo de renormalização como meio de calcular as propriedades críticas do modelo; o efeito nesse tipo de descrição é

denominado invariância de escala.

Além disso, outra característica típica nas transições classificadas como de primeira ordem, é que dada uma medida do sistema, seja ela de um parâmetro de ordem ou da energia, durante o regime de coexistência de fases poderá ser encontrada uma biestabilidade na medida, de forma que diferentes valores médios podem ser encontrados simultaneamente, cada um deles representando uma das fases da coexistência, enquanto em uma transição contínua uma fase se transforma na outra continuamente.

Analisaremos as transições de fase que identificamos nesse sistema a partir de duas abordagens, uma quantitativa, utilizando para isso um histograma do parâmetro de ordem, e a outra mais qualitativa, através de uma visualização espacial dos parâmetros de ordem locais.

Figura 21 – Histogramas dos parâmetros de ordem orientacional e posicional acerca de suas respectivas temperaturas críticas. Nesse caso,  $T_i$  e  $T_m$  representam as pseudo temperaturas críticas e assumem valores diferentes em cada gráfico, sendo obtidos em cada caso pelo máximo da susceptibilidade do parâmetro de ordem orientacional e posicional, respectivamente.



Na Fig. 21, é possível verificar os histogramas dos parâmetros de ordem para os três tamanhos de sistema simulados em  $\rho = 0.50$ , ou seja, na região da transição do cristal triangular para a fase líquida. Primeiramente, notamos que o histograma do parâmetro de ordem orientacional parece indicar apenas uma distribuição simples para todos os tamanhos, de forma que os gráficos aparentam ser gaussianas em todas as temperaturas próximas da temperatura da transição. O parâmetro de ordem posicional, apesar de parecer indicar um gráfico bimodal, esse efeito desaparece ao atingirmos tamanhos maiores de sistema, como o do gráfico à direita, mostrando que ambas as transições presentes nesse

modelo são provavelmente transições contínuas no limite termodinâmico.

Além de verificar os histogramas, uma boa propriedade para verificar o comportamento da transição pode ser o cumulante de Binder. Essa quantidade, definida por:

$$U_\psi = \frac{3}{2} \left( 1 - \frac{\langle \psi^4 \rangle}{3 \langle \psi^2 \rangle^2} \right), \quad (4.11)$$

pode ajudar a identificar a natureza da transição a partir da sua dependência com a temperatura. Tipicamente, quando o cumulante de Binder apresenta um comportamento monotônico e gráficos para diferentes tamanhos do sistema que se cruzam em um único ponto, a transição é contínua e a  $T_c$  pode ser estimada pelo ponto de cruzamento das curvas; quando o cumulante apresenta um comportamento não monotônico, e com um mínimo negativo próximo de  $T_c$  — ficando cada vez mais negativo a medida que o tamanho do sistema aumenta — então a transição é de primeira ordem; pode ainda existir um terceiro caso, onde o comportamento é monotônico porém para tamanhos grandes nota-se que o mesmo não cruza mais com as demais curvas em um único ponto. Nesse terceiro caso dizemos então que a transição é fracamente de primeira ordem.

Como pode ser visualizado na Fig. 22, o cumulante para o parâmetro de ordem orientacional apresenta uma curva de comportamento monotônico com a temperatura se cruzando em um único ponto em  $T_i \sim 0.0249$  — corroborando assim com a suposição de que a transição deve ter natureza contínua.

O cumulante para o parâmetro de ordem posicional, também diminui a partir da unidade conforme a temperatura aumenta, voltando a aumentar apenas na sequência, após ocorrer a transição orientacional. Apesar de apresentar um comportamento não-monotônico, nota-se que esse comportamento é suprimido conforme o tamanho do sistema é aumentado, no sentido contrário ao que aconteceria em uma transição de primeira ordem — que apresentaria um comportamento cada vez mais abrupto conforme o aumento do tamanho do sistema. Não conseguimos detectar nesse caso um cruzamento entre as curvas, que deve ocorrer em temperaturas mais baixas do que as simuladas, o que impossibilitou uma medida para  $T_m$ .

Na Fig. 23 apresentamos então as visualizações dos parâmetros de ordem locais para uma configuração com  $\psi_6 \sim 0.3$ , um ponto onde a coexistência entre as duas fases estaria balanceada, de acordo com o histograma da Fig. 21. Nesse gráfico, a partir do reconhecimento das fases líquida e hexática conforme vimos nos gráficos da Fig. 20, observamos o que aparenta ser uma separação entre as fases que pode ou não representar uma parede de domínio<sup>5</sup>.

Seria necessário nesse aspecto uma verificação melhor da existência de uma formação de paredes de domínio em tamanhos maiores para concluir se a transição seria fracamente

---

<sup>5</sup>É importante ressaltar que o método de *parallel tempering* que utilizamos para termalizar o sistema não é propício para visualizar separações de fases em uma possível transição de primeira ordem. Ainda assim, notamos que o procedimento continua viável quando os tamanhos não são grandes o suficiente para extinguir a probabilidade desse tipo de configuração.

Figura 22 – Cumulante de Binder dos parâmetros de ordem orientacional e posicional como função da temperatura para  $\rho = 0.50$ .

