



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

Valéria Mariani Mattiello

**PROPRIEDADES DE SISTEMAS DE PARTÍCULAS COM CAROÇO MOLE EM
DUAS DIMENSÕES**

Florianópolis
2022

Valéria Mariani Mattiello

**PROPRIEDADES DE SISTEMAS DE PARTÍCULAS COM CAROÇO MOLE EM
DUAS DIMENSÕES**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal de Santa Cata-
rina para a obtenção do título de mestre em Física.
Orientador: Dr. Alejandro Mendoza-Coto

Florianópolis
2022

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

Mattiello, Valéria Mariani

Propriedades de sistemas de partículas com caroço mole em
duas dimensões / Valéria Mariani Mattiello ; orientador,
Alejandro Mendoza-Coto, 2022.

72 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Física. 2. Matéria Condensada Mole. 3. Teoria do
funcional da densidade. 4. Transições de fase. 5. Função de
correlação de pares. I. Mendoza-Coto, Alejandro. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Física. III. Título.

Valéria Mariani Mattiello

**PROPRIEDADES DE SISTEMAS DE PARTÍCULAS COM CAROÇO MOLE EM
DUAS DIMENSÕES**

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

Prof. Daniel Adrian Stariolo, Dr.
Universidade Federal Fluminense

Prof. Lucas Nicolao, 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.

Coordenação do Programa de
Pós-Graduação

Dr. Alejandro Mendoza-Coto
Orientador

Florianópolis, 2022.

Este trabalho é dedicado a todos que, de alguma forma,
tornaram este feito possível

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente, à minha família, Erci, Nelvo, Vanessa e Pedro, por todo o apoio que me deram desde o momento em que fiz a escolha de seguir meu caminho na física, sempre me incentivando e acolhendo.

Ao meu orientador, prof. Dr. Alejandro Mendoza-Coto, por toda a dedicação e paciência que teve comigo ao longo do mestrado, por todos os ensinamentos - desde a graduação - sobre mecânica estatística e por ser um exemplo de professor e pesquisador.

A todos os professores que tive o prazer de conhecer e que foram uma inspiração para seguir no caminho acadêmico, em especial ao prof. Dr. Jeferson de Lima Tomazelli.

Ao meu namorado Gabriel, por todo o seu apoio.

Às minhas amigas de longa data, Andressa, Bruna, Eduarda, Glenda e Ingrid, que fizeram com que a mudança de cidade tenha sido muito mais leve e por tornarem os anos de graduação e mestrado tanto melhores.

Aos amigos que a Universidade Federal de Santa Catarina me proporcionou, Amanda, Betânia, Cheryl, Eduardo, Gabriela, Gustavo, Heloíse, Julia, Luiz, Sabrina e Sarah, por todos os momentos de estudo, apoio e companheirismo.

Aos amigos do laboratório de mecânica estatística e do grupo de pesquisa, por todos os ensinamentos e discussões relevantes, assim como momentos de descontrações que foram tão importantes. Em especial, agradeço a Rômulo e a Matheus de Mello por suas contribuições a este trabalho.

Ao programa de pós graduação em física, em nome de Antônio e Andressa, por todo o auxílio, assim como a todos os servidores do Departamento de Física e da Universidade Federal de Santa Catarina.

RESUMO

Neste trabalho desenvolvemos um método variacional de campo médio para detectar transições de fase em duas dimensões mesmo em sistemas cujo potencial de interação tenha transformada de Fourier estritamente positiva. Para isso, utilizamos a teoria do funcional da densidade, com a aproximação de fase aleatória (RPA) e também elaboramos um método novo para a função de distribuição de pares, a qual é utilizada para o cálculo da energia livre de um líquido. Analisamos as transições de fase de primeira ordem e as transições de fase topológicas por meio da teoria KTHNY e aplicamos estas técnicas para o estudo de sistemas que interagem por meio de potenciais de caroço mole da classe *Generalized Exponential Model* (GEM- α), nos casos $\alpha = 2$ e $\alpha = 4$. O cenário encontrado para o potencial GEM-2 é o de transições contínuas para todo o intervalo de temperaturas e densidades, e para o GEM-4 obtemos transições contínuas para o derretimento de sólidos com número de ocupação $n = 1$ e $n = 2$ e transições de primeira ordem tanto para o derretimento dos sólidos com $n \geq 2$ quanto para a transição entre os sólidos.

Palavras-chave: Teoria do funcional da densidade. Função de correlação de pares. Matéria Condensada Mole. Transições de fase. Transições de fase topológicas.

ABSTRACT

In the present work we have developed a variational mean field method that was able to detect phase transitions in two dimensions even in systems that interact through a potential with strictly positive Fourier transform. In order to do this, we used the density functional theory with the random phase approximation(RPA) and also we elaborated a new method for the pair distribution function which is used for calculating the free energy of a liquid. We analysed first order phase transitions and topological phase transitions through KTHNY theory and we applied these techniques for the study of systems that interact through soft-core potentials of the Generalized Exponential Model(GEM- α) class, for the cases of $\alpha = 2$ and $\alpha = 4$. The scenery encountered for the GEM-2 potential is that of continuous phase transitions for the whole range of temperatures and densities, and for GEM-4 we obtained continuous phase transitions for the melting of solids whose occupation number are $n = 1$ and $n = 2$ and first order phase transitions for the melting of solids with $n \geq 2$ as well as for the transition between solids.

Keywords: Density Functional Theory. Pair correlation function. Soft Condensed Matter. Phase transitions. Topological phase transitions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de fases líquido-gás(à esquerda) e diagrama de fases de um sistema magnético(à direita). Fonte: (STANLEY, 1987).	14
Figura 2 – Likos <i>et al</i> descrevem que os diagramas de fases temperatura-densidade da classe Q^+ devem ser similares àquele que está em menor escala e os da classe Q^\pm ao em maior escala. Abaixo das curvas está a fase sólida e acima a fluida. O parâmetro $\xi < 0.49697$ indica potenciais da classe Q^\pm e $\xi > 0.49697$, Q^+ . Fonte: (LIKOS, C. N. <i>et al.</i> , 2001).	16
Figura 3 – Gráfico da transformada de Fourier para os potenciais GEM-1, GEM-2, GEM-3 e GEM-4. A aproximação permite visualizar que apenas para valores de $\alpha = 3$ e $\alpha = 4$ os potenciais são da classe Q^\pm	17
Figura 4 – Diagrama de fases de um sistema que interage por meio do potencial $V(r) = r^{-n}$, no qual Φ é a densidade adimensional. Fonte: (KAPFER; KRAUTH, 2015).	18
Figura 5 – Diagrama de fases de sistemas de hexágonos(a), quadrados(c) e pentágonos(d) atrativos, e discos(b) que interagem por meio do potencial de Lennard-Jones, calculados por Li e Ciamarra (LI, Y.-W.; CIAMARRA, 2020b). L, H, S e T correspondem às fases líquida, hexática, sólida e tetrática, respectivamente.	19
Figura 6 – A imagem descreve as funções de correlação de pares, da esquerda para a direita, de um gás, um líquido e um sólido amorfo. Fonte:(BARRAT; HANSEN, J.-P., 2005).	24
Figura 7 – Diagrama pressão-volume do modelo de van der Waals, com a identificação das isotermas com valores de temperatura acima e abaixo da temperatura crítica. Fonte:(YEOMANS, 1992).	29
Figura 8 – Exemplo de como a construção de Maxwell é realizada. Fonte: (SALINAS, 1997).	30
Figura 9 – Exemplo de dois circuitos de Burgers em uma rede quadrada bi-dimensional. À esquerda, um sistema que não possui desvios em relação à posição de equilíbrio e à direita nota-se a existência do campo de distorções e duas deslocções. Fonte: (KLEINERT, 2000).	32
Figura 10 – À esquerda, a partícula que se encontra no sítio central possui sete primeiros vizinhos e na figura à direita a partícula que está no centro possui cinco primeiros vizinhos. Em ambos os casos as outras posições da rede mantém o número de seis vizinhos. Fonte: (QI <i>et al.</i> , 2009)	35

Figura 11 – Gráfico da função de distribuição de pares no potencial GEM-2 para temperatura $T=0.03$	43
Figura 12 – Gráfico da função de distribuição de pares no potencial GEM-4 para temperatura $T=0.20$	44
Figura 13 – Comparação entre os métodos para o potencial GEM-2. Os parâmetros utilizados foram $T=0.06$, $\rho = 0.4$ e $R = 10.0$	48
Figura 14 – Comparação entre os métodos para o potencial GEM-4. Os parâmetros utilizados foram $T=0.2$, $\rho = 2.0$ e $R = 10.0$	49
Figura 15 – Diagrama densidade-temperatura de campo médio para o potencial GEM-2.	50
Figura 16 – Diagrama de fases temperatura-densidade para o potencial GEM-2. Em azul(cor escura), o sólido bidimensional, em amarelo(cor clara), está a coexistência entre o sólido e o líquido e em branco está representada a fase líquida.	51
Figura 17 – Diagrama densidade-temperatura de campo médio para o potencial GEM-4.	51
Figura 18 – Em verde, as fronteiras entre os sólidos e o líquido para $g(r)$ obtida por meio do método 01 e em azul, estas obtidas por meio do método 02. Em tracejado estão as fronteiras entre os sólidos.	52
Figura 19 – Diagrama para o potencial GEM-4. Em azul(cor mais escura), está a coexistência entre os sólidos bidimensionais de diferentes números de ocupação; Em amarelo(cor mais clara), as fases puras dos sólidos; Em verde as coexistências de sólidos com o líquido e na cor branca está a fase líquida. Em cinza, pontos advindos de simulações feitas por Prestipino(PRESTIPINO, S.; SAIJA, F., 2014).	53
Figura 20 – Gráficos dos coeficientes elásticos por temperatura em densidades $\tilde{\rho} = 0.1$, $\tilde{\rho} = 0.2$, $\tilde{\rho} = 0.3$, $\tilde{\rho} = 0.4$, $\tilde{\rho} = 0.5$ e $\tilde{\rho} = 0.6$ para o potencial GEM-2.	59
Figura 21 – Diagrama de fases para o potencial GEM-2 com comparação entre a linha de transição obtida por campo médio e transições topológicas. Em azul, a fronteira entre fases encontrada via campo médio e em amarelo, sólido encontrado por meio das equações de fluxo de renormalização. Em cinza, estão os resultados da simulação para a transição sólido-hexático realizada por Rômulo Cenci, com $N=4096$	60
Figura 22 – Diagrama para o potencial GEM-4. Em azul, verde e amarelo estão as regiões obtidas por transições de primeira ordem e em laranja se encontram as curvas de transição topológica, sendo estas da esquerda para a direita referentes à $n_c = 1$, $n_c = 2$ e $n_c = 3$	61

Figura 23 – Diagrama de fases para o potencial GEM-4. Fonte: (PRESTIPINO, Santi; SAIJA, Franz, 2014). 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise da função de distribuição de pares em $T = 0.03$ e $\tilde{\rho} = 0.1$ para o potencial GEM-2.	47
Tabela 2 – Análise da função de distribuição de pares em $T = 0.03$ e $\tilde{\rho} = 0.8$ para o potencial GEM-2.	47
Tabela 3 – Análise da função de distribuição de pares em $T = 0.1$ e $\tilde{\rho} = 1.0$ para o potencial GEM-4.	48
Tabela 4 – Análise da função de distribuição de pares em $T = 0.15$ e $\tilde{\rho} = 1.0$ para o potencial GEM-4.	48
Tabela 5 – Análise da função de distribuição de pares em $T = 0.2$ e $\tilde{\rho} = 2.0$ para o potencial GEM-4.	48

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	CLASSIFICAÇÃO DE TRANSIÇÕES DE FASE	13
1.2	MATÉRIA CONDENSADA MOLE	15
1.3	ESTADO DA ARTE	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	21
2.2	TEORIA DOS LÍQUIDOS	24
2.2.1	ESTRUTURA DE UM FLUIDO	25
2.2.2	FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE PARES	26
2.3	TRANSIÇÃO DE FASE DE PRIMEIRA ORDEM	29
2.4	DERRETIMENTO BIDIMENSIONAL TOPOLÓGICO	31
2.4.1	DESLOCAÇÕES	32
2.4.2	DISCLINAÇÕES	35
3	CAMPO MÉDIO À TEMPERATURA FINITA	37
3.1	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE PARA UMA FASE NÃO-HOMOGENEA	37
3.2	DFT PARA A FASE DE FLUIDO HOMOGENEO	41
3.2.1	MÉTODO DA MÉDIA DO PERFIL DE DENSIDADE	44
3.2.1.1	COMPARAÇÃO PARA O POTENCIAL GEM-2	47
3.2.1.2	COMPARAÇÃO PARA O POTENCIAL GEM-4	47
3.3	DIAGRAMAS A NÍVEL DE CAMPO MÉDIO	49
3.3.1	DIAGRAMAS DE FASES MF DFT GEM-2	49
3.3.2	DIAGRAMAS DE FASES MF DFT GEM-4	50
4	DERRETIMENTO MEDIADO POR DEFEITOS TOPOLÓGICOS	54
4.1	CÁLCULO DOS COEFICIENTES ELÁSTICOS	54
4.2	DIAGRAMAS DE TRANSIÇÕES DE FASE TOPOLÓGICAS	59
4.2.1	DIAGRAMA DE FASES PARA TRANSIÇÃO TOPOLÓGICA GEM-2	60
4.2.2	DIAGRAMA DE FASES PARA TRANSIÇÃO TOPOLÓGICA GEM-4	61
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	64
	REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

A área dentro da física que abrange o estudo das propriedades dos materiais, a qual engloba diversos campos do conhecimento - química, ciência de materiais, biologia, nanotecnologia e engenharia - investigando as características da matéria em seus diversos estados e gerando novas tecnologias com a aplicação desta pesquisa é a física da matéria condensada. Exemplos de como estudos nesta área são relevantes para nossa vida diária podem ser encontrados em tecnologias como monitores de computador e televisões de cristais líquidos(HEILMEIER, 1970), e também em contribuições para a saúde, como a fabricação de fármacos e cosméticos sendo aprimorada de modo a ser mais precisa na liberação dos compostos(AHMAD *et al.*, 2018). Os sistemas estudados pela física da matéria condensada são constituídos, em geral, por uma quantidade de componentes microscópicos, por exemplo moléculas ou átomos, tomada no limite termodinâmico, ou seja, em um limite no qual este número tende a infinito e de acordo com a maneira que esses elementos interagem e se arranjam no espaço, surge a possibilidade de obtermos diferentes estados da matéria.

O comportamento macroscópico de um sistema de partículas é descrito através da termodinâmica, a qual relaciona parâmetros mensuráveis com quantidades como a energia interna e a entropia por meio de equações de estado e desta maneira torna possível a caracterização da forma como o sistema responde quando ocorrem variações nestes parâmetros. De modo a explicar os resultados que esta teoria traz e também compreender diversos fenômenos que dependem dos componentes em sua escala, a mecânica estatística traz um formalismo probabilístico no qual obtemos também o comportamento macroscópico do sistema por meio de funções termodinâmicas, porém a partir da probabilidade dos elementos estarem dispostos em determinados estados microscópicos.

1.1 CLASSIFICAÇÃO DE TRANSIÇÕES DE FASE

Para abordarmos a maneira como o sistema se modifica quando uma transição de fase ocorre, dentro da literatura se categoriza em diferentes classes de transições de acordo com suas características em temperaturas próximas à transição, pois sistemas distintos podem apresentar as mesmas particularidades no comportamento das funções de resposta - como a susceptibilidade magnética ou o calor específico - e nas funções de correlação. Por exemplo, embora sejam constituídos de componentes e interações distintas, a maneira como o sistema muda de fase em uma transição líquido-gás da água e em uma transição do estado ferromagnético para o paramagnético em um material magnético segue o mesmo padrão, o qual pode ser observado na Figura 1: ambos possuem um parâmetro de ordem, para o caso líquido-gás sendo este a diferença entre as densidades e para o sistema magnético, a magnetização. Além

disso, este parâmetro possui comportamento semelhante - a partir de certa temperatura crítica se torna zero e para temperaturas menores do que esta ele é não nulo e se nota a possibilidade de coexistências. No ponto em que este parâmetro se torna zero e na sua vizinhança, existe um comportamento singular nas isotermas dos sistemas, gerando uma divergência na compressibilidade para condensado e na susceptibilidade para o sistema magnético.

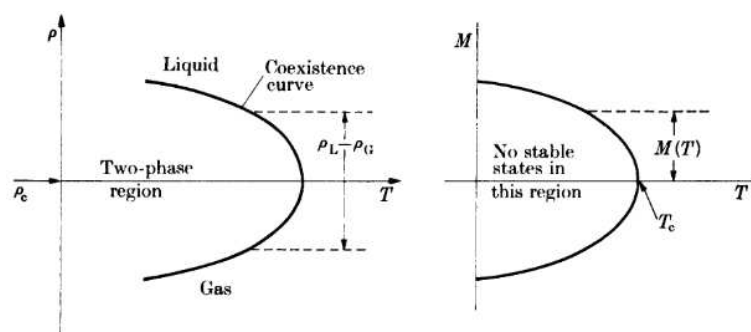


Figura 1 – Diagrama de fases líquido-gás (à esquerda) e diagrama de fases de um sistema magnético (à direita). Fonte: (STANLEY, 1987).

Não somente esses dois sistemas têm características similares em suas transições de fases, como diversos outros na natureza. Portanto, em 1933, Paul Ehrenfest categorizou as transições de modo mais geral, como sendo de ordem n de acordo com a descontinuidade da n -ésima derivada do potencial termodinâmico (SAUER, 2017). Dentro de tal classificação, a transição em um material magnético abaixo de certa temperatura crítica seria de primeira ordem pois a derivada do potencial termodinâmico em relação ao campo é descontínua.

Em 1940, quando Lars Onsager solucionou analiticamente o modelo de Ising em 2D sem campo magnético externo, encontrou-se uma transição de fase com derivada da energia livre sendo divergente, não apenas descontínua (JAEGER, 1998). Com isso, surgiu a necessidade de uma classificação mais acurada em comparação com a postulada por Ehrenfest, então, atualmente têm-se três categorias para definir o tipo de transição de fase: é dita de *primeira ordem* caso a primeira derivada do potencial termodinâmico tenha uma descontinuidade finita, que a transição envolva calor latente e que entre as fases puras existam coexistências; *contínua* caso a primeira derivada seja contínua e a segunda tenha descontinuidade finita ou divergente, além disso, o sistema deve ter comprimento de correlação tendendo a infinito e decaimento com lei de potência para as correlações na transição. A última categorização é a de *ordem infinita* ou *BKT* (Berezinskii-Kosterlitz-Thouless) em caso de ser contínua mas sem quebra de simetria, presente no modelo XY bidimensional e também no derretimento com transição de fase topológica em duas dimensões, o qual será abordado neste trabalho.