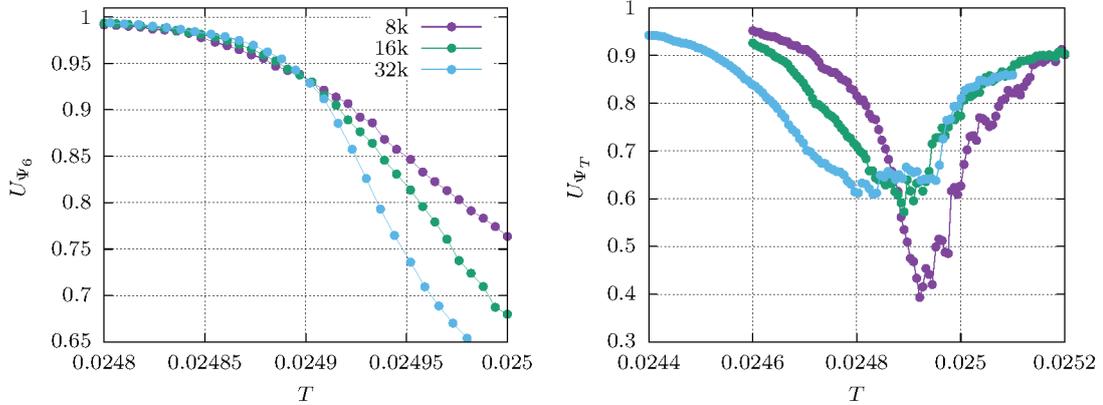
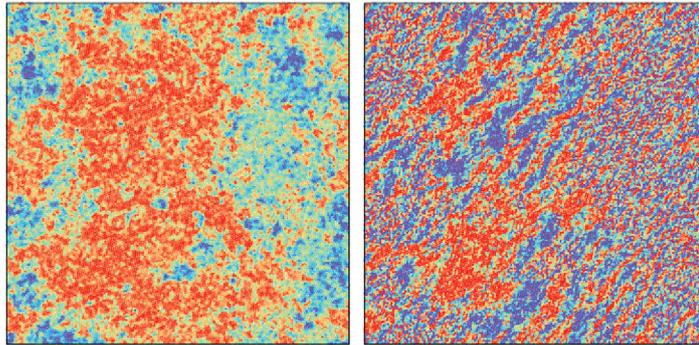


Figura 23 – Configuração com fases líquida e hexática simultaneamente, para  $\rho = 0.50$ ,  $T \sim 0.02475$  e  $N = 32k$  partículas. À esquerda parâmetro de ordem orientacional e à direita parâmetro de ordem posicional.



(por conta da medida do cumulante de Binder e dos histogramas) de primeira ordem, como indicado no cenário *disklike*, ou realmente uma transição contínua. Até o momento os resultados estatísticos, que são mais confiáveis, demonstram que a transição seria simplesmente contínua, como descrito pela teoria KTHNY.

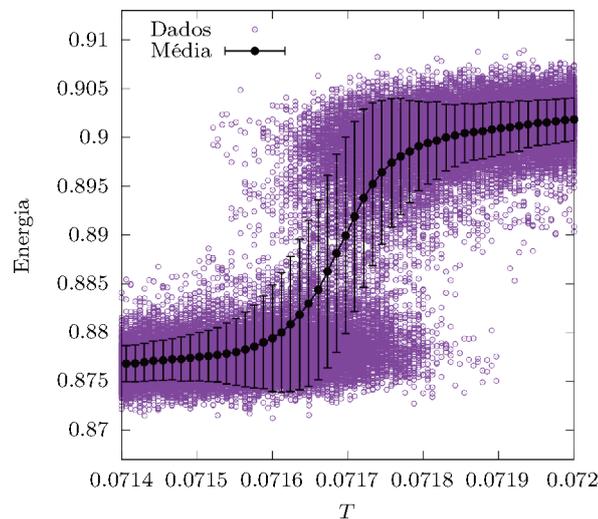
Esses resultados nos levam às seguintes conclusões sobre as transições do cristal triangular nesse sistema: os histogramas e parâmetro de Binder não indicaram, até o tamanho de  $32k$  partículas simulado, algo que concordasse com uma transição de primeira ordem como a observada no cenário *disklike*, para a transição líquido-hexática. Quanto a transição da fase hexática para a fase sólida, o limite termodinâmico parece também concordar com a transição prevista pela teoria KTHNY, com alguns efeitos que podem estar relacionados ao próprio procedimento de medida desse parâmetro de ordem, principalmente pelo fato dele depender de uma medida do vetor da rede recíproca ( $\vec{k}_0$ ) e ser sensível a pequenas mudanças nesse fator.

### 4.3.2 Cristal de *cluster*

Na transição de fase da fusão do cristal de *cluster* com duas partículas (2CC), notamos algo essencialmente diferente. Enquanto na fase de cristal triangular precisamos simular tamanhos realmente grandes a fim de entender a transição e melhorar a resolução para identificarmos a fase hexática, o que acontece para o cristal de *cluster* 2, e talvez para toda a fase de *clusters*, é que a transição ocorre apenas em um único passo, do estado sólido diretamente para o líquido, sem a existência de uma fase hexática intermediária, como veremos a seguir.

Primeiramente, medimos a energia como função da temperatura, encontrando o gráfico na Fig. 24, em que ao fundo representamos os valores de energia para cada amostra, e a frente, em preto, efetuamos a média sobre as várias configurações. Vemos nesse caso, uma clara biestabilidade nos pontos pertencentes ao estado líquido (acima) e ao estado sólido (abaixo), sendo essa uma das principais características que define uma transição de fases de primeira ordem. Além disso, notamos como as barras de erro da energia média, crescem para valores próximos da transição, um outro efeito que ocorre devido a grande variação nos valores da energia nessa região.