1.2 MATÉRIA CONDENSADA MOLE

A física da matéria condensada possui diversos ramos, no entanto, a sub-área que será o escopo deste trabalho é a matéria condensada mole, a qual tem entre seus diversos objetos de estudo os fluidos, cristais líquidos, polímeros e também materiais biológicos. Para analisar sistemas que integram a matéria condensada mole, faremos uso de modelos com métodos variacionais, assim como de teorias como campo médio e grupo de renormalização. Para uma primeira análise são utilizados métodos de campo médio, os quais são conhecidos por gerarem bons resultados em regimes de alta temperatura, pois neste cenário há um grande grau de desordem então é possível simplificarmos a descrição do sistema transformando um problema de muitos corpos, geralmente insolúvel, em um problema da interação da partícula com um potencial efetivo. Estes métodos também são conhecidos pelo seu uso em regimes de baixa temperatura, devido ao fato de o sistema possuir grande grau de ordenamento, sendo portanto possível fazer a mesma simplificação de interação com potencial efetivo.

Além disso, é possível separar os potenciais entre aqueles que permitem a sobreposição das partículas (*soft-core*, ou caroço mole), como o presente no *Gaussian Core Model* (STILLINGER; WEBER, 1981) ou no modelo de esferas penetráveis (WIDOM; ROWLINSON, 1970), e os que não permitem (*hard-core*, ou caroço duro), por possuírem divergência repulsiva na origem, como o de Lennard-Jones ou no modelo de esferas duras (ANDERSEN; WEEKS; CHANDLER, 1971). A análise de sistemas que interagem por meio destes potenciais em duas dimensões é objeto de pesquisa até os dias atuais.

Os potenciais que sejam do tipo *soft-core*, isto é, sem divergência na origem e que apresentem as seguintes três características: possuem transformada de Fourier, são puramente repulsivos (ou positivos definidos) e cujo limite para longas distâncias entre partículas tende a zero rapidamente, foram categorizados por Likos *et al.* por meio de sua transformada de Fourier (LIKOS, C. N. *et al.*, 2001). Pertencem à classe Q^+ caso $\hat{V}(k)$ seja positiva para todo o domínio e caso este corresponda a valores negativos e positivos da transformada, a classe será Q^\pm .

Para os sistemas que possuem transformada de Fourier positiva em todo o domínio (Q^+), o comportamento previsto é de que exista um valor de temperatura máxima no qual o sistema solidifica, ou seja, a partir desta temperatura não é possível para o sistema retomar a fase sólida. É possível visualizar este comportamento na Figura 2. Por existir essa condição de temperatura máxima de solidificação, o fenômeno do *re-melting* ocorre: abaixo desta temperatura é possível apenas por meio do aumento da densidade, partindo da fase líquida, transicionar para a sólida e retornar à primeira. Nesta classe não é possível a formação de sólidos com aglomerados.

Para a classe Q^\pm , existe a possibilidade de formação de aglomerados (ou *clusters*), os quais permitem que o sólido esteja multiplamente ocupado - o mesmo sítio da

rede de Bravais pode ser ocupado por um número maior do que um de partículas. Esse comportamento em sistemas com potencial puramente repulsivo permite que o sólido com *clusters* seja uma fase estável, pois a sobreposição de grupos de partículas pode se tornar energeticamente favorável, uma vez que permite maiores distâncias entre os aglomerados quando comparado com o espaçamento da rede na qual esse sólido estaria se não houvesse sobreposição. Os sistemas que interagem por meio desta classe de potenciais, por permitirem a formação de aglomerados, apresentarão uma temperatura máxima de congelamento para cada fase sólida com número de ocupação n , a qual atinge valores maiores conforme a quantidade de partículas por sítio da rede aumenta. O fenômeno do *re-melting* pode ocorrer, mas não é imposto, pois quanto mais denso estiver o sistema, sólidos com maiores número de ocupação estarão presentes.

Na Figura 2 está a forma qualitativa que os diagramas de cada classe vão possuir. É possível observar o *melting* reentrante em potenciais do tipo Q^+ .

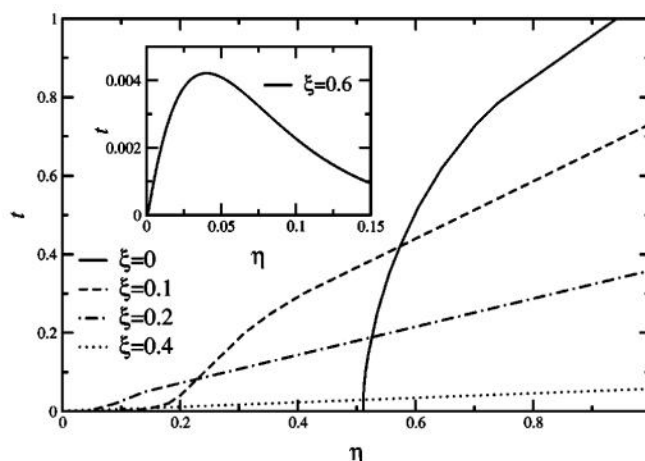


Figura 2 – Likos *et al* descrevem que os diagramas de fases temperatura-densidade da classe Q^+ devem ser similares àquele que está em menor escala e os da classe Q^\pm ao em maior escala. Abaixo das curvas está a fase sólida e acima a fluida. O parâmetro $\xi < 0.49697$ indica potenciais da classe Q^\pm e $\xi > 0.49697$, Q^+ . Fonte: (LIKOS, C. N. *et al.*, 2001).

A classe de potenciais que será utilizada neste trabalho é a *Generalized Exponential Model* (GEM- α) e a expressão matemática destes potenciais é dada por

$$V(\mathbf{r}) = \varepsilon e^{-(r/\sigma)^\alpha}, \quad (1)$$

na qual r é a distância radial, ε possui unidades de energia e σ de comprimento. Ao longo dos capítulos, utilizaremos $V(\mathbf{r})$ já em unidades de ε e a temperatura em unidades da constante de Boltzmann, k_B . Por meio dos potenciais GEM- α é possível visualizar os dois comportamentos mencionados, pois a transformada de Fourier do potencial é positiva em todo o domínio para $\alpha < 2$ e para $\alpha \geq 2$, $\hat{V}(k)$ possui intervalos negativos, como está ilustrado na Figura 3.

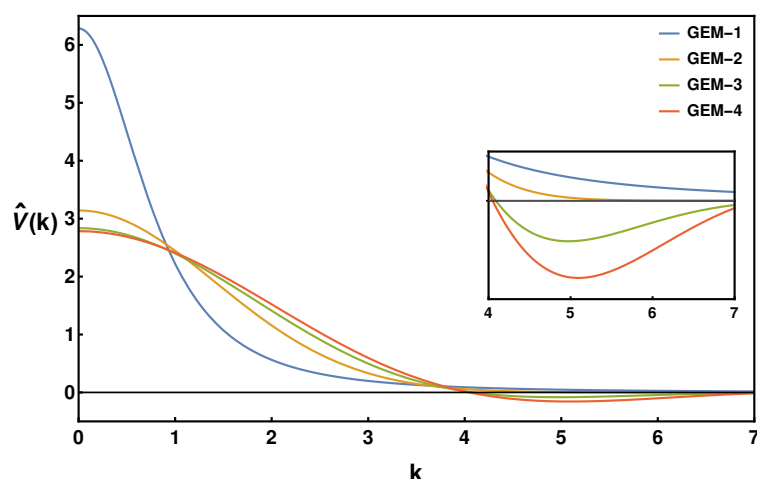


Figura 3 – Gráfico da transformada de Fourier para os potenciais GEM-1, GEM-2, GEM-3 e GEM-4. A aproximação permite visualizar que apenas para valores de $\alpha = 3$ e $\alpha = 4$ os potenciais são da classe Q^\pm .

Além de fazer uso dos potenciais GEM- α , o estudo feito é em duas dimensões. Sólidos em três dimensões são ordenados em estruturas verdadeiramente cristalinas, nas quais existe ordem translacional e orientacional de longo alcance, ou seja, as partículas possuem simetria por translações e também são simétricas em relação aos eixos que as conectam com seus primeiros vizinhos. A principal diferença entre os sólidos em duas e três dimensões reside na ordem translacional. Em 1968, Mermin (MERMING, 1968) formalizou as conclusões obtidas por Peierls (PEIERLS, 1935) e Landau (LANDAU, L. D., 1937) - que demonstraram que não há ordem de longo alcance em um sólido bidimensional - porém para potenciais *soft-core*, mostrando que embora a ordem translacional não seja de longo alcance, a ordem orientacional possui longo alcance, assim como no sólido em 3D. A ordem translacional dos sólidos em duas dimensões é caracterizada pelo decaimento algébrico das correlações, recebendo a designação de ordem de quase-longo alcance, a qual implica em não existir uma verdadeira ordem cristalina (PRESTIPINO, Santi; SAIJA, Franz; GIAQUINTA, P. V., 2011). Com isso, fases intermediárias podem aparecer entre o sólido e o líquido, sendo a maneira como as transições entre estas fases ocorrem um objeto de pesquisa atual.

1.3 ESTADO DA ARTE

O derretimento de sistemas bidimensionais se tornou alvo de estudos nos últimos anos devido ao Nobel de 2016, no qual os laureados realizaram descobertas teóricas para transições de fase topológicas e foram encontradas fases topológicas também em 2D. A teoria que foi elaborada por dois dos três pesquisadores laureados (Kosterlitz e Thouless) com contribuições de Halperin, Nelson e Young (KOSTERLITZ; THOULESS, 1973; HALPERIN; NELSON, 1978; YOUNG, 1979) ainda na década de 1970, atualmente é chamada de KTHNY e esta prevê uma fase topológica intermediária no

melting bidimensional, a fase hexática.

A transição sólido-líquido ocorre então em duas etapas, sendo sólido-hexática e hexática-líquida do tipo KT, segundo esta teoria. Primeiro ocorre a dissociação dos pares de deslocação em deslocações livres fazendo com que a ordem translacional se torne de curto alcance, enquanto que a ordem orientacional é mantida, caracterizando a fase hexática e então a transição para a fase líquida ocorre pela dissociação das disclinações, tornando a ordem orientacional também de curto alcance. A fase na qual as ordens orientacional e translacional são de curto alcance é a fluida. Trataremos formalmente da definição dos pares de deslocação e as disclinações no Capítulo 2.

Embora a teoria KTHNY tenha auxiliado na compreensão de diversos sistemas, o *melting* bidimensional segue sendo um problema em aberto dentro da física da matéria condensada, em especial com o desenvolvimento computacional das últimas décadas que tornou possível por meio de simulações visualizar outros cenários que não apenas os previstos por essa teoria.

Foi mostrado por Krauth *et al* que para discos rígidos (BERNARD; KRAUTH, 2011) e sistemas repulsivos com potencial $V(r) = r^{-n}$ (KAPFER; KRAUTH, 2015) com $n \gtrsim 6$ a transição sólido-líquido ocorre em duas etapas, sendo sólido-hexático uma transição contínua mediada por dissociação dos pares de deslocações e a hexático-líquido sendo de primeira ordem mediada por defeitos entre as interfaces, como pode ser observado na Figura 4; entretanto no caso $n \lesssim 6$ o cenário é aquele previsto pela teoria KTHNY. Kahli *et al* (KHALI; CHAKRABORTY; CHAUDHURI, 2021) encontraram o mesmo panorama que Krauth para sistemas que interagem apenas com a parte repulsiva do potencial de Lennard-Jones.

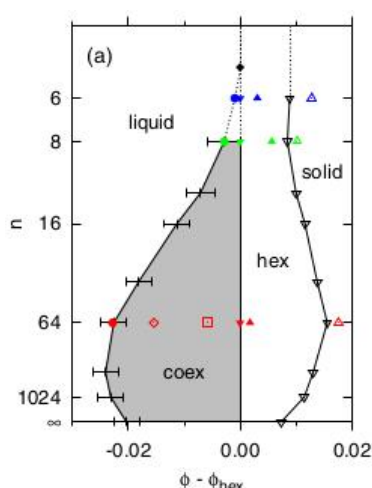


Figura 4 – Diagrama de fases de um sistema que interage por meio do potencial $V(r) = r^{-n}$, no qual Φ é a densidade adimensional. Fonte: (KAPFER; KRAUTH, 2015).

Os trabalhos de Li e Ciamarra (LI, Y.-W.; CIAMARRA, 2020c, 2020a) sugerem que alguns sistemas com potencial atrativo em baixas temperaturas não possuem fase

intermediária, pois a atração suprime a transição de fase em duas etapas, de forma que a transição sólido-líquido seja de primeira ordem assim como os sólidos tridimensionais. Os sistemas por eles estudados, cujos diagramas de fases se encontram na Figura 5, foram discos e polígonos que interagem via Lennard-Jones e potencial atrativo, respectivamente, nos quais notou-se ainda que a forma das partículas é relevante para a transição, o que concorda com o que Anderson(2017)(ANDERSON *et al.*, 2017) e seus colaboradores encontraram. Du *et al.*(DU *et al.*, 2017) também desenvolveram um estudo sobre potenciais atrativos de longo alcance, notando que o sistema não possui fase hexática.

Todos os estudos citados acima descreveram as transições por meio de simulações mediadas pelo algoritmo de Monte Carlo ou por dinâmica molecular. O trabalho que consta nesta dissertação se propõe a desenvolver uma teoria que expanda a compreensão dos diferentes cenários do *melting* em duas dimensões, de forma analítica e numérica, investigando qual transição, contínua ou de primeira ordem, predomina quando analisamos os potenciais GEM-2 e GEM-4, assim como desenvolver tais teorias de forma geral o suficiente de modo que sistemas que interagem por meio de outros potenciais possam ser analisados também, assim contribuindo para um melhor entendimento analítico do derretimento em duas dimensões.

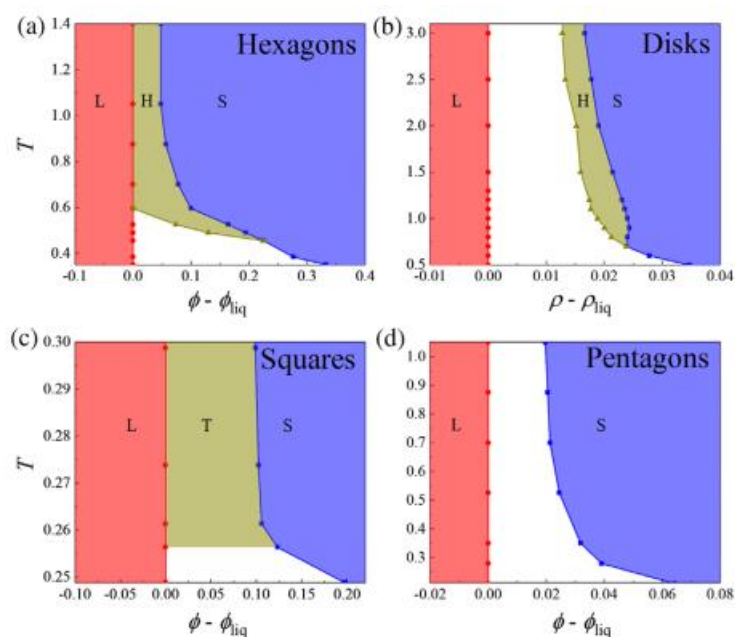


Figura 5 – Diagrama de fases de sistemas de hexágonos(a), quadrados(c) e pentágonos(d) atrativos, e discos(b) que interagem por meio do potencial de Lennard-Jones, calculados por Li e Ciamarra (LI, Y.-W.; CIAMARRA, 2020b). L, H, S e T correspondem às fases líquida, hexática, sólida e tetrática, respectivamente.

Esta dissertação será dividida em quatro capítulos além da introdução. No capítulo seguinte é feita uma revisão bibliográfica na qual abordaremos teorias e conceitos

que constam na literatura, os quais são base para o trabalho aqui desenvolvido. Nesta revisão, trataremos da teoria do funcional da densidade, por meio da qual é possível obtermos uma forma geral para o funcional de energia livre, que depende do perfil de densidade local do sistema. Além disso, apresentaremos também a teoria do estado líquido e a definição para a função de distribuição de pares, que serão relevantes uma vez que o funcional da energia livre citado anteriormente terá uma forma para a fase sólida e outra para a fase líquida neste trabalho. Para finalizar este segundo capítulo, incluímos teorias para transições de fase: a transição de fase de primeira ordem, a qual é amplamente difundida na literatura, e também a teoria para transição de fase topológica.

No terceiro capítulo, calculamos de forma analítica a energia livre para o sólido bidimensional, permitindo também a formação de aglomerados e desenvolvemos um método para calcular a função de distribuição de pares, a qual está diretamente relacionada com a energia livre da fase líquida, sendo que os funcionais para ambas as fases são construídos sem especificarmos por meio de qual potencial o sistema interage. Apresentaremos então os diagramas a nível de campo médio para os potenciais GEM-2 e GEM-4, que são calculados por meio da comparação entre os funcionais das fases, notando qual destes minimiza a energia do sistema e em seguida aplicamos a análise de transições de fase de primeira ordem, encontrando os intervalos nos quais existe coexistências em sistemas que interagem por meio os potenciais citados.

No quarto capítulo desenvolvemos uma expressão para os coeficientes elásticos, os quais são requeridos pela teoria KTHNY e estudamos o comportamento destes para dos potenciais GEM-2 e GEM-4. Por fim, calculamos os diagramas de fase que incluem transição de fase topológica e então podemos compará-los com os resultados obtidos para transições de fase de primeira ordem. Desta forma, é possível concluir qual é o cenário de transição para cada potencial em um diagrama de fases temperatura-densidade e como estes se comparam com os resultados presentes na literatura, assim como trazermos perspectivas futuras do trabalho aqui desenvolvido, assuntos os quais são tratados no último capítulo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Com intuito de investigarmos sistemas que interagem por meio da classe de potenciais GEM- α em duas dimensões será necessário expormos um referencial teórico do que está contido na literatura, a maneira como isto é utilizado em estudos atuais e como isso será introduzido em nossos cálculos. Para tanto, apresentaremos a Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*, ou DFT) (HENDERSON, 2021; HANSEN, J.; MCDONALD, 2006) que será uma grande ferramenta no cálculo da energia livre de Helmholtz, caracterizaremos a estrutura de fluidos homogêneos por meio da função de distribuição de pares, a qual se mostra muito útil pois a partir desta é possível calcular funções termodinâmicas como a energia interna, e por último apresentaremos conceitos de transições de fase de primeira ordem e também do derretimento bidimensional por intermédio da teoria KTHNY, introduzida no Capítulo 1, os quais serão aplicados para a construção dos diagramas de fase.