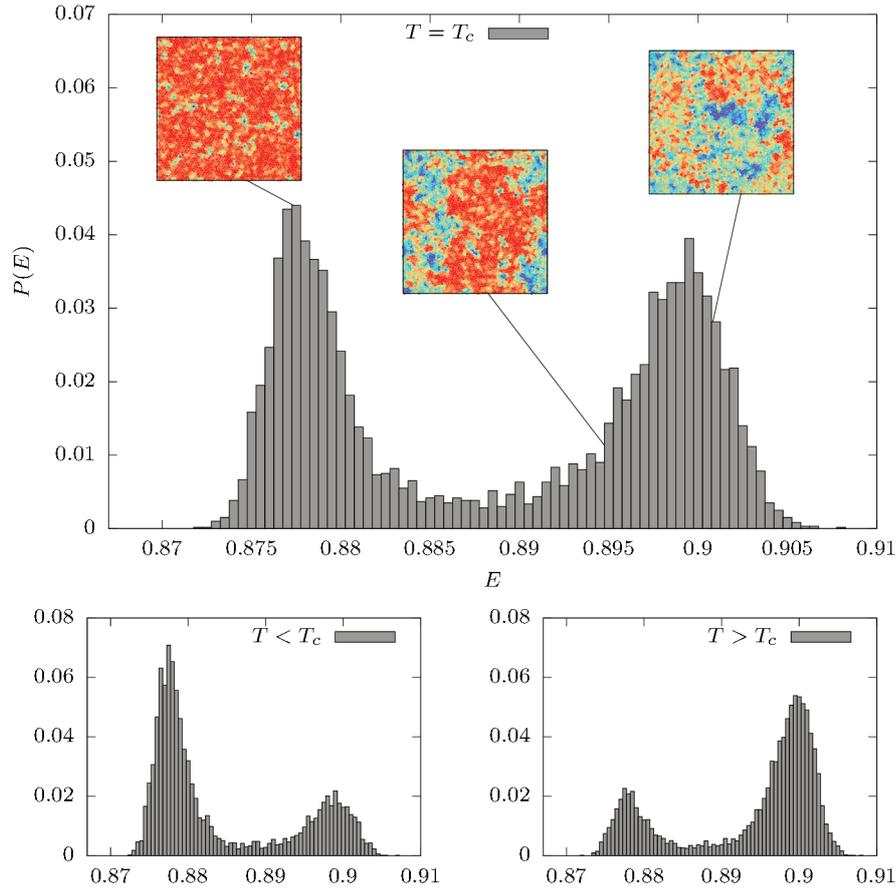
Figura 24 – Energia em função da temperatura para a fusão do cristal de *cluster* com número de ocupação igual a dois (2CC), para  $\rho = 1.1$  e  $N = 8k$  partículas.



A partir desse gráfico, produzimos os histogramas das medidas de energia em cortes transversais escolhidos em algumas temperaturas intermediárias. O gráfico da Fig. 25, mostra o histograma na temperatura em que os dois picos possuem aproximadamente mesma altura e, portanto, os dois estados (líquido e sólido) são equiprováveis, definindo essa temperatura como a temperatura de transição de fases ( $T_c$ ). Além disso, são mostradas nos *insets*, imagens de configurações com as energias em cada uma das regiões do histograma;

as imagens são representadas com medidas do parâmetro de ordem orientacional local medido com relação ao centro dos *clusters*.

Figura 25 – Histograma de energia em  $T = T_c \sim 0.07170$ ,  $\rho = 1.1$  e  $N = 8k$ , os histogramas inferiores são medidos para  $T \sim 0.07165$  (à esquerda) e  $T \sim 0.07175$  (à direita). Os insets representam a visualização do parâmetro de ordem local correspondente aos valores de energia indicados.

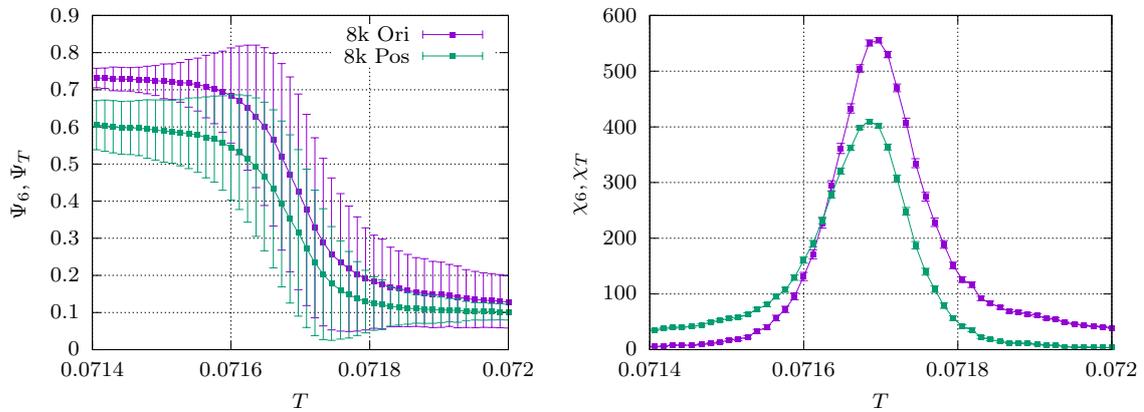


É possível ver, a partir dessa imagem, que o sistema realmente possui uma biestabilidade das fases líquida e sólida exatamente na região no centro dos dois picos representando cada uma das fases, se tratando, portanto, de uma transição de fase de primeira ordem, assim como no terceiro cenário apontado na Tabela 1. Esses efeitos também foram relatados por trabalhos recentes estudando a fusão de cristais de *clusters* [3].