2.1 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A DFT tem se provado uma ferramenta útil para o estudo de diversos sistemas que envolvem fluidos não-homogêneos, em situações como a do presente trabalho, o qual pretende tratar transições de fase (PENG; YU, 2008; GRAF; LÖWEN, 1999), no estudo de sensores (WEI; LI, W.; WANG, L., 2018), de tensões entre interfaces (REHNER; GROSS, 2018; BARRETT, 2006) e de absorção (MENG; WANG, E. G.; GAO, 2004; RAVIKOVITCH; NEIMARK, 2002), além da DFT que é aplicada à física do estado sólido - método esse que não será utilizado neste trabalho. A ideia básica por trás desta teoria é o fato de que a energia livre é um funcional com dependência no perfil de densidade local, $\rho(\mathbf{r})$ (ARCHER, Andrew J.; CHACKO; EVANS, 2017), o qual varia com a posição. O interesse em encontrar esse funcional se deve a quantidade de informação que a partir deste é possível obtermos, como por exemplo funções termodinâmicas e por meio das derivadas da energia livre nesta forma calculam-se funções de correlação.

Para obter o funcional da energia livre, $\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})]$, seguiremos a teoria padrão da mecânica estatística, por meio do *ensemble* canônico. O hamiltoniano de um sistema em duas dimensões de N partículas interagentes é dado por

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (2)$$

no qual o segundo termo é o potencial de interação de pares entre as partículas e o fator $\frac{1}{2}$ aparece para retificar a dupla contagem das interações. Ao supormos um potencial isotrópico, $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$, obtemos a energia potencial proveniente da

interação, também chamada de energia de excesso,

$$V_{exc} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (3)$$

Para avançarmos com a construção do funcional da energia livre, consideraremos o número de partículas como fixo e a densidade média do sistema constante, operando então no *ensemble* canônico. Com o hamiltoniano definido, é possível calcular a função de partição deste sistema clássico,

$$Z_N = \frac{1}{N!h^{2N}} \int e^{-\beta \mathcal{H}} d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N = \frac{1}{N!h^{2N}} \int \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right] d\mathbf{p}^N \int \exp[-\beta V_{exc}] d\mathbf{r}^N. \quad (4)$$

Ao realizar a integração pelos momentos, obtemos

$$Z_N = \frac{1}{N! \Lambda^{2N}} \int \exp[-\beta V_{exc}] d\mathbf{r}^N, \quad (5)$$

sendo $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$ o comprimento de onda térmico de De Broglie. Para o caso em que as partículas não interagem, ou seja, que o potencial de interação seja nulo, recuperamos a função de partição do gás ideal

$$Z_{id} = \frac{A^N}{N! \Lambda^{2N}}, \quad (6)$$

na qual A representa a área do sistema. Então, nota-se que podemos reescrever a função de partição em termos da parte ideal e da parte interagente(de excesso),

$$Z_N = \frac{Z_{id}}{A^N} Z_{exc}. \quad (7)$$

Mediante o formalismo da mecânica estatística, a relação entre a energia livre de Helmholtz e a função de partição é dada por

$$\mathcal{F} = -\frac{1}{\beta} \ln Z_N = -\frac{1}{\beta} \left[\ln Z_{id} + \ln \frac{Z_{exc}}{A^N} \right] = \mathcal{F}_{id} + \mathcal{F}_{exc}. \quad (8)$$

A possibilidade de escrevermos a energia livre como a soma da parte ideal com a de excesso nos auxilia, pois o termo referente a parte interagente, em geral, não é conhecido de forma exata e portanto só é possível de ser calculado ao serem utilizadas aproximações, enquanto que a parte ideal é amplamente conhecida e utilizada na literatura.

De modo a encontrarmos \mathcal{F}_{exc} , por meio de aproximações, energia de excesso pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} V_{exc} &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \int d^2\mathbf{r} \int d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) - NV(0) \\ &= \frac{1}{2} \int d^2\mathbf{r} \int d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \sum_j \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) - NV(0), \end{aligned} \quad (9)$$

em que $NV(0)$ aparece pois a restrição $i \neq j$ foi retirada. Podemos também aproximar essa energia como o seu valor médio,

$$\langle V_{exc} \rangle = \frac{1}{2} \int d^2\mathbf{r} \int d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \sum_j \delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_j) \right\rangle - NV(0). \quad (10)$$

Caso estivermos trabalhando com a fase sólida, podemos observar que o trabalho que desenvolvemos se encontra dentro do limite clássico - uma vez que $\Lambda \ll a$, sendo a a menor distância entre as partículas na rede de Bravais. Portanto, todas as partículas estão localizadas e assim podemos definir o perfil de densidade local, ou a densidade microscópica de partículas, como sendo a média de um operador, que é referente a média da soma de funções delta por todos os constituintes do sistema em relação a suas posições

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \right\rangle, \quad (11)$$

e então utilizamos uma aproximação de campo médio,

$$\langle V_{exc} \rangle \approx \frac{1}{2} \int d^2\mathbf{r} \int d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \right\rangle \left\langle \sum_j \delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_j) \right\rangle - NV(0). \quad (12)$$

Desta forma, obtemos

$$\langle V_{exc} \rangle \approx \frac{1}{2} \int d^2\mathbf{r} \int d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') - NV(0), \quad (13)$$

na qual nota-se que as integrais em \mathbf{r} e \mathbf{r}' resultarão em um valor numérico, portanto a energia livre \mathcal{F}_{exc} para o sólido será dada pela Eq. (13). Desta maneira, foi possível obter a energia livre com dependência funcional na densidade microscópica de partículas,

$$\mathcal{F}_{sol}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{\beta} \int d^2\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \{\ln[\rho(\mathbf{r})\Lambda^2] - 1\} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') - NV(0), \quad (14)$$

na qual o primeiro termo é referente a entropia e retoma o limite do gás ideal se $\rho(\mathbf{r}) = \rho$. Nota-se que a forma da média da energia de excesso considera também a auto-interação das partículas.

Ao tratarmos da fase líquida, não é possível assumirmos a mesma aproximação para os termos com \mathbf{r} e \mathbf{r}' , pois as partículas não estão localizadas em sítios da rede. Por este mesmo motivo, a auto-interação nesta fase não é considerada. Portanto, a energia livre da fase homogênea tem a forma geral dada pela equação abaixo

$$\mathcal{F}_{liq}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{\beta} \int d^2\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \{\ln[\rho(\mathbf{r})\Lambda^2] - 1\} + \int d^2\mathbf{r} \int d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \sum_j \delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_j) \right\rangle, \quad (15)$$

e será necessário o entendimento da teoria dos líquidos, a qual abrange a forma como estas correlações se dão, para podermos calcular o funcional para esta fase.

2.2 TEORIA DOS LÍQUIDOS

Esta seção será dedicada à compreensão da estrutura dos líquidos, pois a energia livre de excesso desta fase será determinada de mesmo modo que a energia interna de um fluido, a qual é obtida a partir da função de distribuição de pares. Tal função também é chamada de função de correlação de pares, representada por $g(r)$ em um sistema isotrópico, com r sendo a distância entre duas partículas.

A função de distribuição de pares, para um sistema que não é necessariamente isotrópico, é definida como $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\rho^2}$. Na próxima subseção faremos um tratamento formal até chegar neste resultado, trazendo a definição das funções de distribuição reduzidas $\rho_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ e encontrando também expressões para funções termodinâmicas em termos da $g(r)$. O comportamento qualitativo da $g(r)$ está representado na Figura 6. Os picos que a correlação de pares exhibe representam anéis de vizinhos em torno da partícula de referência e na fase sólida os picos se aproximam de deltas, devido às partículas estarem bem localizadas na rede de Bravais. Observa-se também a propriedade de que para a fase gasosa e líquida é possível de se obter o limite de gás ideal, no qual as partículas não estão mais correlacionadas e $g(r) \rightarrow 1$, quando as estas estão suficientemente distantes da partícula teste.

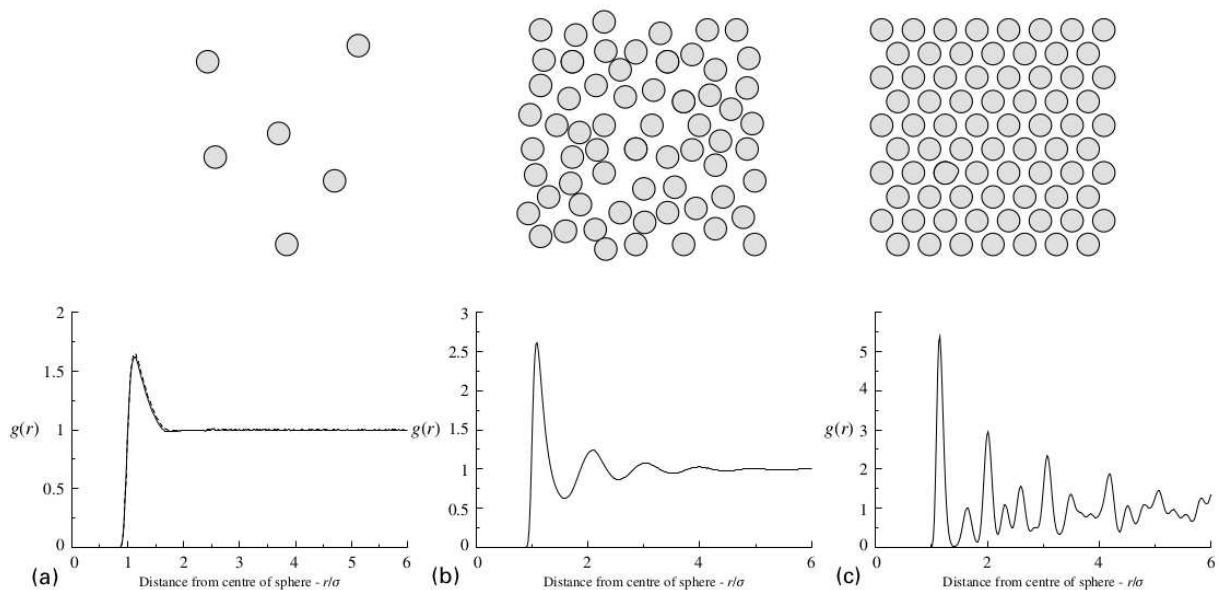


Figura 6 – A imagem descreve as funções de correlação de pares, da esquerda para a direita, de um gás, um líquido e um sólido amorfo. Fonte:(BARRAT; HANSEN, J.-P., 2005).

Uma das razões pelas quais a função de distribuição de pares é tão relevante se dá pelo fato de que quantidades termodinâmicas como a pressão e a energia interna podem ser calculadas a partir dela. Além disso, a transformada de Fourier desta função gera a expressão para o fator de estrutura estático,

$$S(q) = \rho \int d^2r [g(r) - 1] e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + 1, \quad (16)$$

o qual pode ser medido por meio de experimentos e aparece na teoria de espalhamento.

A $g(r)$ também se encontra na definição da função de correlação direta de pares ($c^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$), a qual está relacionada com a equação de Ornstein-Zernike(OZ) (PLISCHKE; BERGERSEN, 2006),

$$h(\mathbf{r}_{12}) = c^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) + \rho \int d\mathbf{r}_3 c^{(2)}(\mathbf{r}_{12} - \mathbf{r}_{32}) h(\mathbf{r}_{32}), \quad (17)$$

em que $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. Essa equação separa a função de correlação total ($h(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - 1$) como parte direta ($c^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$), a qual tem o alcance do potencial de interação e parte indireta, dada pela interação com as outras partículas do líquido. Caso a forma escolhida para calcular a $g(r)$ seja solucionar a equação OZ, seriam necessárias relações de fechamento, pois a equação possui duas incógnitas. Essas relações são muito difundidas na literatura e temos como exemplo a *Hipernetted Chain*(HNC)(VAN LEEUWEN; GROENEVELD; DE BOER, 1959) ou a relação de Percus-Yevick(PY)(PERCUS, Jerome K.; YEVICK, 1958).

Além disso, a função de correlação direta traz informação a respeito da aproximação sendo utilizada, pois está associada com a energia livre de excesso por meio da derivação funcional

$$c^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{\delta^2 \mathcal{F}_{exc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')}. \quad (18)$$

Neste trabalho estamos interessados em utilizar métodos de minimização para calcularmos a $g(r)$ e também encontrar qual a sua relação com a energia interna. Para isto, será necessário o entendimento da estrutura dos fluidos.

2.2.1 ESTRUTURA DE UM FLUIDO

De acordo com a teoria da mecânica estatística para o *ensemble* canônico (PLISCHKE; BERGERSEN, 2006), a densidade de probabilidade de N partículas interagentes estarem localizadas respectivamente em $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ é dada por

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{N!Z_N(A, T)} e^{-\beta V_{exc}}. \quad (19)$$

Porém, essa equação gera uma quantidade de informação muito maior do que o necessário para calcular as funções termodinâmicas, visto que considera a localização de todas as partículas do sistema. Portanto, são definidas as funções de distribuições reduzidas, as quais supõem a localização de uma ou duas partículas, como indicado nas equações abaixo

$$\begin{aligned} \rho_1(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^N \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \rangle \\ \rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N-1} \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \rangle. \end{aligned} \quad (20)$$

Podemos generalizar essa ideia, tratando da função de distribuição de $n < N$ partículas, descrita por

$$\rho_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^{N-1} \cdots \sum_{i \neq j \neq \dots \neq s}^{N-n} \langle \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j) \cdots \delta(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_s) \rangle. \quad (21)$$

Em sistemas homogêneos, $\rho_1(\mathbf{r})$ se torna

$$\begin{aligned} \rho_1(\mathbf{r}) &= \frac{\int d^2\mathbf{r}_1 d^2\mathbf{r}_2 \cdots d^2\mathbf{r}_N \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) e^{-\beta V_{exc}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}}{\int d^2\mathbf{r}_1 d^2\mathbf{r}_2 \cdots d^2\mathbf{r}_N e^{-\beta V_{exc}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}} \\ &= \frac{N \int d^2\mathbf{r}_2 \cdots d^2\mathbf{r}_N e^{-\beta V_{exc}(\mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}}{\int d^2\mathbf{r}_1 d^2\mathbf{r}_2 \cdots d^2\mathbf{r}_N e^{-\beta V_{exc}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}}, \end{aligned} \quad (22)$$

de forma que é possível observar o limite do gás ideal caso $V_{exc} = 0$, $\rho_1(\mathbf{r}) = \frac{N}{A}$. Podemos calcular a energia interna fazendo uso das definições acima e de propriedades da função delta,

$$\begin{aligned} \langle U \rangle &= \sum_{i < j} \langle U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d^2\mathbf{r}_1 d^2\mathbf{r}_2 \langle U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \int d^2\mathbf{r} d^2\mathbf{r}' U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (23)$$

Podemos notar então, que a equação acima tem a mesma forma de (10), ao considerarmos a energia interna como sendo a energia de excesso. Neste tipo de sistema que estamos considerando, $\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$. Define-se então a função de distribuição de pares,

$$g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \frac{\rho_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{\rho^2}. \quad (24)$$

A condição de homogeneidade do sistema implica no vínculo $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = r$, então por meio de uma mudança de variáveis obtemos

$$\langle U \rangle = \frac{N^2}{2A} \int d^2r U(r) g(r). \quad (25)$$

De forma similar podemos deduzir a expressão para pressão (HANSEN, J.; MCDONALD, 2006)

$$\langle P \rangle = \frac{\rho}{\beta} - \frac{\rho^2}{6} \int d^2r V'(r) g(r) r, \quad (26)$$

na qual $V'(r)$ representa a derivada do potencial em relação à r . Para utilizarmos as equações (25) ou (26), se faz necessário calcular a $g(r)$.

2.2.2 FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE PARES

Para encontrarmos a expressão para essa função de acordo com o que consta na literatura (ENDERSON, 2021; WALTERS, 2017), faremos uso do potencial químico

(μ) e também assumiremos que este, juntamente com a temperatura, estão acoplados a um reservatório que mantém seus valores fixos, portanto o *ensemble* utilizado será o grande canônico. É possível explorarmos, do mesmo modo que Percus (PERCUS, J. K., 1962), o fato de que conseguimos reescrever a função de partição considerando as coordenadas das partículas do sistema como sendo relativas a uma partícula específica. Por meio desta transformação, as coordenadas desta partícula não constam mais no potencial de interação, porém esta transformação tem como consequência o surgimento de um termo referente à interação de todas as outras partículas com esta, o qual é análogo a um potencial externo, com a forma $V(r)$. O potencial termodinâmico que será relevante neste *ensemble* é o grande potencial, o qual é descrito por

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] - \mu \int d^2\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) + \int d^2\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V(r), \quad (27)$$

em que o último termo é a energia proveniente do potencial externo e $\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia livre do sistema, cuja expressão é definida da mesma forma que na seção anterior,

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{\beta} \int d^2\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) (\ln [\lambda^2 \rho(\mathbf{r})] - 1) + \mathcal{F}_{exc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (28)$$

sendo o primeiro termo referente à parte entrópica que está relacionada com o comportamento do gás ideal, $\mathcal{F}_{id}[\rho(\mathbf{r})]$. Retornando $\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})]$ no grande potencial,

$$\begin{aligned} \Omega[\rho(\mathbf{r})] = & \frac{1}{\beta} \int d^2\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) (\ln [\lambda^2 \rho(\mathbf{r})] - 1) + \frac{1}{2} \int d^2\mathbf{r} \int d^2\mathbf{r}' \rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \\ & + \int d^2\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) (V(\mathbf{r}) - \mu), \end{aligned} \quad (29)$$

podemos encontrar o perfil de densidade de equilíbrio ($\rho^*(\mathbf{r})$) introduzindo uma aproximação para \mathcal{F}_{exc} e minimizando o grande potencial da Eq. (29) em relação à densidade.

Reescreveremos a equação para a energia livre de excesso, sabendo que é possível aproximar $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ como $\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')$, utilizando a função de distribuição no limite em que as partículas não estão mais correlacionadas, $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1$ (o que é válido para $r \rightarrow \infty$). Estas aproximações resultam em

$$F_{exc}[\rho(\mathbf{r})] \approx \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|). \quad (30)$$

Esse resultado para a energia livre de excesso, recebe o nome de Random Phase Approximation (RPA, ou aproximação de fase aleatória) e é o resultado assintótico de $r \rightarrow \infty$ que se espera para aproximações na \mathcal{F}_{exc} (HENDERSON, 2021). A RPA é um tratamento de campo médio tradicional, porém de acordo com Archer *et al.* (ARCHER, Andrew J.; CHACKO; EVANS, 2017) a qualidade da aproximação não deve ser avaliada apenas por este limite assintótico, pois a equação de Euler-Lagrange na Eq. (31), advinda da minimização com intuito de encontrar o perfil de densidade

local no equilíbrio, pode ser vista como uma equação integral para $g(r)$ e aproximações nela implicam em resultados mais acurados.