De forma semelhante, os parâmetros de ordem posicional e orientacional (definidos na seção 4.1.2), medidos após a aplicação de um procedimento de *clustering*, também mostraram uma biestabilidade na medida. Na Fig. 26, esse efeito pode ser visto através das barras de erro das médias dos parâmetros de ordem, que aumentam em temperaturas próximas à da transição.

Esse gráfico também identifica uma característica importante dessa transição. Diferentemente do cristal de partículas únicas, notamos que no cristal de *clusters* o parâmetro de ordem orientacional vai a zero simultaneamente com o posicional. Dessa forma, não é possível ver nos picos das susceptibilidades, uma separação relevante e

Figura 26 – Parâmetros de ordem para o caso de  $\rho = 1.10$  (cristal de *cluster 2*) e  $N = 8k$  partículas.



que definiria uma fase hexática. Logo, concluímos que a fusão de um cristal de *clusters* deve diferir da fusão do cristal de partículas únicas, uma vez que o primeiro apresenta uma transição de primeira ordem que acontece em um passo único, enquanto o segundo apresenta duas transições contínuas.

## 5 CONCLUSÕES

Como vimos nesta dissertação, desenvolvemos inicialmente um algoritmo otimizado de simulação de dinâmica molecular, com o intuito principal de explorar as transições de fase num modelo de partículas formadoras de aglomerados. Além disso, implementamos de maneira paralela, utilizando o protocolo MPI, um algoritmo de *parallel tempering*, que representou uma grande diminuição tanto do tempo necessário para o equilíbrio, quanto no tempo computacional de simulação. Por conta desse sistema específico apresentar, em uma determinada região do diagrama em temperaturas baixas, escalas de tempo impraticáveis para uma simulação de dinâmica molecular, desenvolvemos também um algoritmo de Monte Carlo, desenhado exclusivamente para obtenção dos estados que minimizam a energia para sistemas formadores de aglomerados, permitindo ao sistema vencer as barreiras impostas pelas configurações metaestáveis presentes nesse tipo de modelo.

Identificamos, através dos nossos resultados, pelo menos dois dos cenários apontados pela literatura e sumarizados na Tabela 1. O primeiro deles no regime do cristal de partículas únicas, em que notamos a existência de uma fase hexática com largura de aproximadamente  $\Delta T \sim 0.0004$ , que fica mais estável conforme o tamanho do sistema é aumentado. Essa fase hexática foi caracterizada pelo decaimento das funções de correlação e verificada pelas visualizações dos parâmetros de ordem locais.

Também buscamos identificar qual é a natureza das duas transições — existentes entre o cristal triangular e a fase hexática e entre a fase hexática e a fase líquida — nossos resultados coincidem em grande parte com a teoria KTHNY, notando, para tamanhos pequenos do sistema algumas anomalias no parâmetro de ordem posicional, que podem estar associadas a maneira de tomar uma medida desse. No caso do parâmetro de ordem orientacional, os histogramas e o cumulante de Binder, indicaram uma transição contínua, apesar de o sistema aparentar uma separação entre as fases hexática e líquida em paredes de domínio, resultado apontado em Bernard e Krauth [34] como indício de uma transição de primeira ordem. Nesse caso específico, das transições que ocorrem no cristal triangular, notamos a necessidade de simulações em tamanhos ordens de grandeza maiores para fazer uma identificação de maneira correta, uma vez que a ordem dessas transições é de difícil caracterização, explicando assim, os longos debates ainda existentes na área sobre o tema.

Na fase dos cristais de aglomerados, a identificação foi obtida de maneira mais simples, sem a necessidade de tamanhos muito grandes de sistema. Encontramos nesse regime um cenário de fusão com uma única transição, dessa vez de primeira ordem, quebrando simultaneamente as ordens posicional e orientacional do sistema. Esse cenário foi identificado nos trabalhos similares de Wang et al. [3] e Prestipino [4], o último fazendo apenas afirmações hipotéticas a respeito da natureza dessa transição. Identificamos que essa transição pode apresentar diferença da teoria KTHNY da fusão em função da estabilidade presente no sistema de *clusters*, quando esses são formados, se tornando mais difícil a

formação de defeitos topológicos como os apresentados na Fig. 20.

Além das transições que ocorrem na fusão, analisamos também algumas transições entre diferentes fases cristalinas do sistema. Na separação entre o cristal triangular e o cristal de *clusters* notamos a clara separação das fases em paredes de domínio, simulando o sistema com o algoritmo de dinâmica molecular. Na transição entre cristais de *clusters* com números de ocupação diferentes, foi necessário um algoritmo especial, que permitisse a permutação das partículas entre *clusters* diferentes. Dessa maneira pudemos perceber a existência de dois regimes, um a temperatura mais baixa, em que as fases são realmente separadas, e outra em regiões intermediárias, produzindo um cristal de *clusters* com número de ocupação misto, com a presença de apenas um parâmetro de rede comum a todo o sistema.

Como uma possível continuação deste trabalho, poderíamos procurar simular tamanhos ainda maiores do sistema, a fim de caracterizar corretamente as transições existentes na fusão do cristal de partículas únicas, uma vez que esse tipo de sistema não foi simulado em tamanhos tão grandes quanto aos encontrados para modelos do tipo esferas rígidas. Além disso, seria importante firmar uma caracterização adequada do mecanismo responsável pela transição de primeira ordem encontrada para o cristal de *clusters*, visto que esse sistema não se encaixa dentro da descrição da teoria KTHNY. Como complemento, poderíamos verificar também como a inclusão de um termo de repulsão do tipo caroço-duro (*hard-core*), poderia afetar aspectos da transição de fases. De acordo com simulações anteriores e também em trabalhos como Likos et al. [2], sabe-se que esse tipo de sistema pode produzir diversas mesofases com comportamentos típicos de cristais líquidos e formação de padrões de faixas, bolhas e buracos formadas por partículas.

# REFERÊNCIAS

- 1 MLADEK, B. M. et al. Formation of Polymorphic Cluster Phases for a Class of Models of Purely Repulsive Soft Spheres. *Physical Review Letters*, v. 96, n. 4, p. 045701, jan. 2006. ISSN 0031-9007, 1079-7114.
- 2 LIKOS, C. N. et al. Why do ultrasoft repulsive particles cluster and crystallize? Analytical results from density-functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 126, n. 22, p. 224502, jun. 2007. ISSN 0021-9606, 1089-7690.
- 3 WANG, W. et al. Melting of a two-dimensional monodisperse cluster crystal to a cluster liquid. *Physical Review E*, v. 99, n. 4, p. 042140, abr. 2019. ISSN 2470-0045, 2470-0053.
- 4 PRESTIPINO, S.; SAIJA, F. Hexatic phase and cluster crystals of two-dimensional GEM4 spheres. *The Journal of Chemical Physics*, v. 141, n. 18, p. 184502, nov. 2014. ISSN 0021-9606, 1089-7690.
- 5 BALLAUFF, M.; LIKOS, C. N. Dendrimers in Solution: Insight from Theory and Simulation. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 43, n. 23, p. 2998–3020, 2004. ISSN 1521-3773.
- 6 LENZ, D. A. et al. Research-Article, *Monomer-Resolved Simulations of Cluster-Forming Dendrimers*. [S.l.]: American Chemical Society, 2010. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp109132m>.
- 7 LIKOS, C. N. Effective interactions in soft condensed matter physics. *Physics Reports*, v. 348, set. 2000.
- 8 DELFAU, J.-B. et al. Pattern formation with repulsive soft-core interactions: Discrete particle dynamics and Dean-Kawasaki equation. *Physical Review E*, v. 94, n. 4, p. 042120, out. 2016. ISSN 2470-0045, 2470-0053.
- 9 MENG, Q. et al. Phase diagrams of vortex matter with multi-scale inter-vortex interactions in layered superconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 29, n. 3, p. 035602, jan. 2017. ISSN 0953-8984, 1361-648X.
- 10 CINTI, F. et al. Defect-induced supersolidity with soft-core bosons. *Nature Communications*, v. 5, n. 1, p. 3235, maio 2014. ISSN 2041-1723.
- 11 Díaz-Méndez, R. et al. Monodisperse cluster crystals: Classical and quantum dynamics. *arXiv:1402.0852 [cond-mat]*, fev. 2014.
- 12 HENKEL, N. et al. Supersolid Vortex Crystals in Rydberg-Dressed Bose-Einstein Condensates. *Physical Review Letters*, v. 108, n. 26, p. 265301, jun. 2012. ISSN 0031-9007, 1079-7114.
- 13 THORNEYWORK, A. L. et al. Bond-orientational order and Frank's constant in two-dimensional colloidal hard spheres. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 30, n. 10, p. 104003, mar. 2018. ISSN 0953-8984, 1361-648X.
- 14 MERMIN, N. D. Crystalline Order in Two Dimensions. *Physical Review*, v. 176, n. 1, p. 250–254, dez. 1968. ISSN 0031-899X.