Devido a $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ ser um funcional, é realizada a minimização com a derivada adequada,

$$\left. \frac{\delta\Omega[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho(\mathbf{r})=\rho^*(\mathbf{r})} = 0. \quad (31)$$

Desta forma, é possível encontrarmos uma equação aproximada para o potencial químico ao isolá-lo no lado direito da igualdade abaixo

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \frac{1}{\beta}(\ln[\lambda^2\rho^*(\mathbf{r})]) + \frac{\delta\mathcal{F}_{exc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + V(r) - \mu = 0. \quad (32)$$

Retornando o funcional $\mathcal{F}_{exc}[\rho(\mathbf{r})]$ obtido pela RPA na Eq. (32) e realizando a derivada funcional em relação ao perfil de densidade local, obtemos

$$\frac{1}{\beta}(\ln[\lambda^2\rho^*(\mathbf{r})]) + \int d\mathbf{r}'\rho^*(\mathbf{r}')V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) + V(r) - \mu = 0. \quad (33)$$

Conforme a distância entre as partículas aumenta, $r \rightarrow \infty$, temos também que $\rho^*(\mathbf{r}) \rightarrow \rho$, sendo ρ a densidade média. Com o uso deste limite, logramos uma expressão para o potencial químico,

$$\mu = \frac{1}{\beta} \ln[\lambda^2\rho] + \rho \int d\mathbf{r}'V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|), \quad (34)$$

que pode ser substituída na Eq. (33), resultando em

$$\frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{\rho^*(\mathbf{r})}{\rho}\right) = -V(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}'(\rho^*(\mathbf{r}) - \rho)V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|). \quad (35)$$

Novamente pelo método de Percus, ao fixarmos uma partícula teste, podemos calcular o perfil de densidade em torno dessa partícula, e assim obtemos uma expressão que relaciona a função de correlação de pares e o perfil de densidade,

$$g(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho}. \quad (36)$$

Substituindo essa expressão na Eq. (35), resulta

$$g(\mathbf{r}) = \exp\left\{-\beta V(\mathbf{r}) - \rho\beta \int d^2\mathbf{r}'[g(\mathbf{r}') - 1]V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\right\}, \quad (37)$$

que é a equação de campo médio para $g(\mathbf{r})$ no equilíbrio para um par de valores de temperatura e de densidade. A solução para essa equação pode ser obtida numericamente fazendo uso de métodos iterativos, que serão explorados no Capítulo 3.

Como o nosso intuito é construir diagramas para localizar as fronteiras de cada fase e investigar a maneira como as transições ocorrem, dedicaremos as próximas duas seções à teoria de transições de primeira ordem e também de transições previstas pela teoria KTHNY.

2.3 TRANSIÇÃO DE FASE DE PRIMEIRA ORDEM

Como dito anteriormente, sabe-se que essa categoria de transições apresenta descontinuidades nas derivadas de primeira ordem do potencial termodinâmico e coexistências entre as fases. Portanto, o objetivo será indentificar em qual intervalo de densidades e temperaturas essas coexistências ocorrem.

Quando estamos lidando com a função de partição exata de um sistema, ou seja, que nela estejam contidos todos os possíveis estados do sistema, a energia livre deve ser côncava em todo o seu domínio, o que implica em que a pressão deve diminuir quando aumentado o volume, $-\frac{\partial P}{\partial V} > 0$. Em baixas temperaturas, é possível encontrar regiões nas quais essa derivada é igual a zero, o que dá origem a uma região a qual é infinitamente compressível, pois mesmo com variações no volume a pressão permanece constante. Quando isso ocorre, dispomos do indicativo de uma transição de primeira ordem, com essa região sendo aquela na qual encontram-se coexistências.

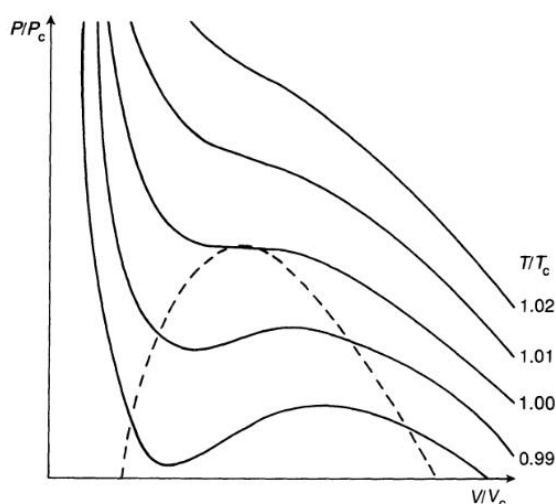


Figura 7 – Diagrama pressão-volume do modelo de van der Waals, com a identificação das isotermas com valores de temperatura acima e abaixo da temperatura crítica. Fonte:(YEOMANS, 1992).

Uma vez que nem sempre é possível encontrar a função de partição exata, é necessário utilizar aproximações para esta. Tais aproximações, segundo Pathria e Beale(BEALE, 1996), em geral introduzem uma restrição de densidade uniforme no sistema e portanto impedem que a função de partição inclua a possibilidade da coexistência entre duas fases com diferentes densidades. Um exemplo é o modelo fenomenológico de van der Waals para a condensação de um gás, no qual ao traçarmos as isotermas em um diagrama pressão-volume, existem regiões em que $-\frac{\partial P}{\partial V} < 0$ como está indicado na Figura 7.

Quando isso ocorre, é realizada a construção de Maxwell para corrigir essa região não-física. Nessa construção separa-se em duas áreas iguais, por meio de uma

reta, a região de uma mesma isoterma em que $\frac{\partial P}{\partial V} > 0$, retomando então essa derivada como sendo zero, o que é previsto pela função de partição exata como sendo uma região de coexistência, como está indicado na Figura 8.

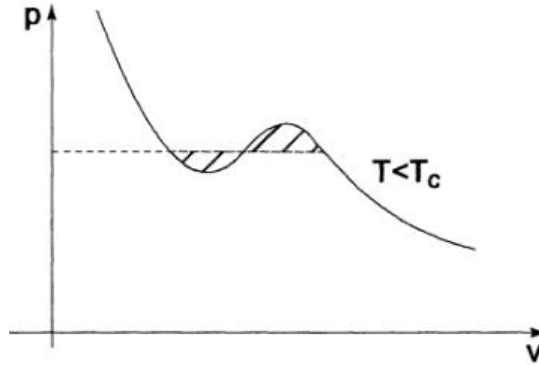


Figura 8 – Exemplo de como a construção de Maxwell é realizada. Fonte: (SALINAS, 1997).

Para determinar as regiões em que as coexistências ocorrem representaremos pelos números 1 e 2 duas fases distintas. Nota-se que as fases estão em equilíbrio térmico, $T_1 = T_2$ na mesma isoterma, e também estão em equilíbrio mecânico, pois $P_1 = P_2$ segundo a construção de Maxwell. Outro vínculo é representado pelo fato de que as fases podem trocar partículas na coexistência, portanto o potencial químico de cada uma destas deve ser igual, $\mu_1 = \mu_2$. Isso pode ser visto também, partindo do princípio de que o potencial de Gibbs deve ser mínimo quando pressão, temperatura e número de partículas são fixos, portanto,

$$dG = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = 0. \quad (38)$$

A expressão para o potencial químico, segundo a mecânica estatística no ensemble canônico, a partir da energia livre é

$$\mu = \left. \frac{\partial \mathcal{F}(\rho, T)}{\partial N} \right|_V = \frac{\partial (N\mathcal{F}(\rho, T))}{\partial N} = \mathcal{F}(\rho, T) + \rho \frac{\partial \mathcal{F}(\rho, T)}{\partial \rho}, \quad (39)$$

na qual $F = \mathcal{F}/N$ é a energia livre por partícula e a derivada se torna em relação à densidade, devido à maneira com a qual a energia livre foi construída. De forma similar encontramos uma expressão para a pressão em termos da energia livre por partícula,

$$P = - \left. \frac{\partial \mathcal{F}(\rho, T)}{\partial V} \right|_N = \rho^2 \frac{\partial \mathcal{F}(\rho, T)}{\partial \rho}. \quad (40)$$

Buscamos então os limites de densidade a uma mesma temperatura nos quais a pressão e potencial químico de cada conjunto de fases sejam iguais, deste modo encontrando os valores de densidade que resolvem o sistema de equações formado

por (41) e (42).

$$\rho_1^2 \left(\frac{\partial F(\rho, T)}{\partial \rho} \right)_{\rho=\rho_1} = \rho_2^2 \left(\frac{\partial F(\rho, T)}{\partial \rho} \right)_{\rho=\rho_2} \quad (41)$$

$$F(\rho_1, T) + \rho_1 \left(\frac{\partial F(\rho, T)}{\partial \rho} \right)_{\rho=\rho_1} = F(\rho_2, T) + \rho_2 \left(\frac{\partial F(\rho, T)}{\partial \rho} \right)_{\rho=\rho_2}, \quad (42)$$

nas quais ρ_1 e ρ_2 representam duas fases distintas, que podem ser sólidos com número de ocupação por sítio da rede diferentes ou sólido com número de ocupação n e líquido. A possibilidade de coexistências entre mais de duas fases é ditada pela regra de fase de Gibbs (REICHL, 2009), a qual constata que podem haver coexistências de até três fases, pois para um quantia maior teríamos três equações para o potencial químico, por exemplo, e somente duas variáveis.

A análise com mais detalhes para os potenciais estudados neste trabalho será desenvolvida no Capítulo 3.

2.4 DERRETIMENTO BIDIMENSIONAL TOPOLÓGICO

De acordo com a teoria desenvolvida por Kosterlitz, Thouless, Halperin, Nelson e Young ao longo da década de 1970, o derretimento bidimensional é mediado por defeitos topológicos, os quais dão origem a uma fase intermediária, chamada de hexática, entre as fases sólida e líquida. Nesta seção iremos trazer uma revisão bibliográfica desta teoria, de como os defeitos ocorrem e a forma com que a dissociação de seus pares está conectada às transições de fase.

Um cristal em temperatura nula possui ordem orientacional e translacional de longo alcance, porém, como foi demonstrado por Mermin fazendo uso da função de correlação de dois pontos, em um sistema bidimensional com temperatura finita não é possível obtermos a ordem de longo alcance translacional, apenas uma ordem dita de quase-longo alcance, a qual possui correlações que decaem algebricamente com a distância. Entretanto, a ordem orientacional segue sendo de longo alcance.

Kosterlitz e Thouless definiram um tipo diferente de ordem de longo alcance, uma ordem de longo alcance topológica, a qual é baseada em propriedades do sistema - como coeficientes elásticos - e na teoria de deslocções do sólido (NABARRO, 1967), que pode ser aplicada para o sólido bidimensional, no qual quando esta ordem desaparece existe uma mudança na resposta do sistema de elástico para viscoso diante de um cisalhamento.

2.4.1 DESLOCAÇÕES

Devido a efeitos de temperatura finita, é possível que as partículas da rede realizem desvios de sua posição de equilíbrio, localizando-se em

$$\mathbf{r}' = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{r}), \quad (43)$$

na qual \mathbf{R} é o vetor na rede de Bravais e $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ é o campo de distorções definido por Landau (LANDAU, L. *et al.*, 1986), o qual pode ser tomado como contínuo pois varia lentamente ao longo da rede, possuindo como *cutoff* o parâmetro da rede, a (KARDAR, 2007).

A presença de $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ ocorre devido a flutuações térmicas ou deformações decorrentes delas, as quais tornam possível a existência de um tipo de defeito topológico, chamado de deslocação, o qual quebra a simetria por translações do sistema. Para identificar as deslocações, constrói-se um circuito na rede para quantificar essa alteração e isto é feito por meio do uso do vetor de Burgers, \mathbf{b} . Ao compararmos a rede em temperatura nula com a rede dotada de deslocações, podemos realizar um *circuito de Burgers* que está identificado na Figura 9 e é definido por realizar os mesmos passos de sítio em sítio para ambas as redes, fechando um caminho. Ao final do circuito a rede cristalina volta ao ponto de início, enquanto que a rede na presença do campo de distorções terá uma discrepância entre os pontos de início e fim, sendo esta dada pelo vetor de Burgers.

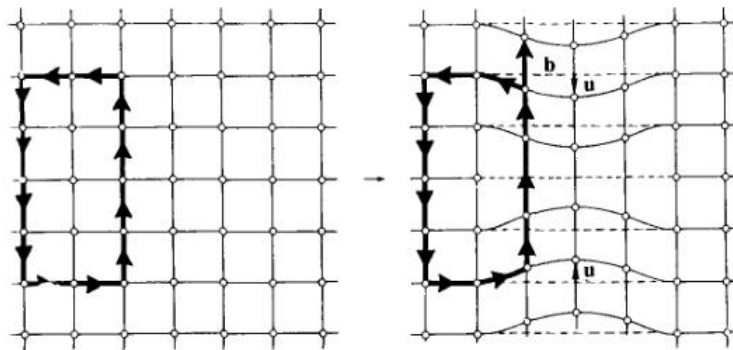


Figura 9 – Exemplo de dois circuitos de Burgers em uma rede quadrada bidimensional. À esquerda, um sistema que não possui desvios em relação à posição de equilíbrio e à direita nota-se a existência do campo de distorções e duas deslocações. Fonte: (KLEINERT, 2000).

Na fase sólida de um sistema no limite termodinâmico em duas dimensões as deslocações não ocorrem de forma isolada, pois a energia para formação de uma única deslocação é proporcional ao logaritmo da área (KOSTERLITZ; THOULESS, 1973), na forma

$$E \propto \ln\left(\frac{A}{A_0}\right), \quad (44)$$

na qual A é a área do sistema e A_0 é a área da célula unitária, que é proporcional ao parâmetro de rede ao quadrado. Porém, devido a presença da temperatura finita essas deslocações devem aparecer e caso estas sejam formadas aos pares, por meio de vetores de Burgers antiparalelos, a energia se torna finita. Podemos expressar esta condição matematicamente como $\sum_{\mathbf{r}} \mathbf{b}(\mathbf{r}) = 0$. De acordo com Kosterlitz e Thouless, estes pares podem responder a uma força aplicada e então reduzir o módulo de rigidez, além disso, em temperaturas altas, os pares mais distantes se tornam instáveis e se dissociam, de modo que a resposta do sistema ao cisalhamento se torna viscosa e uma transição ocorre.

De forma independente, Halperin e Nelson (HALPERIN; NELSON, 1978; NELSON; HALPERIN, 1979) e Young (YOUNG, 1979) utilizaram as ideias de Kosterlitz e Thouless e as aplicaram para um sólido bidimensional na rede triangular, no qual a dissociação dos pares de deslocamento gerou uma fase semelhante a um cristal líquido, em que a ordem translacional se torna de curto alcance e a orientacional decai com lei de potência na direção dos seis primeiros vizinhos, a qual é chamada de fase hexática. Além disso, também foram investigados os efeitos da dissociação de pares das disclinações, as quais serão abordadas na subseção seguinte, notando que isto leva o sistema a tornar-se um fluido isotrópico.

Em seguida mostraremos como a energia das deslocações está relacionada com as equações de fluxo de renormalização, para podermos então identificar as fronteiras das transições de fases de acordo com esta teoria. O hamiltoniano para o sólido devido às deslocações (HALPERIN; NELSON, 1978) é dado por

$$H_{des} = -\frac{K}{8\pi} \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'} \left[\mathbf{b}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{b}(\mathbf{r}') \ln \left(\frac{(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{a} \right) + \frac{\mathbf{b}(\mathbf{r}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{b}(\mathbf{r}') \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} \right] + E_c \sum_{\mathbf{r}} |\mathbf{b}(\mathbf{r})|^2, \quad (45)$$

no qual E_c é a energia de uma deslocação isolada, $K = \frac{1}{a^2} \frac{4\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda}$ é a constante que representa a rigidez, em que μ e λ são os coeficientes elásticos, e $\mathbf{b}(\mathbf{R})$ é o vetor de Burgers adimensional. É possível tomarmos o limite contínuo desta equação,

$$H_{des} = -\frac{K}{8\pi} \int \frac{d^2\mathbf{r} d^2\mathbf{r}'}{a^4} \left[\mathbf{b}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{b}(\mathbf{r}') \ln \left(\frac{(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{a} \right) + \frac{\mathbf{b}(\mathbf{r}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{b}(\mathbf{r}') \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} \right] + E_c \int \frac{d^2\mathbf{r}}{a^2} |\mathbf{b}(\mathbf{r})|^2, \quad (46)$$

na qual os fatores a^2 e a^4 aparecem para garantir a dimensionalidade correta e $\mathbf{b}(\mathbf{r})$ se torna um campo de densidade do vetor de Burgers. Além disso, por meio das transformadas de Fourier obtemos o hamiltoniano abaixo,

$$H_{des} = \frac{1}{2} \int \frac{d^2\mathbf{q}}{(\pi)^2} \sum_{i,j} \hat{b}_i(\mathbf{q}) \hat{b}_j(-\mathbf{q}) \left[\left(\frac{4\pi}{q^2} \delta_{ij} - \frac{4\pi q_i q_j}{q^4} \right) \frac{K}{4\pi a^4} + \frac{2}{a^2} E_c \delta_{ij} \right]. \quad (47)$$

Para descobrirmos a que temperatura as transições ocorrem se faz necessário utilizarmos as relações de recursão para rigidez(K) e fugacidade(y), também chamadas de equações de fluxo do grupo de renormalização, as quais são obtidas por meio da expansão até segunda ordem na fugacidade e via grupo de renormalização(NELSON; HALPERIN, 1979)

$$\frac{dK^{-1}}{dl} = \frac{3\pi}{2} y^2(l) e^{K(l)/8\pi} I_0 \left[\frac{K(l)}{8\pi} \right] - \frac{3\pi}{4} y^2(l) e^{K(l)/8\pi} I_1 \left[\frac{K(l)}{8\pi} \right] \quad (48)$$

$$\frac{dy(l)}{dl} = \left[2 - \frac{K(l)}{8\pi} \right] y(l) + 2\pi y^2(l) e^{K(l)/16\pi} I_0 \left[\frac{K(l)}{8\pi} \right], \quad (49)$$

em que l está relacionado com a reescala do sistema tal que a distância entre as deslocações foi alterada de a para ae^l e utiliza-se como condição inicial os valores não renormalizados, $K(0) = \frac{a^2}{k_B T} \frac{4\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda}$ e $y(0) = e^{-E_c/k_B T}$.

É necessário então calcularmos E_c e para isso precisamos definir o campo de vetores de Burgers anti-paralelos do qual faremos uso. Escolhendo a direção como o vetor \mathbf{e} , com módulo unitário, e por meio da simetria da rede triangular obtemos

$$\mathbf{b}(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{3}a^2}{2} [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0/2) - \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_0/2)] \mathbf{e}. \quad (50)$$

Podemos reescrever o campo $\mathbf{b}(\mathbf{r})$ no espaço de Fourier,

$$\hat{\mathbf{b}}(\mathbf{q}) = \frac{\sqrt{3}a^2}{2} (-2i) \sin\left(\frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0}{2}\right) \mathbf{e}, \quad (51)$$

assim como decompor o vetor \mathbf{e} em $\mathbf{e} = \sin(\theta)\mathbf{e}_x + \cos\theta\mathbf{e}_y$ e parametrizar o vetor \mathbf{r}_0 por meio de um ângulo α . As componentes das direções x e y de $\mathbf{b}(\mathbf{q})$ serão escritas na forma

$$\begin{aligned} \hat{b}_x(\mathbf{q}) &= \frac{\sqrt{3}a^2}{2} (-2i) \cos(\theta) \sin\left(\frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0}{2}\right), \\ \hat{b}_y(\mathbf{q}) &= \frac{\sqrt{3}a^2}{2} (-2i) \sin(\theta) \sin\left(\frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0}{2}\right). \end{aligned} \quad (52)$$

Dessa forma a energia de uma deslocação isolada será

$$\begin{aligned} E_c &= \frac{1}{4} \frac{K}{4\pi a^4} \int_{BZ} \frac{d^2\mathbf{q}}{(2\pi)^2} \frac{4\pi}{q^2} \left[\hat{b}_x(\mathbf{q}) \hat{b}_x(-\mathbf{q}) \left(1 - \frac{q_x^2}{q^2}\right) + 2\hat{b}_x(\mathbf{q}) \hat{b}_y(-\mathbf{q}) \left(-\frac{q_x q_y}{q^2}\right) + \right. \\ &\quad \left. + \hat{b}_y(\mathbf{q}) \hat{b}_y(-\mathbf{q}) \left(1 - \frac{q_y^2}{q^2}\right) \right], \end{aligned} \quad (53)$$

na qual a integral é realizada sobre a primeira zona de Brillouin. A equação acima pode ser simplificada,

$$E_c = \frac{K}{16\pi} \int_{BZ} \frac{d^2\mathbf{q}}{(2\pi)^2} \frac{12\pi(\mathbf{q}_\perp \cdot \mathbf{e})^2 \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}/2)^2}{q^4}. \quad (54)$$

Ainda é necessário encontrar quais valores dos ângulos θ e α minimizam a energia, uma vez que os vetores \mathbf{q} e \mathbf{e} possuem essa dependência. Ao realizar essa minimização obtemos os valores $\alpha = \theta = \pi/6$ e $E_c = 0.0200005K$. Desta forma, é possível calcularmos a energia de uma deslocação isolada e com o uso desta, podemos resolver a Eq. (48) e a Eq. (49) para $K(+\infty)$ e $\gamma(+\infty)$. Assim, calcularemos em qual temperatura o coeficiente de rigidez $K(+\infty)$ cai a zero abruptamente, indicando a transição. Na próxima seção serão analisados os defeitos topológicos relacionados à ordem orientacional.

2.4.2 DISCLINAÇÕES

As disclinações são defeitos associados com a perda da ordem orientacional de longo alcance, embora mantenham essa ordem localmente. Este tipo de defeito, que está ilustrado na Figura 10, faz com que o número de primeiros vizinhos de um sítio da rede possa ser diferente dos demais.

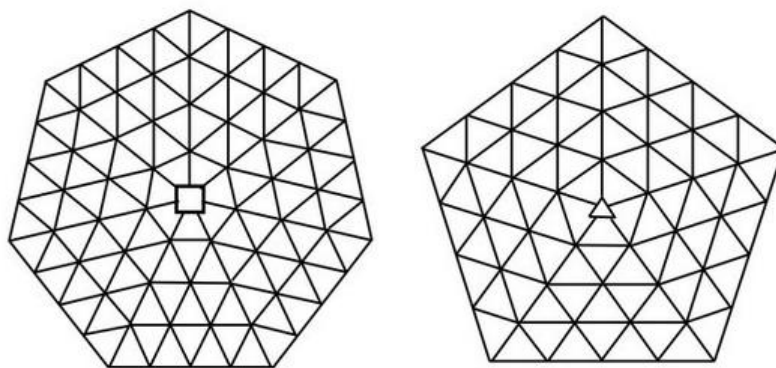


Figura 10 – À esquerda, a partícula que se encontra no sítio central possui sete primeiros vizinhos e na figura à direita a partícula que está no centro possui cinco primeiros vizinhos. Em ambos os casos as outras posições da rede mantêm o número de seis vizinhos. Fonte: (Qi *et al.*, 2009)

Assim como para as deslocações, o custo energético de uma única disclinação aumenta de forma logarítmica com o tamanho do sistema e para encontrar a temperatura em que o sistema transiciona da fase hexática para a fase líquida é preciso que ocorra a dissociação dos pares de disclinações. De acordo com Kardar (KARDAR, 2007), mesmo depois de ocorrer a dissociação das deslocações, as flutuações orientacionais ainda estão correlacionadas e estas são advindas do hamiltoniano escrito na forma (NELSON; HALPERIN, 1979)

$$H_{or} = \frac{K_A(T)}{2} \int |\nabla\theta(\mathbf{r})|^2 d^2\mathbf{r}, \quad (55)$$

na qual $K_A(T)$ é rigidez angular conhecida como constante de Frank e $\theta(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}[\partial_i u_j(\mathbf{r}) - \partial_j u_i(\mathbf{r})]$ representa o campo de *bond-angle*. Quando o sistema retorna à fase sólida, essa rigidez se torna divergente.

O hamiltoniano completo para a fase hexática é descrito abaixo:

$$H_{dis} = H_{or} - \frac{\pi K_A}{6^2} \int \frac{d^2 \mathbf{r} d^2 \mathbf{r}'}{a^4} s(\mathbf{r}) s(\mathbf{r}') \ln \left| \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{a} \right| + E_d \int \frac{d^2 \mathbf{r}}{a^2} s^2(\mathbf{r}), \quad (56)$$

no qual o valor 6 é referente a simetria da rede triangular, $s(\mathbf{r})$ é um valor inteiro advindo da disclinação em um ponto \mathbf{r} e E_d é a energia de uma única disclinação.

A energia de uma única disclinação será calculada de forma semelhante com o que foi feito por Nelson e Kosterlitz (NELSON; KOSTERLITZ, 1977) para superfluidos,

$$E_d = \ln(y) \int \frac{d^2 \mathbf{r}}{a^2} s^2(\mathbf{r}). \quad (57)$$

As equações de fluxo de renormalização para a constante de Frank e fugacidade encontradas na literatura (YOUNG, 1979) são dadas por

$$\begin{aligned} \frac{dK'(l)^{-1}}{dl} &= 4\pi^3 y^2(l) \\ \frac{dy(l)}{dl} &= (2 - \pi K'(l)) y(l), \end{aligned} \quad (58)$$

em que K' é a constante elástica cuja condição inicial é dada por $K'(0) = \frac{K_A}{k_B T}$ e y segue sendo a fugacidade, com $y(0) = e^{E_d/k_B T}$. Ainda é necessária uma maneira para calcular a constante de Frank. Essa constante, K_A , a qual é proporcional ao quadrado do comprimento de correlação translacional, pode ser escrita como (NELSON; HALPERIN, 1979)

$$K_A = 2E_c e^{2l}. \quad (59)$$

Por meio desta revisão bibliográfica foi possível encontrarmos as equações de fluxo do grupo de renormalização a serem resolvidas numericamente, tanto para as deslocções quanto para as disclinações. No Capítulo 4 iremos calcular os coeficientes de Lamé (μ e λ) que correspondem aos sistemas que estaremos estudando e também buscaremos encontrar em qual temperatura a transição sólido-hexático ocorre, por meio da queda abrupta de $K(+\infty)$ a zero, e quando a transição hexático-líquido ocorre, na qual a constante de rigidez relacionada às disclinações, $K'(+\infty)$, tem um salto descontínuo à zero.

3 CAMPO MÉDIO À TEMPERATURA FINITA

O objetivo deste capítulo é obter a energia livre de Helmholtz por partícula das fases sólida e líquida por intermédio do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade, calcular a função de distribuição de pares por um método próprio e encontrar o panorama do derretimento por transições de primeira ordem para os potenciais GEM-2 e GEM-4. Para formular o estudo via DFT, na literatura segue-se um entre dois caminhos: ou constrói-se um único funcional de energia livre para o sistema, que dependa do perfil de densidade local($\rho(\mathbf{r})$), ou elabora-se separadamente um funcional para a fase líquida e outro para a fase sólida, ambos com dependência em $\rho(\mathbf{r})$ (LANG *et al.*, 2000).

Apenas por intermédio da DFT e de aproximações de campo médio com um único funcional, não é possível obter o diagrama de fases de um sistema bidimensional de partículas cujo potencial de interação é o GEM-2 (ARCHER, A. J. *et al.*, 2014), devido a essa escolha favorecer energeticamente o sólido em 2D. Este fato se deve ao modo com que a aproximação do líquido é realizada a partir deste único funcional. Por essa razão, optamos por trabalhar com dois funcionais distintos, partindo de princípios específicos de cada fase.

3.1 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE PARA UMA FASE NÃO-HOMOGÊNEA

O sólido bidimensional é categorizado como uma fase não-homogênea pois seu perfil de densidade local possui dependência periódica com a posição. Para analisarmos esta fase, o primeiro passo será desenvolver o funcional para a energia livre, o qual foi encontrado no Capítulo 2 em sua forma geral tendo como único vínculo o potencial de interação ser isotrópico. Em seguida trataremos a energia livre de forma a encontrá-la no espaço de Fourier, pois esta conta com uma convolução. As análises que serão feitas já consideram o sistema com temperatura não nula, pois trabalho semelhante para o estado fundamental já foi desenvolvido por de Mello *et al.*(MELLO; DÍAZ-MÉNDEZ; MENDOZA-COTO, 2020) e no limite de temperatura nula, os resultados aqui obtidos concordam com aqueles.

Como estamos lidando com a fase sólida, é relevante definir em qual rede de Bravais o sistema se solidifica, pois a simetria da rede deve estar presente na energia livre e deve ser aquela que minimiza essa energia. Segundo simulações publicadas por Prestipino e Saija (PRESTIPINO, Santi; SAIJA, Franz; GIAQUINTA, P., 2011; PRESTIPINO, Santi; SAIJA, Franz, 2014), em ambos os potenciais que foram analisados neste trabalho - GEM-2 e GEM-4 - a rede em duas dimensões que minimiza a energia do sistema é a triangular. Esta simetria é inserida por meio do perfil de densidade local, o qual por neste tratamento também considerar pequenas flutuações térmicas, é

modelado pela soma de gaussianas centradas nos sítios da rede,

$$\rho(\mathbf{r}) = n_c \sum_i f(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (60)$$

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\mathbf{r}^2/2\sigma^2}. \quad (61)$$

A Eq. (60) representa a distribuição de densidade local em torno das posições de equilíbrio da rede triangular ($\mathbf{R}_i = a(n\mathbf{e}_1 + m\mathbf{e}_2)$, com $\mathbf{e}_1 = (1,0)$ e $\mathbf{e}_2 = (-1/2, \sqrt{3}/2)$) e a largura da gaussiana(σ) na Eq. (61) é um parâmetro variacional que será utilizado com intuito de encontrarmos o valor mínimo da energia livre para cada valor de temperatura e densidade média.

Segundo o critério desenvolvido por Likos (LIKOS, Christos N., 2001), existem potenciais que têm como característica a possibilidade de formação de aglomerados, portanto nas equações acima está contido o número de ocupação por sítio da rede n_c , o qual para potenciais que não formam aglomerados pode simplesmente ser tomado como a unidade. É importante notar que não estaremos utilizando n_c como parâmetro variacional, consideraremos ele apenas como número natural maior do que zero.

Definida a rede e fixada a densidade média do sistema, podemos encontrar uma expressão para o parâmetro de rede a partir desta densidade, a qual deve ser equivalente ao número de partículas por área da célula unitária triangular,

$$a = \sqrt{\frac{2n_c}{\sqrt{3}\rho}}. \quad (62)$$

A forma como o funcional da energia livre foi construído considera a contagem da energia de auto-interação das N gaussianas e portanto esta energia de auto-interação a ser subtraída na energia de excesso torna-se

$$NV(0) = N \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) f(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}'). \quad (63)$$

Considerando o funcional obtido no capítulo anterior, a energia de auto-interação como a Eq. (63), assim como o perfil de densidade local apresentado nesta seção, está bem definido o funcional da energia livre que iremos utilizar.

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = & \frac{1}{\beta} \int d^2\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \{ \ln[\rho(\mathbf{r})\lambda^2] - 1 \} + \frac{1}{2} \int d^2\mathbf{r} \int d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \\ & - N \int d^2\mathbf{r} \int d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) f(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (64)$$

Em relação à parte energética, o segundo termo da Eq. (64) é uma convolução, portanto é útil reescrevê-lo em termos das transformadas de Fourier de $V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$, $\rho(\mathbf{r})$ e $\rho(\mathbf{r}')$,

$$\frac{1}{2(2\pi)^2} \int d^2\mathbf{k} \hat{V}(\mathbf{k}) \hat{\rho}(\mathbf{k}) \hat{\rho}(-\mathbf{k}). \quad (65)$$

A definição da transformada de Fourier de uma função $F(r)$ e de sua transformada inversa que foram utilizadas neste trabalho são indicadas pelas equações abaixo,

$$\begin{aligned}\hat{F}(\mathbf{k}) &= \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} F(\mathbf{r}) \\ F(\mathbf{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{F}(\mathbf{k}).\end{aligned}\quad (66)$$

Visto que $\hat{\rho}(\mathbf{k})$ é a transformada do perfil de densidade local, pode-se obter uma expressão em termos da transformada das gaussianas em $f(\mathbf{r})$, $\hat{f}(\mathbf{k})$,

$$\hat{\rho}(\mathbf{k}) = n_c(2\pi)^2 \sum_{m,n} \hat{f}(\mathbf{k}) \delta(\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_1 a - 2\pi n) \delta(\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_2 a - 2\pi m), \quad (67)$$

na qual a soma é realizada pelos vetores da rede recíproca, $\mathbf{k}_{mn} = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}(n\mathbf{e}'_1 + m\mathbf{e}'_2)$, com $\mathbf{e}'_1 = (\sqrt{3}/2, 1/2)$ e $\mathbf{e}'_2 = (0, 1)$. Com a inserção desta expressão na Eq. (65), obtemos

$$\begin{aligned}\frac{1}{2(2\pi)^2} \int d^2\mathbf{k} \hat{V}(\mathbf{k}) \hat{\rho}(\mathbf{k}) \hat{\rho}(-\mathbf{k}) &= \frac{n_c^2(2\pi)^2}{2} \int d^2\mathbf{k} \hat{V}(\mathbf{k}) \times \\ &\quad \left(\sum_{m,n} \hat{f}(|\mathbf{k}_{mn}|) \delta(\mathbf{k}_{mn} \cdot \mathbf{e}_1 a - 2\pi n) \delta(\mathbf{k}_{mn} \cdot \mathbf{e}_2 a - 2\pi m) \right) \times \\ &\quad \left(\sum_{i,j} \hat{f}(|\mathbf{k}_{mn}|) \delta(\mathbf{k}_{mn} \cdot \mathbf{e}_1 a - 2\pi i) \delta(\mathbf{k}_{mn} \cdot \mathbf{e}_2 a - 2\pi j) \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{2}{\sqrt{3}a^2} \right)^2 n_c^2 A \sum_{m,n} \hat{V}(|\mathbf{k}_{mn}|) \hat{f}^2(|\mathbf{k}_{mn}|),\end{aligned}\quad (68)$$

na qual utilizamos que $\int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} \delta^2(\mathbf{k}) = \frac{A}{(2\pi)^4}$. De forma análoga, calculamos o terceiro termo de (64), fazendo uso de que a transformada de Fourier da função $f(r)$ é descrita por $\hat{f}(\mathbf{k}) = e^{-k^2\sigma^2/2}$,

$$\frac{1}{(2\pi)^2} \int d^2\mathbf{k} \hat{V}(\mathbf{k}) e^{-k^2\sigma^2}. \quad (69)$$

Os dois termos calculados acima representam a parte que envolve a energia de nosso sistema, que juntos têm a forma

$$E = \rho^2 A \sum_{m,n} \hat{V}(|\mathbf{k}_{mn}|) \hat{f}^2(|\mathbf{k}_{mn}|) - \frac{N}{(2\pi)^2} \int d^2\mathbf{k} \hat{V}(\mathbf{k}) e^{-k^2\sigma^2}, \quad (70)$$

na qual foi utilizada a Eq. (62) para obter ρ^2 . Desta maneira, a parte devida à energia por partícula na energia livre por partícula se torna

$$\frac{E}{N} = \rho \sum_{m,n} \hat{V}(|\mathbf{k}_{mn}|) \hat{f}^2(|\mathbf{k}_{mn}|) - \frac{1}{(2\pi)^2} \int d^2\mathbf{k} \hat{V}(\mathbf{k}) e^{-k^2\sigma^2}. \quad (71)$$

Essa energia livre pode ser adimensionalizada pelo parâmetro de rede a , em respeito às variáveis em unidades de comprimento,

$$\frac{E}{N} = \tilde{\rho} \sum_{m,n} \hat{V}(|\tilde{\mathbf{k}}_{mn}|) \hat{f}^2(|\tilde{\mathbf{k}}_{mn}|) - \frac{1}{(2\pi)^2} \int d^2\tilde{\mathbf{k}} \hat{V}(\tilde{\mathbf{k}}) e^{-\tilde{\mathbf{k}}^2 \tilde{\sigma}^2}, \quad (72)$$

na qual $\tilde{\sigma} = \frac{\sigma}{a}$, $\tilde{\mathbf{k}} = \mathbf{k}a$ e $\tilde{\rho} = \rho a^2$.