- 15 MERMIN, N. D.; WAGNER, H. Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models. *Physical Review Letters*, v. 17, n. 22, p. 1133–1136, nov. 1966. ISSN 0031-9007.
- 16 KOSTERLITZ, J. M. Kosterlitz–Thouless physics: A review of key issues. *Reports on Progress in Physics*, v. 79, n. 2, p. 026001, fev. 2016. ISSN 0034-4885, 1361-6633.
- 17 CUESTA, J. A.; SÁNCHEZ, A. General Non-Existence Theorem for Phase Transitions in One-Dimensional Systems with Short Range Interactions, and Physical Examples of Such Transitions. *Journal of Statistical Physics*, v. 115, n. 3/4, p. 869–893, maio 2004. ISSN 0022-4715.
- 18 BEREZINSKII, V. L. Destruction of Long-Range Order in One-Dimensional and Two-Dimensional Systems Having a Continuous Symmetry Group I. Classical Systems. p. 8.
- 19 KOSTERLITZ, J. M.; THOULESS, D. J. Long range order and metastability in two dimensional solids and superfluids. (Application of dislocation theory). *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 5, n. 11, p. L124–L126, jun. 1972. ISSN 0022-3719.
- 20 KOSTERLITZ, J. M.; THOULESS, D. J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. p. 24, nov. 1973.
- 21 DOMB, C.; GREEN, M.; LEBOWITZ, J. *Phase Transitions and Critical Phenomena*. [S.l.]: Academic Press, 1983. (Phase Transitions and Critical Phenomena, v. 7). ISBN 978-0-12-220307-7.
- 22 HALPERIN, B. I.; NELSON, D. R. Theory of Two-Dimensional Melting. *Physical Review Letters*, v. 41, n. 2, p. 121–124, jul. 1978. ISSN 0031-9007.
- 23 NELSON, D. R.; HALPERIN, B. I. Dislocation-mediated melting in two dimensions. *Physical Review B*, v. 19, n. 5, p. 2457–2484, mar. 1979. ISSN 0163-1829.
- 24 YOUNG, A. P. Melting and the vector Coulomb gas in two dimensions. *Physical Review B*, v. 19, n. 4, p. 1855–1866, fev. 1979. ISSN 0163-1829.
- 25 DOMANY, E.; SCHICK, M.; SWENDSEN, R. H. First-Order Transition in an xy Model with Nearest-Neighbor Interactions. *Physical Review Letters*, v. 52, n. 17, p. 1535–1538, abr. 1984. ISSN 0031-9007.
- 26 NELSON, D. R. Laplacian roughening models and two-dimensional melting. *Physical Review B*, v. 26, n. 1, p. 269–283, jul. 1982. ISSN 0163-1829.
- 27 STRANDBURG, K. J.; SOLLA, S. A.; CHESTER, G. V. Monte Carlo studies of a Laplacian roughening model for two-dimensional melting. *Physical Review B*, v. 28, n. 5, p. 2717–2731, set. 1983. ISSN 0163-1829.
- 28 STRANDBURG, K. J. Crossover from a hexatic phase to a single first-order transition in a Laplacian-roughening model for two-dimensional melting. *Physical Review B*, v. 34, n. 5, p. 3536–3539, set. 1986. ISSN 0163-1829.
- 29 SAITO, Y. Monte Carlo studies of two-dimensional melting: Dislocation vector systems. *Physical Review B*, v. 26, n. 11, p. 6239–6253, dez. 1982. ISSN 0163-1829.

- 30 SAITO, Y. Melting of Dislocation Vector Systems in Two Dimensions. *Physical Review Letters*, v. 48, n. 16, p. 1114–1117, abr. 1982. ISSN 0031-9007.
- 31 CHUI, S. T. Grain-boundary theory of melting in two dimensions. *Physical Review B*, v. 28, n. 1, p. 178–194, jul. 1983. ISSN 0163-1829.
- 32 STRANDBURG, K. J. Two-dimensional melting. *Reviews of Modern Physics*, v. 60, n. 1, p. 161–207, jan. 1988. ISSN 0034-6861.
- 33 KLEINERT, H. Dual model for dislocation and disclination melting. *Physics Letters A*, v. 96, n. 6, p. 302–306, jul. 1983. ISSN 03759601.
- 34 BERNARD, E. P.; KRAUTH, W. Two-Step Melting in Two Dimensions: First-Order Liquid-Hexatic Transition. *Physical Review Letters*, v. 107, n. 15, p. 155704, out. 2011. ISSN 0031-9007, 1079-7114.
- 35 BERNARD, E. P.; KRAUTH, W.; WILSON, D. B. Event-chain Monte Carlo algorithms for hard-sphere systems. *Physical Review E*, v. 80, n. 5, p. 056704, nov. 2009. ISSN 1539-3755, 1550-2376.
- 36 KAPFER, S. C.; KRAUTH, W. Two-Dimensional Melting: From Liquid-Hexatic Coexistence to Continuous Transitions. *Physical Review Letters*, v. 114, n. 3, p. 035702, jan. 2015. ISSN 0031-9007, 1079-7114.
- 37 TOBOCHNIK, J.; CHESTER, G. V. Monte Carlo study of melting in two dimensions. *Physical Review B*, v. 25, n. 11, p. 6778–6798, jun. 1982. ISSN 0163-1829.
- 38 ANDERSON, J. A. et al. Shape and Symmetry Determine Two-Dimensional Melting Transitions of Hard Regular Polygons. *Physical Review X*, v. 7, n. 2, p. 021001, abr. 2017. ISSN 2160-3308.
- 39 METROPOLIS, N. et al. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics*, v. 21, p. 7, mar. 1953.
- 40 LEMONS, D. S.; GYTHIEL, A. Paul Langevin’s 1908 paper “On the Theory of Brownian Motion” [“Sur la théorie du mouvement brownien,” *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **146**, 530–533 (1908)]. *American Journal of Physics*, v. 65, n. 11, p. 1079–1081, nov. 1997. ISSN 0002-9505, 1943-2909.
- 41 REIF, F. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. 1<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, Inc., 1965.
- 42 SCHERER, C. *Métodos Computacionais Da Física*. 2<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: Livraria da Física, 2010.
- 43 GARD, T. C.; AHMAD, R. Introduction to Stochastic Differential Equations. *Applied Statistics*, v. 37, n. 3, p. 446, 1988. ISSN 00359254.
- 44 ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. [S.l.]: The Ipswich Book Co Ltd, 1987. v. 1.
- 45 FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. 2nd ed. ed. San Diego: Academic Press, 2002. (Computational Science Series, 1). ISBN 978-0-12-267351-1.

- 46 ERCOLESSI, F. *A Molecular Dynamics Primer*. Spring College in Computational Physics, ICTP, Trieste: [s.n.], 1997.
- 47 SWENDSEN, R. H.; WANG, J.-S. Replica Monte Carlo Simulation of Spin-Glasses. *Physical Review Letters*, v. 57, n. 21, p. 2607–2609, nov. 1986. ISSN 0031-9007.
- 48 HUKUSHIMA, K.; NEMOTO, K. Exchange Monte Carlo Method and Application to Spin Glass Simulations. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 65, n. 6, p. 1604–1608, jun. 1996. ISSN 0031-9015, 1347-4073.
- 49 SUGITA, Y.; OKAMOTO, Y. Replica-exchange molecular dynamics method for protein folding. *Chemical Physics Letters*, v. 314, n. 1-2, p. 141–151, nov. 1999. ISSN 00092614.
- 50 RIGON, L. G. *Fase nemática no modelo J1-J2*. Dissertação (Mestrado) — UFSC, 2020.
- 51 EARL, D. J.; DEEM, M. W. Parallel tempering: Theory, applications, and new perspectives. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 7, n. 23, p. 3910, 2005. ISSN 1463-9076, 1463-9084.
- 52 MELLO, M. D. *Transições de fase em sistemas formadores de cristais de aglomerados*. Dissertação (Mestrado) — UFSC, 2019.
- 53 BUHOT, A.; KRAUTH, W. Phase separation in two-dimensional additive mixtures. *Physical Review E*, v. 59, n. 3, p. 2939–2941, mar. 1999. ISSN 1063-651X, 1095-3787.
- 54 PRESTIPINO, S.; SAIJA, F.; GIAQUINTA, P. V. Hexatic Phase in the Two-Dimensional Gaussian-Core Model. *Physical Review Letters*, v. 106, n. 23, p. 235701, jun. 2011. ISSN 0031-9007, 1079-7114.
- 55 PRESTIPINO, S.; SAIJA, F.; GIAQUINTA, P. V. Hexatic phase and water-like anomalies in a two-dimensional fluid of particles with a weakly softened core. *The Journal of Chemical Physics*, v. 137, n. 10, p. 104503, set. 2012. ISSN 0021-9606, 1089-7690.
- 56 BERNARD, E. *Algorithms and Applications of the Monte Carlo Method: Two-Dimensional Melting and Perfect Sampling*. Tese (Doutorado) — École Normale Supérieure, 2011.
- 57 NEWMAN, M. E. J.; BARKEMA, G. T. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Oxford : New York: Clarendon Press ; Oxford University Press, 1999. ISBN 978-0-19-851796-2 978-0-19-851797-9.
- 58 DIAZ, I. J. L. *Temperatura de compensação e comportamento crítico de modelos de ising em camadas*. Tese (Doutorado) — UFSC, 2017.
- 59 VILLAIN, J. Commensurate-incommensurate transition with frozen impurities. *Journal de Physique Lettres*, v. 43, n. 15, p. 551–558, 1982. ISSN 0302-072X.
- 60 ENGEL, M. et al. Hard-disk equation of state: First-order liquid-hexatic transition in two dimensions with three simulation methods. *Physical Review E*, v. 87, n. 4, p. 042134, abr. 2013. ISSN 1539-3755, 1550-2376.

# APÊNDICE A – IMPLEMENTAÇÃO MPI DO ALGORITMO DE *PARALLEL TEMPERING*

Como comentamos na Seção 3.2.2, implementamos um algoritmo de termalização de *parallel tempering*, o qual descreveremos brevemente nesse apêndice de forma mais técnica que aquela discutida no texto da dissertação. O código feito em C referente a essa implementação pode ser encontrado atualizado em: <<https://github.com/romcenci/ParallelTemperingMPI>>.

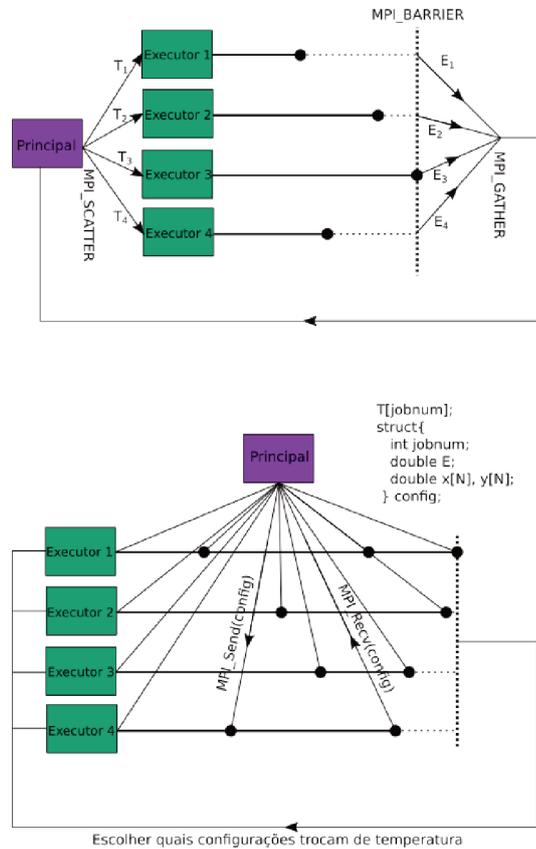
Na Figura 27, são apresentados os dois modelos paralelos implementados. No primeiro modelo, consideramos que teríamos disponível o mesmo número de unidades de processamento (geralmente denominadas *ranks*, ou em português fileiras) que réplicas do sistema para simular. Esse procedimento não é sempre praticável, uma vez que não temos sempre disponível essa quantidade de processamento paralelo, sendo por vezes necessário usarmos menos computadores, mesmo que o sistema rode em menos tempo.