O primeiro termo da energia livre na Eq. (64) é referente à parte entrópica, e pode ser simplificado ao se considerar a integração não por todo o espaço, mas apenas pela célula unitária da rede (Δ_1), multiplicando-se a integral pelo número de células unitárias N_Δ

$$T\Delta S = \frac{1}{\beta} \int d^2\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left[\ln(\rho(\mathbf{r})\lambda^2) - 1 \right] = \frac{N_\Delta}{\beta} \int_{\Delta_1} d^2\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left[\ln(\rho(\mathbf{r})\lambda^2) - 1 \right]. \quad (73)$$

A divisão de N_Δ pelo número de partículas resulta no inverso da área da célula unitária, que consiste em um triângulo equilátero de lado a , multiplicada por ρ^{-1} ,

$$\frac{N_\Delta}{N} = \frac{1}{A_\Delta \rho} = \frac{2}{n_c}.$$

Portanto, efetuaremos a divisão do termo entrópico pelo número de partículas para facilitar o desenvolvimento do cálculo e também pelo objetivo final ser encontrar este termo por partícula,

$$\frac{T\Delta S}{N} = \frac{2}{n_c \beta} \int_{\Delta_1} d^2\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left[\ln(\rho(\mathbf{r})\lambda^2) - 1 \right]. \quad (74)$$

Em seguida, reescalaremos as variáveis do sistema, \mathbf{r} , \mathbf{R}_i e σ , em unidades do comprimento característico da rede para torná-las adimensionais. O perfil de densidade local é descrito por

$$\rho(\tilde{\mathbf{r}}) = \frac{n_c}{a^2} \sum_i \frac{1}{2\pi\tilde{\sigma}^2} \exp \left[-\frac{(\tilde{\mathbf{r}} - \tilde{\mathbf{R}}_i)^2}{2\tilde{\sigma}^2} \right], \quad (75)$$

no qual as variáveis estão em termos de a , na forma $\tilde{x} = \frac{x}{a}$. Então, fazemos uso da equação acima para reescrever a parte entrópica em variáveis adimensionais

$$\frac{T\Delta S}{N} = \frac{2a^2}{n_c \beta} \int_{\tilde{\Delta}_1} d^2\tilde{\mathbf{r}} \frac{n_c}{a^2} \sum_i \frac{1}{2\pi\tilde{\sigma}^2} \exp \left[-\frac{(\tilde{\mathbf{r}} - \tilde{\mathbf{R}}_i)^2}{2\tilde{\sigma}^2} \right] \times \quad (76)$$

$$\left(\ln \left\{ \frac{n_c}{a^2} \sum_i \frac{1}{2\pi\tilde{\sigma}^2} \exp \left[-\frac{(\tilde{\mathbf{r}} - \tilde{\mathbf{R}}_i)^2}{2\tilde{\sigma}^2} \right] \lambda^2 \right\} - 1 \right).$$

em que $\tilde{\Delta}_1 = \Delta_1/a^2$. É útil definir um perfil de densidade adimensional, $\rho_1(\tilde{\mathbf{r}}) = \frac{a^2}{n_c} \rho(\tilde{\mathbf{r}})$, para então obter

$$\frac{T\Delta S}{N} = \frac{2}{\beta} \int_{\tilde{\Delta}_1} d^2\tilde{\mathbf{r}} \rho_1(\tilde{\mathbf{r}}) \left[\ln \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \rho_1(\tilde{\mathbf{r}}) \right) + \ln(\tilde{\rho}\tilde{\lambda}^2) - 1 \right], \quad (77)$$

Como os dois últimos termos não dependem da distância radial adimensional, \tilde{r} , e a integral na célula unitária de $\rho_1(\tilde{\mathbf{r}})$ é igual a $\frac{1}{2}$,

$$\frac{T\Delta S}{N} = \frac{2}{\beta} \int_{\tilde{\Delta}_1} d^2\tilde{\mathbf{r}} \rho_1(\tilde{\mathbf{r}}) \ln\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\rho_1(\tilde{\mathbf{r}})\right) + \frac{1}{\beta} \left[\ln(\tilde{\rho}\tilde{\Lambda}^2) - 1 \right]. \quad (78)$$

Renomeando a função $\int_{\tilde{\Delta}_1} d^2\tilde{\mathbf{r}} \rho_1(\tilde{\mathbf{r}}) \ln\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\rho_1(\tilde{\mathbf{r}})\right) = S_1(\tilde{\sigma})$ e substituindo os termos entrópico e energético que foram calculados na energia livre, encontramos esta para o estado sólido bidimensional na forma adimensional,

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F}_{sol}}{N} = & \tilde{\rho} \sum_{m,n} \hat{V}(|\tilde{\mathbf{k}}_{mnl}|) \hat{f}^2(|\tilde{\mathbf{k}}_{mnl}|) - \frac{1}{(2\pi)^2} \int d^2\tilde{\mathbf{k}} \hat{V}(\tilde{\mathbf{k}}) e^{-\tilde{\mathbf{k}}^2 \tilde{\sigma}^2} + \frac{2}{\beta} S_1(\tilde{\sigma}) \\ & + \frac{1}{\beta} \left[\ln(\tilde{\rho}\tilde{\Lambda}^2) - 1 \right]. \end{aligned} \quad (79)$$

A energia livre por partícula depende da temperatura, densidade, do número de ocupação por sítio da rede e da largura das gaussianas (σ). Para determinar essa largura, a cada par de temperatura e densidade é feita uma minimização da Eq. (79) em relação a σ . Nota-se que os cálculos aqui desenvolvidos não especificaram o potencial de interação, mantendo a premissa de que os únicos vínculos que esse possui são a existência de sua transformada de Fourier e ele que seja isotrópico.

Em aproximações de campo médio, assume-se que o sistema estará em uma fase homogênea no limite $\sigma \rightarrow \infty$, pois desta maneira não haverá mais o ordenamento periódico das partículas devido ao desvio em relação à posição de equilíbrio se tornar grande. Contudo, ao utilizarmos este método, a energia livre do líquido para o potencial GEM-2 retorna valores maiores do que a do sólido em todo o domínio de temperaturas e densidades considerados, não sendo possível obter o diagrama de fases, visto que a fase física é aquela cuja energia é mínima. Prosseguimos então com a construção de uma energia livre para o líquido.

3.2 DFT PARA A FASE DE FLUIDO HOMOGENEO

Na seção anterior foi explicitada a necessidade de tratarmos as fases com funcionais distintos, portanto, nesta seção, o funcional da energia livre da fase de fluido homogêneo será calculado partindo da equação (15), obtida por meio da DFT, fazendo uso também do que foi apresentado na seção de teoria dos líquidos para a correlação que aparece no funcional.

A energia livre, assim como na seção anterior, pode ser expressa por meio da soma entre a parte ideal e a parte de excesso,

$$\mathcal{F}_{liq} = \mathcal{F}_{id} + \mathcal{F}_{ext} = \frac{N}{\beta} \ln(\rho\Lambda^2) + \frac{\rho N}{2} \int d^2\mathbf{r} V(\mathbf{r})g(r), \quad (80)$$

na qual a parte de excesso é calculada do mesmo modo utilizado para a energia interna do fluido na Eq. (23) e a parte ideal é referente a um sistema homogêneo com densidade ρ no *ensemble* canônico. A energia livre por partícula para o líquido será

$$\frac{\mathcal{F}_{liq}}{N} = \frac{1}{\beta} \ln(\rho\Lambda^2) + \frac{\rho}{2} \int d^2\mathbf{r} V(\mathbf{r})g(r). \quad (81)$$

Podemos adimensionalizá-la em termos do parâmetro da rede a ,

$$\frac{\mathcal{F}_{liq}}{N} = \frac{1}{\beta} \ln(\tilde{\rho}\tilde{\Lambda}^2) + \frac{\tilde{\rho}}{2} \int d^2\tilde{\mathbf{r}} V(\tilde{\mathbf{r}})g(\tilde{r}). \quad (82)$$

Nota-se então que o funcional para a energia livre do líquido não possui mais dependência direta com o perfil de densidade local, uma vez que para a parte entrópica foi considerada a homogeneidade do sistema, $\rho(\mathbf{r}) = \rho$, e o termo energético é escrito em termos da função de correlação de pares, que também só pode ser escrito desta forma pelo fato de o sistema ser homogêneo.

Além de precisarmos utilizar a densidade média e temperatura como entrada na energia livre por partícula, é necessária também a função de correlação de pares. Um dos procedimentos utilizados na literatura para calculá-la consiste em fazer uso do potencial químico constante, incidindo no *ensemble* grande canônico, com intuito de determinar - por meio também de aproximações para a energia livre de excesso - o grande potencial e minimizá-lo em relação ao perfil de densidade local, para encontrar $\rho(\mathbf{r})$ no equilíbrio, além disso se faz uso do método de Percus para relacionar a função de distribuição de pares, o perfil de densidade local e a densidade média. Desta forma foi possível obter uma equação transcendental dada pela Eq. (37) para a $g(r)$ no capítulo anterior. O cálculo dessa função é feito de forma numérica com o uso de um método iterativo.

O método escolhido foi o de Picard(HUGHES; THIELE; ARCHER, Andrew J., 2014), o qual consiste em iterarmos a Eq. (83), na qual supomos o valor inicial da função de distribuição de pares como sendo $g_0(r) = \exp\{-\beta V(r)\}$ - pois seria o passo seguinte se considerássemos como ponto de partida o caso mais simples, que é o de partículas não correlacionadas($g(r) = 1$), até encontrarmos convergência e a cada iteração incluímos uma porcentagem da $g(r)$ do passo n para o passo $n + 1$.

$$g_{n+1}(r) = m \exp\{-\beta V(\mathbf{r}) - \rho\beta \int d^2\mathbf{r}' [g_n(r') - 1] V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)\} + (1 - m)g_n(r), \quad (83)$$

com $m = 0.001$ e a convergência é dada pela integral do módulo da diferença entre os dois passos sendo da ordem de 10^{-9} . Este artifício foi implementado na linguagem de programação C e portanto as integrais são calculadas de forma numérica tornando então importante o papel do tamanho do sistema. Por outro lado, é importante notar que

os potenciais a serem analisados neste trabalho são advindos de funções exponenciais, as quais tendem a zero em distâncias da ordem da unidade.

Para o potencial GEM-2 este artifício funciona muito bem em diferentes densidades, como é possível observar na Figura 11, a $g(r)$ assume o valor da unidade em distâncias grandes o suficiente da origem. É possível notar também o fato de que não há partículas sobrepostas na posição zero e que conforme a densidade aumenta, mais próximas estas ficam - diminuindo o parâmetro de rede, como é esperado.

Este método funciona melhor do que seria esperado pois se mantém estável até mesmo em densidades nas quais o sistema se encontra na fase sólida.

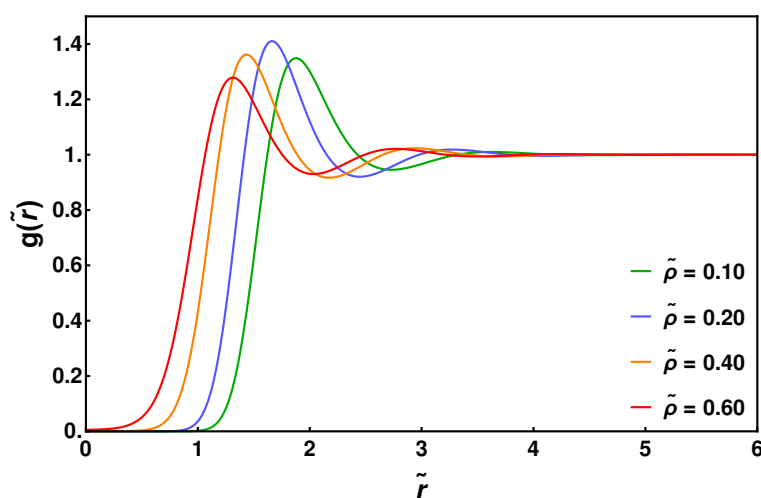


Figura 11 – Gráfico da função de distribuição de pares no potencial GEM-2 para temperatura $T=0.03$.

A função de distribuição de pares com potencial de interação dado pelo GEM-4 calculada desta maneira apresenta regiões de instabilidade para valores de temperaturas e densidades muito baixas. Apesar disto, para densidades acima de $\tilde{\rho} = 0.4$ e temperaturas nas quais o sistema se encontra na fase líquida, a $g(r)$ tem o comportamento esperado. Por exemplo, em densidades altas e em regiões próximas da fronteira entre as fases líquida e sólida com número de ocupação $n_c > 1$ encontra-se um comportamento explicado pela classe do potencial, que é a formação de uma fase líquida estruturada, com picos que não convergem rapidamente à unidade, como é possível observar na Figura 12. Além disso, nota-se que na origem a $g(r)$ não é nula, existindo a possibilidade de sobreposição de partículas.

Como para temperaturas e densidades muito baixas ocorrem instabilidades nas funções de correlação, isto repercute ao construirmos o diagrama de fase, não sendo possível calculá-lo para densidades menores do que $\tilde{\rho} = 0.4$. Somando isto ao custo computacional para calcular cada $g(r)$ em sistemas que interagem por meio do potencial GEM-4 ser alto quando comparado com o GEM-2, foi necessário desenvolvermos um método secundário para o cálculo da $g(r)$.

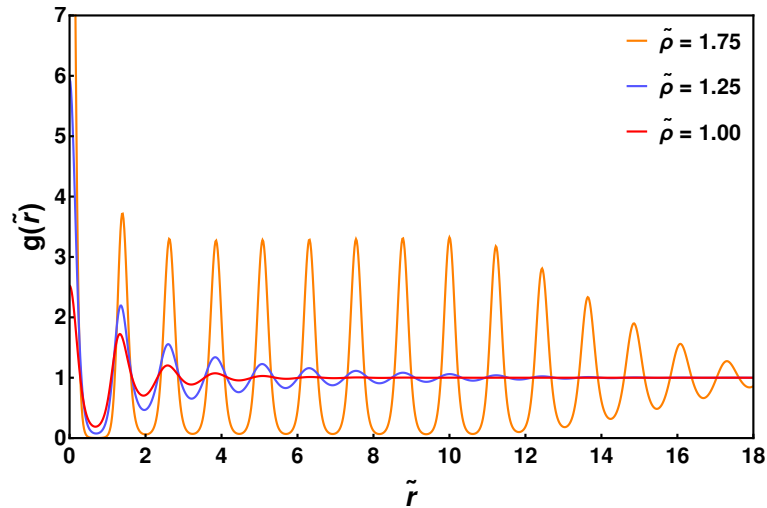


Figura 12 – Gráfico da função de distribuição de pares no potencial GEM-4 para temperatura $T=0.20$.

3.2.1 MÉTODO DA MÉDIA DO PERFIL DE DENSIDADE

As instabilidades encontradas para intervalos de temperaturas e densidades baixas aparecem por meio da função de distribuição de pares de modo que ela não converge a um, mesmo considerando o tamanho do sistema cada vez maior. Ao invés disso, ela apresenta um comportamento não-físico, que é o seu crescimento com o tamanho do sistema. Portanto, o método que será desenvolvido nesta seção busca resolver este problema ao separar o sistema em duas áreas e encontrar uma forma distinta de obter uma expressão para o potencial químico. Consideraremos o sistema como constituído por duas áreas circulares concêntricas, com o intuito de que $\rho(\mathbf{r})$ se torne a densidade média, a qual é uma constante, a partir de certa distância grande o suficiente da partícula de referência. Tomaremos uma área circular interna de raio R_{in} na qual o perfil de densidade poderá oscilar e a área complementar à esta de raio R_{in} na qual consideraremos que $\rho(\mathbf{r})$ já é a constante previamente mencionada. Por meio deste mecanismo e da minimização do grande potencial, espera-se obter a função de correlação $g(r)$ para podermos calcular a energia da fase líquida. Para encontrar o melhor valor de R_{in} será feito o cálculo numérico da energia e comparados os valores. Esta comparação se encontra na seção seguinte.

Descreveremos então o perfil de densidade local como a soma

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{in}(\mathbf{r}) + \rho_{ext}(\mathbf{r}), \quad (84)$$

sendo que para $r \leq R_{in}$, $\rho_{ext}(\mathbf{r}) = 0$ e para $r > R_{in}$ tem-se $\rho_{in}(\mathbf{r}) = 0$. O índice *in* representa a parte pertencente à área interna e *ext* representa quantidades ligadas à área externa.

A partir do grande potencial que consta na Eq. (29), substituímos o perfil de densidade como soma para todos os termos e separamos as integrais nos dois intervalos,

com exceção do primeiro termo por ser um termo que não é local,

$$\begin{aligned}
\Omega[\rho(\mathbf{r})] = & \frac{1}{2} \int_A d^2\mathbf{r} \int_A d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \rho_{in}(\mathbf{r}) \rho_{in}(\mathbf{r}') + \rho_{ext} \int_A d^2\mathbf{r} \int_A d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \rho_{in}(\mathbf{r}) \\
& + \frac{\rho_{ext}^2}{2} \int_A d^2\mathbf{r} \int_A d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) + \int_{A_{in}} d^2\mathbf{r} V(\mathbf{r}) \rho_{in}(\mathbf{r}) + \rho_{ext} \int_{A_{ext}} d^2\mathbf{r} V(\mathbf{r}) \\
& - \mu \rho_{ext} \int_{A_{ext}} d^2\mathbf{r} - \mu \int_{A_{in}} d^2\mathbf{r} \rho_{in}(\mathbf{r}) + \frac{\rho_{ext}}{\beta} \int_{A_{ext}} d^2\mathbf{r} [\ln(\rho_{ext} \Lambda^2) - 1] \\
& + \frac{1}{\beta} \int_{A_{in}} d^2\mathbf{r} \rho_{in}(\mathbf{r}) [\ln(\rho_{in}(\mathbf{r}) \Lambda^2) - 1],
\end{aligned} \tag{85}$$

no qual $\rho_{ext} = \rho$ e $A = A_{in} + A_{ext}$ é a área total do sistema. Podemos separar as três primeiras integrais entre as áreas interna e externa dessa forma encontrando também termos nulos, assim como calcular as integrais cujo integrando não tem funções com dependência radial.

$$\begin{aligned}
\Omega[\rho_{in}(\mathbf{r})] = & \frac{1}{2} \int_{A_{in}} d^2\mathbf{r} \int_{A_{in}} d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \rho_{in}(\mathbf{r}) \rho_{in}(\mathbf{r}') + \rho \int_{A_{in}} d^2\mathbf{r} \int_{A_{ext}} d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \rho_{in}(\mathbf{r}) \\
& + \frac{\rho_{ext}^2}{2} \int_{A_{ext}} d^2\mathbf{r} \int_{A_{ext}} d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) + \int_{A_{in}} d^2\mathbf{r} V(\mathbf{r}) \rho_{in}(\mathbf{r}) + \rho \int_{A_{ext}} d^2\mathbf{r} V(\mathbf{r}) \\
& - \mu \rho A_{ext} - \mu \int_{A_{in}} d^2\mathbf{r} \rho_{in}(\mathbf{r}) + \frac{1}{\beta} \int_{A_{in}} d^2\mathbf{r} \rho_{in}(\mathbf{r}) [\ln(\rho_{in}(\mathbf{r}) \Lambda^2) - 1] \\
& + \frac{\rho}{\beta} [\ln(\rho \Lambda^2) - 1] A_{ext}.
\end{aligned} \tag{86}$$

Com o grande potencial calculado, podemos agora minimizá-lo em relação a $\rho_{in}(\mathbf{r})$ para obtermos uma expressão que condiz com $\rho_{in}(\mathbf{r})$ no equilíbrio, de forma que a sua média seja igual a densidade média do sistema. Essa minimização não é feita em relação à ρ_{ext} pois ele é inserido como a densidade média.

$$\frac{\delta\Omega[\rho_{in}(\mathbf{r})]}{\delta\rho_{in}(\mathbf{r})} = \int_{A_{in}} d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \rho_{in}(\mathbf{r}') + \rho \int_{A_{ext}} d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) + V(\mathbf{r}) - \mu + \frac{1}{\beta} \ln[\rho(\mathbf{r}) \Lambda^2] = 0, \tag{87}$$

podemos então isolar $\rho_{in}(\mathbf{r})$,

$$\rho_{in}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Lambda^2} \exp \left\{ \beta\mu - \beta V(\mathbf{r}) - \beta \int_{A_{in}} d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \rho_{in}(\mathbf{r}') - \beta \int_{A_{ext}} d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \rho \right\}. \tag{88}$$

Para obtermos μ , utilizamos o cálculo da densidade média, inserido na área de raio R_{in} . Para isto, fazemos uso do vínculo

$$\int_A d^2\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = A\rho = N, \tag{89}$$

o qual é obtido por meio da integral da definição de $\rho(\mathbf{r})$ na Eq (22). Caso incluíssemos na média a área externa neste cálculo, ela não contribuiria para encontrarmos μ pelo fato de que a densidade já ser uma constante em todo \mathbf{r} .