Esse primeiro modelo funciona da seguinte maneira: cada um dos *ranks* recebe uma tarefa e a executa, no nosso caso a tarefa é uma série de atualizações nas configurações das partículas, para cada temperatura  $T$  do *parallel tempering*. Ao final, depois que todos os núcleos terminaram seu próprio trabalho, as medidas da energia de cada uma das configurações finais são então passadas pela rede para um nó principal, que decide quais temperaturas deverão ser trocadas na próxima rodada.

Esse modelo tem algumas vantagens, como a fácil implementação e fácil manipulação das mensagens trocadas, entretanto, devemos estar atentos ao fato de que podemos apenas rodar o mesmo número de nós quanto diferentes temperaturas temos no sistema, necessitando, certas vezes, de muito mais recurso para executar um número grande de temperaturas. Além disso, nota-se que o tempo computacional gasto em um dos processos esperando pelo fim dos demais é grande, tempo que esses núcleos ficarão inativos e reservados pelo algoritmo. Esse problema de espera de um dos processos pelos demais é conhecido como “desequilíbrio de carga”, e é uma das principais preocupações do processamento paralelo, uma vez que pode afetar a eficiência desse em relação ao algoritmo sequencial, que não possui um tempo de espera.

No segundo modelo, foi proposta a substituição de um modelo descentralizado para um centralizado, em que um núcleo de processamento que chamamos Principal, possui apenas a função de gerenciamento dos processos, ele então distribui as temperaturas e configurações das partículas conforme a necessidade de cada núcleo de processamento chamado aqui de Executor. Então, quando um núcleo termina o seu trabalho, agora não fica mais um tempo esperando até receber o próximo, já o recebendo na sequência e iniciando a dinâmica da nova réplica, eliminando o problema presente no primeiro modelo e permitindo a simulação paralela em qualquer ambiente, com poucos ou muitos núcleos

Figura 27 – Modelos de implementação paralela. Na primeira figura temos um modelo baseado no conceito de fazenda de tarefas (*task farm*), em que cada núcleo processa uma configuração do sistema a determinada temperatura. Na segunda figura, outro modelo, que contorna o problema do desequilíbrio de carga, garantindo um melhor aproveitamento computacional dos recursos.



de processamento.

Abaixo, na Figura 28, apresentamos gráficos do tempo de execução ( $\tau$ ) e da eficiência paralela, definida por

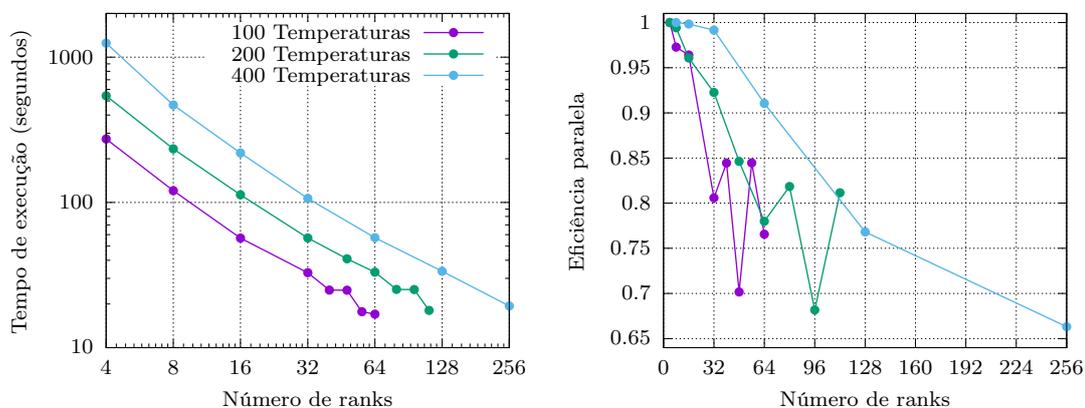
$$\eta = \frac{\tau(1)}{\tau(\text{ranks}) \cdot \text{ranks}}, \quad (\text{A.1})$$

como função do número de *ranks*, de forma que quando esse valor é igual a um temos um paralelismo perfeito, e aproveitamento máximo dos recursos, e quanto mais próximo de zero pior aproveitados são os recursos, perdendo muito tempo com a comunicação ou com problemas como os comentados acima, em que um computador fica esperando o outro.

Nota-se no gráfico do tempo de execução, a linha dos pontos próximos a 100 segundos. É possível notar visualmente que ao aumentamos simultaneamente o número de temperaturas e o número de núcleos, o sistema apresenta uma diferença no tempo de execução, se tornando melhor quanto maior o número de temperaturas.

No gráfico da eficiência notamos um pequeno platô quando o número de temperaturas é muito maior que o número de *ranks*, isso indica que uma boa distribuição dos recursos está sendo feita nesse regime. Enquanto isso, quando começamos a aumentar o número

Figura 28 – Gráficos do tempo de execução e eficiência paralela do código em função do número de núcleos de processamento utilizados para três quantidades de temperaturas diferentes.



de *ranks* para próximo do número de temperaturas, notamos uma perda considerável de eficiência por conta da aproximação desse algoritmo do regime do algoritmo que apresenta o desequilíbrio de carga, que estaria no ponto que apresenta mesmo número de temperaturas que núcleos de processamento. Com esse gráfico podemos estabelecer uma regra de cartilha para o algoritmo, tomando aproximadamente o número de núcleos pelo menos como sendo  $\sim 1/6$  do número de temperaturas desejadas, para ter um aproveitamento de 90% dos recursos.