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{\int_{A_{in}} d^2\mathbf{r} \rho_{in}(\mathbf{r})}{\int_{A_{in}} d^2\mathbf{r}} \\ &= \frac{e^{\beta\mu}}{A_{in}\Lambda^2} \int_{A_{in}} d^2\mathbf{r} \exp\left\{-\beta V(\mathbf{r}) - \beta \int_{A_{in}} d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\rho_{in}(\mathbf{r}') - \beta \int_{A_{ext}} d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\rho\right\},\end{aligned}\quad (90)$$

pode-se então isolar a exponencial de $\beta\mu$,

$$e^{\beta\mu} = \frac{\rho A_{in} \Lambda^2}{\int_{A_{in}} d^2\mathbf{r} \exp\left\{-\beta V(\mathbf{r}) - \beta \int_{A_{in}} d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\rho_{in}(\mathbf{r}') - \beta \int_{A_{ext}} d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\rho\right\}}.\quad (91)$$

Retornando este resultado na equação integral (88), obtemos

$$\rho_{in}(\mathbf{r}) = \frac{A_{in} \rho \exp\left\{-\beta V(\mathbf{r}) - \beta \int_{A_{in}} d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\rho_{in}(\mathbf{r}') - \beta \int_{A_{ext}} d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\rho\right\}}{\int_{A_{in}} d^2\mathbf{r} \exp\left\{-\beta V(\mathbf{r}) - \beta \int_{A_{in}} d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\rho_{in}(\mathbf{r}') - \beta \int_{A_{ext}} d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\rho\right\}}\quad (92)$$

Com a expressão advinda do método de Percus, $\rho(\mathbf{r}) = \rho g(\mathbf{r})$, encontramos uma equação integral para a função de correlação

$$g_{in}(\mathbf{r}) = \frac{A_{in} \exp\left\{-\beta V(\mathbf{r}) - \beta\rho \int_{A_{in}} d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)g_{in}(\mathbf{r}') - \beta\rho \int_{A_{ext}} d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\right\}}{\int_{A_{in}} d^2\mathbf{r} \exp\left\{-\beta V(\mathbf{r}) - \beta\rho \int_{A_{in}} d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)g_{in}(\mathbf{r}') - \beta\rho \int_{A_{ext}} d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\right\}}.\quad (93)$$

Para solucionarmos a equação (93) também faremos uso do método iterativo de Picard, nas mesmas condições apresentadas na subseção anterior, porém agora solucionando

$$g_{n+1}(r) = m \frac{\pi R_{in}^2 \exp\left\{-\beta V(\mathbf{r}) - \beta\rho \int d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)g_n(\mathbf{r}')\right\}}{2\pi \int r dr \exp\left\{-\beta V(\mathbf{r}) - \beta\rho \int d^2\mathbf{r}' V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)g_n(\mathbf{r}')\right\}} + (1-m)g_n(r),\quad (94)$$

na qual juntamos as integrais que antes estavam separadas em área externa e interna, pois pela maneira como definimos $\rho(\mathbf{r})$, é equivalente escrever de qualquer uma destas formas, embora o cálculo computacional tenha sido feito com o cuidado necessário.

A diferença entre o método citado da literatura e este que construímos se dá na forma com que o potencial químico é encontrado e na separação das áreas como garantia de que para raios grandes a função de distribuição de pares já tenha convergido à unidade. Enquanto aquele que foi apresentado no Capítulo 2 faz uso de outras aproximações para encontrar μ , nesta seção utilizamos o vínculo dado pela Eq. (89). Esse novo método trouxe a vantagem da possibilidade do cálculo para diagrama de

fases do potencial GEM-4 até a origem, resolvendo o problema das instabilidades, além de ser computacionalmente vantajoso pois reduz consideravelmente o tempo de cálculo da $g(r)$ neste potencial.

Faremos então uma análise comparativa entre os dois métodos de cálculo para a função de distribuição de pares: os apresentados nesta seção e os apresentados capítulo 2, via Eq. (37). O valor que avaliaremos será a parte energética por partícula do funcional para a fase líquida - pois esta resulta do valor da função de distribuição de pares por meio da Eq. (25) - e se há impacto nesta com variação no tamanho do sistema, assim como o custo computacional de cada método, medido por meio do tempo em segundos necessário para o cálculo energia.

A notação utilizada nas tabelas comparativas abaixo designa de método 01 aquele apresentado no capítulo referente à revisão bibliográfica e método 02, o método da média do perfil de densidade, que foi desenvolvido neste trabalho. O aumento do tamanho do sistema é quantificado pelo raio da área ocupada por este, pois a $g(r)$ é calculada para um sistema homogêneo e isotrópico, portanto a integral da Eq. (25) será realizada em coordenadas polares com dependência no raio da área total do sistema.

3.2.1.1 COMPARAÇÃO PARA O POTENCIAL GEM-2

Método	Raio	Energia	Tempo
01	10	0.023163	8.35
02	10	0.023640	17.53
01	15	0.023163	33.80
02	15	0.023380	37.82

Tabela 1 – Análise da função de distribuição de pares em $T = 0.03$ e $\tilde{\rho} = 0.1$ para o potencial GEM-2.

Método	Raio	Energia	Tempo
01	10	0.807824	57.56
02	10	0.808597	18.00
01	15	0.807824	70.28
02	15	0.808225	38.75

Tabela 2 – Análise da função de distribuição de pares em $T = 0.03$ e $\tilde{\rho} = 0.8$ para o potencial GEM-2.

Nota-se que para este potencial os dois métodos concordam até a segunda casa decimal e que o aumento do tamanho do sistema não gera alterações significativas na energia. Além disso, através da Figura 13 é possível verificar que os métodos convergem aos mesmos valores para a $g(r)$. O custo computacional de ambos os métodos para o GEM-2 é baixo e similar, sendo portanto equivalente usar qualquer um entre os dois para o cálculo do diagrama de fases.

3.2.1.2 COMPARAÇÃO PARA O POTENCIAL GEM-4

Para este potencial é visível a diminuição no valor da energia que o método da média do perfil de densidade implica, assim como a redução do custo computacional. Mesmo com o aumento da área, os valores de energia de um mesmo método con-

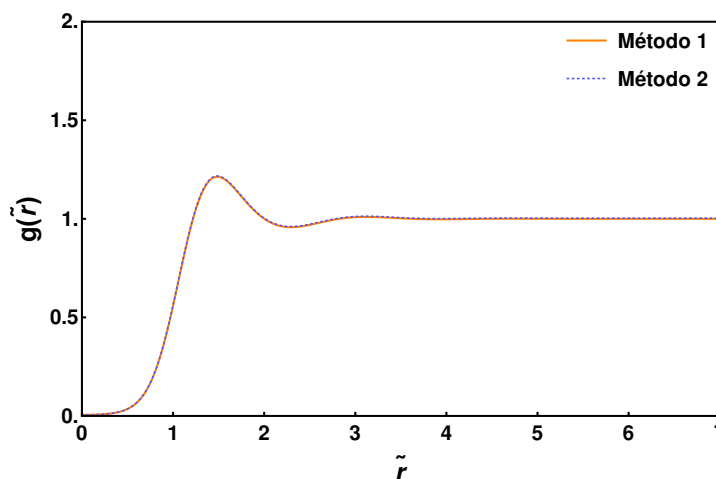


Figura 13 – Comparação entre os métodos para o potencial GEM-2. Os parâmetros utilizados foram $T=0.06$, $\rho = 0.4$ e $R = 10.0$.

Método	Raio	Energia	Tempo
01	10	0.751963	793.84
02	10	0.715402	853.32
01	15	0.752760	4056.49
02	15	0.714922	4415.25

Tabela 3 – Análise da função de distribuição de pares em $T = 0.1$ e $\tilde{\rho} = 1.0$ para o potencial GEM-4.

Método	Raio	Energia	Tempo
01	10	0.747877	301.16
02	10	0.744625	207.63
01	15	0.746505	1706.68
02	15	0.742911	1633.33

Tabela 4 – Análise da função de distribuição de pares em $T = 0.15$ e $\tilde{\rho} = 1.0$ para o potencial GEM-4.

Método	Raio	Energia	Tempo
01	10	1.943090	1005.69
02	10	1.904679	660.39
01	15	1.943688	7298.35
02	15	1.903393	3932.98

Tabela 5 – Análise da função de distribuição de pares em $T = 0.2$ e $\tilde{\rho} = 2.0$ para o potencial GEM-4.

cordam até a segunda casa decimal em ambos os casos, o que indica que o efeito de borda do sistema é baixo para os raios avaliados. Nota-se também que para baixas densidades, como indicado pela Tabela 3, o custo computacional do método 01 é mais baixo, porém os valores da energia seguem sendo maiores do que aqueles obtidos pelo método 02. Na Figura 14, é possível notar a diferença entre as funções de distribuição de pares.

O uso das funções de correlação permitiu a construção do diagrama para o potencial GEM-2 enquanto que para o GEM-4, a aplicação do método desenvolvido neste trabalho para calcular a $g(r)$ aproximou as fronteiras de transições do que é

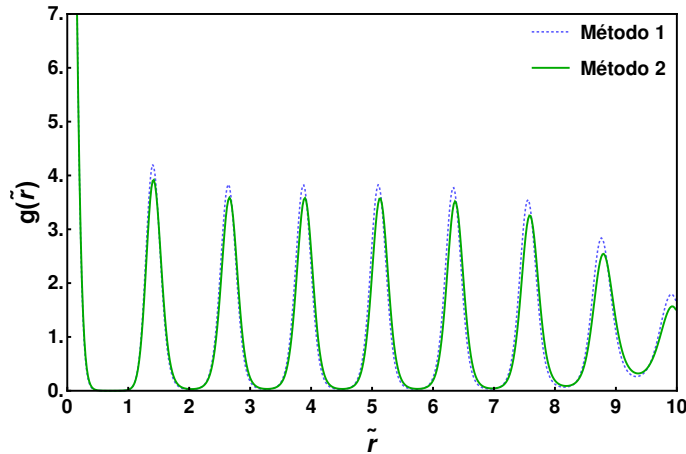


Figura 14 – Comparação entre os métodos para o potencial GEM-4. Os parâmetros utilizados foram $T=0.2$, $\rho = 2.0$ e $R = 10.0$

previsto por Prestipino (PRESTIPINO, Santi; SAIJA, Franz, 2014), melhora esta que será mostrada na seção referente ao diagrama de campo médio do potencial GEM-4.

3.3 DIAGRAMAS A NÍVEL DE CAMPO MÉDIO

Com a energia livre por partícula do sólido calculada na primeira seção por meio da teoria do funcional da densidade e campo médio (MF DFT), é possível minimizá-la em relação à largura da gaussiana para cada par de valores de temperatura e densidade assim como para cada valor inteiro do número de ocupação n_c . Desta forma obtemos valores numéricos da energia livre para cada número de ocupação. Para o líquido, desenvolvemos a \mathcal{F}/N na segunda seção e construímos métodos para computarmos a energia por meio da $g(r)$ para cada par de temperatura e densidade ao longo deste capítulo. Nos diagramas das seções seguintes foi utilizado o método desenvolvido neste trabalho para obter os valores para $g(r)$.

Para calcularmos os diagramas de fases, serão comparadas as energias livres do sólido e do líquido em sua forma adimensional ponto a ponto, para então encontrar qual possui a menor energia, sendo portanto aquela que representa o sistema físico.

3.3.1 DIAGRAMAS DE FASES MF DFT GEM-2

Para o potencial GEM-2, é possível calcular o termo de auto-interação analiticamente, pois este tem forma gaussiana assim como a função $f(\mathbf{r})$,

$$\int d\tilde{\mathbf{r}} \int d\tilde{\mathbf{r}}' V(|\tilde{\mathbf{r}} - \tilde{\mathbf{r}}'|) f(\tilde{\mathbf{r}}) f(\tilde{\mathbf{r}}') = \frac{1}{1 + 4\tilde{\sigma}^2}. \quad (95)$$

O diagrama de fases obtido pelos métodos de campo médio e teoria do funcional da densidade, representado pela Figura 15, apresenta o comportamento previsto para potenciais cuja transformada de Fourier é positiva em todo o domínio na categorização

de Likos(LIKOS, C. N. *et al.*, 2001), que é o do *melting* reentrante com temperatura máxima para solidificação.

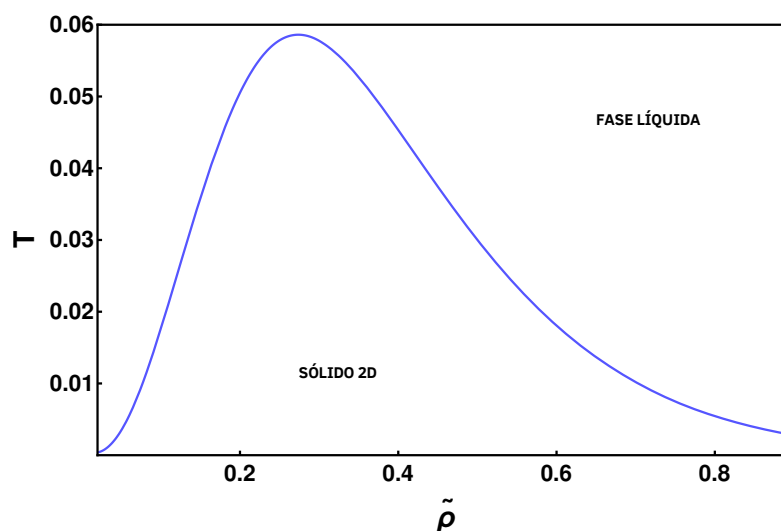


Figura 15 – Diagrama densidade-temperatura de campo médio para o potencial GEM-2.

Como mencionado anteriormente, os dois métodos apresentados neste trabalho para o cálculo da função de distribuição de pares quando aplicados para o potencial GEM-2 são equivalentes até boa aproximação e portanto geram o mesmo diagrama de fases. A partir do diagrama de campo médio, para obtermos o comportamento das transições de fase de primeira ordem é necessário resolvermos o sistema formado pelas equações (41) e (42) para cada temperatura e intervalo de densidade, utilizando os funcionais referentes a cada fase desenvolvidos neste capítulo. Como para este potencial não é possível a formação de aglomerados, o sistema de equações citado acima foi resolvido apenas para coexistência entre o líquido e o sólido com $n_c = 1$.

Assim como no diagrama de campo médio apresentado na Figura 15, é possível notar a reentrância da fase líquida até uma temperatura próxima de 0.06. Na literatura pode ser encontrado o diagrama de fase temperatura-pressão obtido por meio de simulações, nos quais a temperatura máxima de reentrância está em torno de 0.011(PRESTIPINO, Santi; SAIJA, Franz; GIAQUINTA, P., 2011), sendo assim, existe a possibilidade de a transição ser mediada por defeitos topológicos e também percebe-se que os métodos aqui aplicados capturam o comportamento qualitativo do sistema, mas ainda podem ser aprimorados por superestimarem as temperaturas de transição.

3.3.2 DIAGRAMAS DE FASES MF DFT GEM-4

Para este potencial, a auto-interação precisa ser integrada numericamente uma vez que não é possível realizar o cálculo da integral analiticamente. O diagrama para o GEM-4, exibe também o comportamento esperado, que é o da formação de sólidos em duas dimensões com números de ocupação maiores ou iguais a que um. Neste

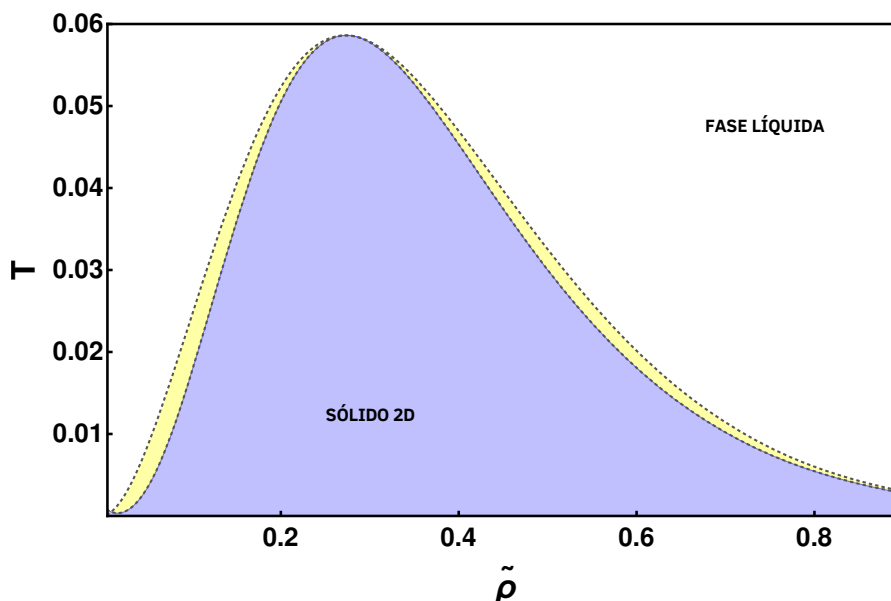


Figura 16 – Diagrama de fases temperatura-densidade para o potencial GEM-2. Em azul(cor escura), o sólido bidimensional, em amarelo(cor clara), está a coexistência entre o sólido e o líquido e em branco está representada a fase líquida.

caso, existe diferença entre utilizar o método de cálculo para a $g(r)$ desenvolvido neste capítulo e aquele advindo da literatura, pois este gera melhores resultados que o anterior, permitindo que descrevamos o diagrama de fases até a sua origem, contemplando temperaturas e densidades baixas, o que pode ser visto na Figura 17, na qual $Sd2n$ é o sólido em duas dimensões com número ocupação n_c .

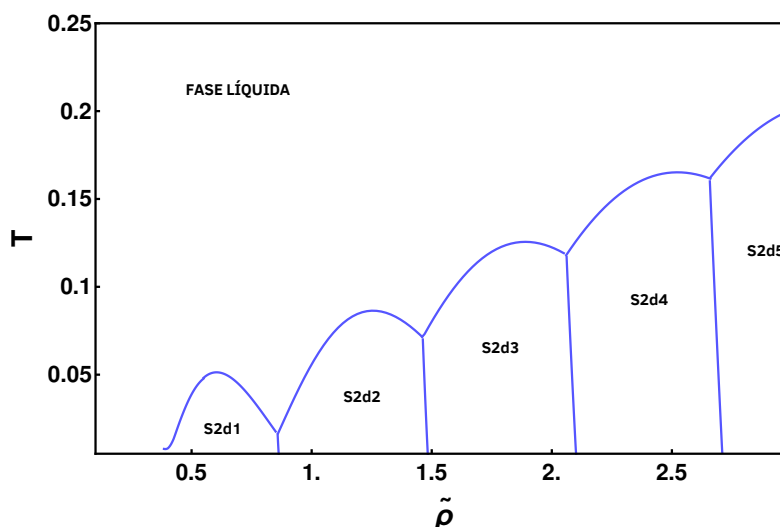


Figura 17 – Diagrama densidade-temperatura de campo médio para o potencial GEM-4.

As linhas curvas representam a fronteira entre a fase líquida e as fases sólidas com número de ocupação n e as linhas retas são os limites entre estas fases sólidas. Nota-se na figura abaixo a discrepância que os métodos para o cálculo da $g(r)$ geram

entre os diagramas a nível de campo médio para o potencial GEM-4, na qual o eixo referente à densidade não é descrito até a origem pois a partir de $\tilde{\rho} = 0.4$ o diagrama advindo do método 01 possui instabilidades.

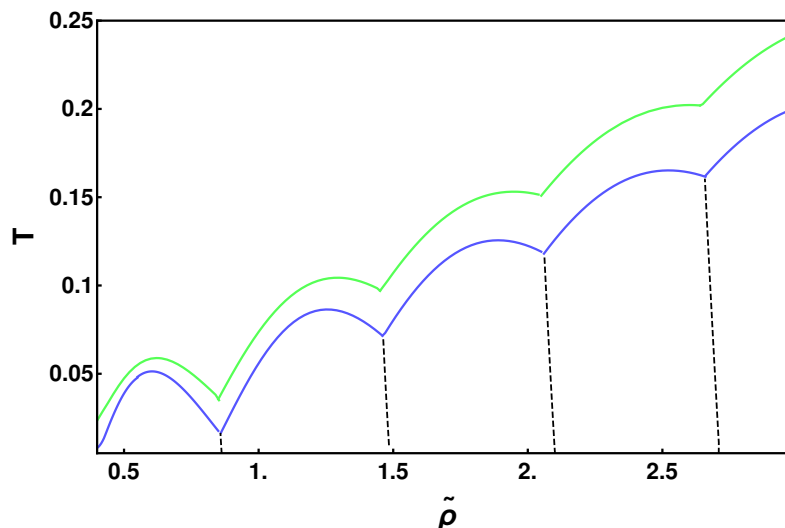


Figura 18 – Em verde, as fronteiras entre os sólidos e o líquido para $g(r)$ obtida por meio do método 01 e em azul, estas obtidas por meio do método 02. Em tracejado estão as fronteiras entre os sólidos.

Apenas por meio deste tipo de diagrama não é possível afirmar qual o tipo da transição de fase que ocorre, portanto prosseguiremos nesta seção com a análise de transições de primeira ordem. Para o potencial GEM-4, além da coexistência entre sólidos e o líquido, é possível encontrar a coexistência entre fases sólidas com diferentes números de ocupação e retas de coexistência entre três fases, como consta na figura abaixo. Portanto, o diagrama tem as seguintes regiões: S_n com coloração amarela para fases sólidas em 2D puras com número de ocupação n_c , $S(n_1 + n_2)$ e coloração azul para coexistência entre duas fases sólidas com n_c distinto, $L + S_n$ com coloração verde para coexistência entre líquido e sólido com número de ocupação n_c e a fase líquida em branco.

Na Figura 19 nota-se que esta abordagem a nível de campo médio com auxílio das funções de distribuição de pares capturou não somente o comportamento qualitativo do sistema mas também está próxima dos pontos provenientes de simulações (PRESTIPINO, Santi; SAIJA, Franz, 2014; CENCI, 2021).

Desta forma analisamos o comportamento dos dois potenciais para transições de primeira ordem por meio dos métodos desenvolvidos neste trabalho e o passo seguinte é o estudo referente às as transições de fase topológicas, por meio das equações de fluxo de renormalização e cálculo dos coeficientes elásticos, para então encontrar qual cenário ocorre em cada intervalo dos diagramas.

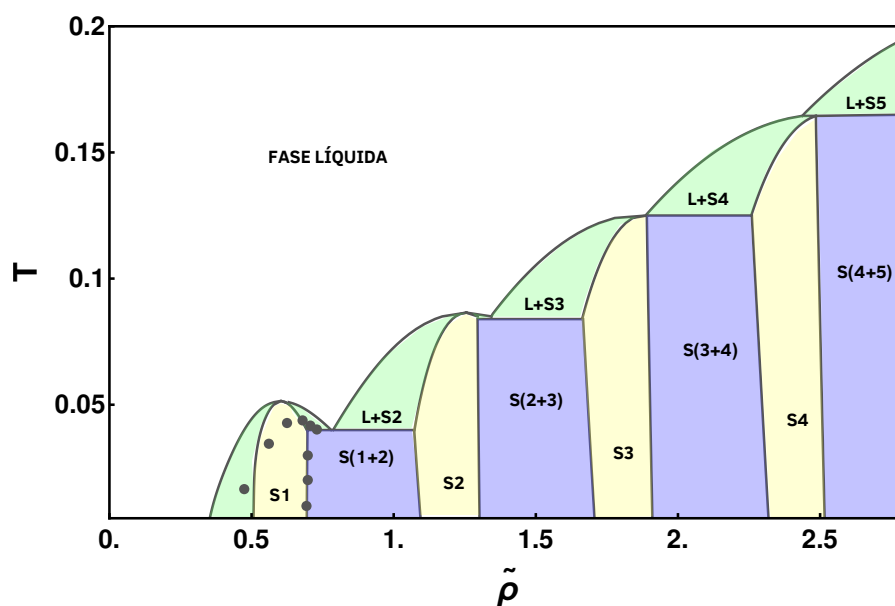


Figura 19 – Diagrama para o potencial GEM-4. Em azul (cor mais escura), está a coexistência entre os sólidos bidimensionais de diferentes números de ocupação; Em amarelo (cor mais clara), as fases puras dos sólidos; Em verde as coexistências de sólidos com o líquido e na cor branca está a fase líquida. Em cinza, pontos advindos de simulações feitas por Prestipino (PRESTIPINO, S.; SAIJA, F., 2014).

4 DERRETIMENTO MEDIADO POR DEFEITOS TOPOLÓGICOS

Com o uso da teoria de campo médio, foi possível calcularmos diagramas de fase de transições de primeira ordem tanto para o potencial GEM-2 quanto para o GEM-4. Porém, apenas esta teoria não descreve corretamente as transições de fase previstas na literatura para estes potenciais. Por meio de simulações (PRESTIPINO, Santi; SAIJA, Franz; GIAQUINTA, P., 2011; PRESTIPINO, Santi; SAIJA, Franz, 2014), sabe-se que para tais potenciais existe a possibilidade de transição do tipo KT. Portanto, faremos uso da teoria KTHNY, apresentada no Capítulo 2, para encontrar transições mediadas por defeitos topológicos - as quais são do tipo KT - e então obtermos em quais intervalos cada tipo transição ocorre para os potenciais GEM-2 e GEM-4.

Os diagramas que calcularemos identificam apenas a fronteira da transição sólido-hexático, pois o intervalo entre a fronteira sólido-hexático e hexático-líquido é ínfima quando comparada com os outros valores do diagrama e por este motivo, não foi possível de ser computada dentro de nossas análises. Então, o sistema de equações que iremos solucionar será aquele referente às deslocações,

$$\frac{dK^{-1}}{dl} = \frac{3\pi}{2} y^2(l) e^{K(l)/8\pi} I_0 \left[\frac{K(l)}{8\pi} \right] - \frac{3\pi}{4} y^2(l) e^{K(l)/8\pi} I_1 \left[\frac{K(l)}{8\pi} \right] \quad (96)$$

$$\frac{dy(l)}{dl} = \left[2 - \frac{K(l)}{8\pi} \right] y(l) + 2\pi y^2(l) e^{K(l)/16\pi} I_0 \left[\frac{K(l)}{8\pi} \right], \quad (97)$$

o qual já foi indicado nas Eqs. (48) e (49). As condições iniciais para esse sistema são dadas por $K(0) = \frac{a^2}{k_B T} \frac{4\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda}$ e $y(0) = e^{-E_c/k_B T}$, então nota-se que estas requerem os valores dos coeficientes elásticos, da energia de deslocação isolada, E_c , cujo valor já foi calculado no Capítulo 2 como sendo $0.0200005K$, em que K é a rigidez, e também valores de temperatura e do parâmetro da rede, o qual depende da densidade. A solução deste sistema para $K(l)$ resulta na rigidez renormalizada, $K(+\infty)$, e é por meio desta que, para cada densidade, obtemos a transição através da queda abrupta do valor de $K(+\infty)$ a zero em função da temperatura.

A seção seguinte será dedicada a obtermos uma maneira para calcular estes coeficientes, fazendo uso da parte energética do funcional para o sólido encontrado por meio teoria do funcional da densidade, para então ser possível solucionarmos o sistema de equações acima e construirmos os diagramas de fase comparando ambos os tipos de transição.

4.1 CÁLCULO DOS COEFICIENTES ELÁSTICOS

Para encontrarmos em quais intervalos de temperatura e densidade as transições de fase mediadas por defeitos topológicos ocorrem, é necessário calcularmos os coeficientes elásticos do sistema, μ e λ , pois estes coeficientes aparecem como

condições iniciais para utilizarmos as equações de fluxo de renormalização. Esta seção será dedicada a obtermos expressões para os coeficientes a partir do funcional de campo médio para a energia dos sólidos no espaço de Fourier e também serão incluídas flutuações no perfil de densidade por meio do campo de deslocamentos.

O funcional utilizado ao longo deste trabalho para a parte energética do sólido bidimensional é dado por

$$\mathcal{H}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int d^2\mathbf{r} \int d^2\mathbf{r}' V(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}'), \quad (98)$$

e de acordo com a forma que definimos o perfil de densidade, inserindo efeitos da temperatura por meio da soma de gaussianas, é possível reescrevermos a equação acima como

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{1}{2} \int d^2\mathbf{r} \int d^2\mathbf{r}' V(\mathbf{r}-\mathbf{r}') n_c \sum_i f(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) n_c \sum_j f(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_j) \\ &= \frac{1}{2} n_c^2 \sum_{i,j} \int d^2\mathbf{r} \int d^2\mathbf{r}' V(\mathbf{r}-\mathbf{r}') f(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}'+\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j), \end{aligned} \quad (99)$$

na qual n_c é o número de ocupação por sítio na rede. Ao considerarmos um potencial efetivo, o funcional pode ser escrito na forma

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ef}(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j), \quad (100)$$

na qual o potencial citado é dado por

$$V_{ef}(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j) = n_c^2 \int d^2\mathbf{r} \int d^2\mathbf{r}' V(\mathbf{r}-\mathbf{r}') f(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}'+\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j). \quad (101)$$

Consideraremos agora as posições r_i e r_j como os sítios da rede somados a um campo de distorções, $\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_i + \mathbf{u}(\mathbf{R}_i)$, no qual \mathbf{R}_i são os vetores da rede triangular ($\mathbf{R}_i = a(n\mathbf{e}_1 + m\mathbf{e}_2)$, com $\mathbf{e}_1 = (1,0)$ e $\mathbf{e}_2 = (-1/2, \sqrt{3}/2)$), de modo que obtemos um funcional para a energia interna *coarse-grained* e então desta maneira este se torna

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ef}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j + \mathbf{u}(\mathbf{R}_i) - \mathbf{u}(\mathbf{R}_j)). \quad (102)$$

Para encontrarmos os coeficientes elásticos estaremos considerando temperaturas finitas, porém baixas o suficiente de modo que é possível realizar a expansão na forma abaixo.

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ef}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left\{ \partial_x V_{ef}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) (u_x(\mathbf{R}_i) - u_x(\mathbf{R}_j)) + \partial_y V_{ef}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) (u_y(\mathbf{R}_i) - u_y(\mathbf{R}_j)) \right\} \end{aligned} \quad (103)$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{2} \{ \partial_x^2 V_{ef}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) (u_x(\mathbf{R}_i) - u_x(\mathbf{R}_j))^2 + \partial_y^2 V_{ef}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) (u_y(\mathbf{R}_i) - u_y(\mathbf{R}_j))^2 \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \partial_{x,y} V_{ef}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) (u_x(\mathbf{R}_i) - u_x(\mathbf{R}_j)) (u_y(\mathbf{R}_i) - u_y(\mathbf{R}_j)) \}.
\end{aligned}$$

O segundo e terceiro termo, lineares em $u_i(\mathbf{R}_i) - u_i(\mathbf{R}_j)$, podem ser somados por i e j sem restrições pois para $i = j$ a diferença entre o campo \mathbf{u} vai a zero e os termos com $i \neq j$ se cancelarão aos pares. Por conveniência, escreveremos a equação anterior no espaço de Fourier, calculando cada conjunto de termos separadamente. Iniciaremos pelos termos que estão na forma

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} f(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) (u(\mathbf{R}_i) - u(\mathbf{R}_j))^2, \quad (104)$$

na qual a função f é referente às derivadas de segunda ordem aplicadas ao potencial efetivo. A transformada de Fourier em uma rede triangular infinita é definida como

$$\begin{aligned}
u(\mathbf{r}_i) &= \frac{\sqrt{3}a^2}{2} \int \frac{d^2\mathbf{k}}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \hat{u}(\mathbf{k}), \\
\hat{u}(\mathbf{k}) &= \sum_i e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} u(\mathbf{r}_i)
\end{aligned} \quad (105)$$

e então podemos retornar isto na Eq. (104), obtendo

$$\frac{1}{2} \frac{3a^4}{4} \sum_{i,j} \int \frac{d^d k}{(2\pi)^2} \frac{d^d k'}{(2\pi)^2} f(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \left\{ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_i} - 2e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_j} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_j} \right\} \hat{u}(\mathbf{k}) \hat{u}(\mathbf{k}'). \quad (106)$$

Entretanto, nota-se que as somas do primeiro e do último conjunto de exponenciais da equação acima multiplicados pela função $f(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$ podem ser reescritas como

$$\sum_{i,j} f(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) e^{(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}_i} = \sum_i f(\mathbf{R}_i) e^{(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}_i} \sum_j e^{j(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}_j}. \quad (107)$$

Em seguida apresentamos a relação, que é referente à transformada de Fourier na rede triangular,

$$\sum_i 1 \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} = \delta(\mathbf{k}) \frac{2(2\pi)^2}{\sqrt{3}a^2}, \quad (108)$$

e aplicamos essa relação à Eq.(107), obtendo

$$\frac{2}{\sqrt{3}a^2} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \hat{f}(\mathbf{k} + \mathbf{k}') (2\pi)^2. \quad (109)$$

O próximo termo da Eq. (106) que reescreveremos tem a forma

$$\sum_{i,j} f(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i + i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_j} = \sum_{i,j} f(\mathbf{R}_j) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j + i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_j} = \hat{f}(\mathbf{k}) \frac{2(2\pi)^2}{\sqrt{3}a^2} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}'), \quad (110)$$

na qual foi utilizada a relação presente na Eq. (108). Portanto, a Eq. (106), referente aos termos quadráticos na diferença entre as componentes do campo de deslocações, é descrita no espaço de Fourier na forma:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{3}a^2}{2} \right) \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \hat{u}(\mathbf{k}) \hat{u}(-\mathbf{k}) (2\hat{f}(0) - 2\hat{f}(\mathbf{k})). \quad (111)$$

Para o último termo da Eq. (103) faremos um procedimento similar ao anterior, obtendo

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{i,j} f(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) (u_x(\mathbf{R}_i) - u_x(\mathbf{R}_j)) (u_y(\mathbf{R}_i) - u_y(\mathbf{R}_j)) \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \right) \int \frac{d^2k d^2k'}{(2\pi)^2} \hat{u}_x(\mathbf{k}) \hat{u}_y(\mathbf{k}') \{ 2\hat{f}(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') - 2\hat{f}(\mathbf{k}) \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \} \\ &= \frac{1}{2} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \hat{u}_x(\mathbf{k}) \hat{u}_y(-\mathbf{k}) (2\hat{f}(0) - 2\hat{f}(\mathbf{k})). \end{aligned} \quad (112)$$

Então, temos que

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}a^2}{2} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \left(2 \left(\frac{1}{2} \partial_x^2 V_{ef}(\mathbf{R}) \right)^{FT} (0) - 2 \left(\frac{1}{2} \partial_x^2 V_{ef}(\mathbf{R}) \right)^{FT} (\mathbf{k}) \right) \hat{u}_x(\mathbf{k}) \hat{u}_x(-\mathbf{k}) \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}a^2}{2} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \left(2 \left(\frac{1}{2} \partial_y^2 V_{ef}(\mathbf{R}) \right)^{FT} (0) - 2 \left(\frac{1}{2} \partial_y^2 V_{ef}(\mathbf{R}) \right)^{FT} (\mathbf{k}) \right) \hat{u}_y(\mathbf{k}) \hat{u}_y(-\mathbf{k}) \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}a^2}{2} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \left(2 (\partial_{x,y} V_{ef}(\mathbf{R}))^{FT} (0) - 2 (\partial_{x,y} V_{ef}(\mathbf{R}))^{FT} (\mathbf{k}) \right) \hat{u}_x(\mathbf{k}) \hat{u}_y(-\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (113)$$

na qual $(\partial_x^2 V_{ef}(\mathbf{R}))^{FT}(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \partial_x^2 V_{ef}(\mathbf{R})$.

Com intuito de encontrarmos os coeficientes elásticos em termos da transformada de Fourier do potencial, podemos escrever $V_{ef}(\mathbf{R})$ como

$$V_{ef}(\mathbf{R}) = \int_{ZB} \frac{d^2\mathbf{q}}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \hat{V}_{ef}(\mathbf{q}), \quad (114)$$

em que

$$\hat{V}_{ef}(\mathbf{q}) = n_c^2 \hat{V}(\mathbf{q}) \hat{f}(\mathbf{q}) \hat{f}(-\mathbf{q}). \quad (115)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}a^2}{2} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \sum_{\mathbf{R}} \left(1 - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \right) \partial_x^2 V_{ef}(\mathbf{R}) \hat{u}_x(\mathbf{k}) \hat{u}_x(-\mathbf{k}) \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}a^2}{2} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \sum_{\mathbf{R}} \left(1 - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \right) \partial_y^2 V_{ef}(\mathbf{R}) \hat{u}_y(\mathbf{k}) \hat{u}_y(-\mathbf{k}) \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}a^2}{2} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \sum_{\mathbf{R}} 2 \left(1 - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \right) \partial_{x,y} V_{ef}(\mathbf{R}) \hat{u}_x(\mathbf{k}) \hat{u}_y(-\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (116)$$

Podemos ainda expandir a exponencial ao considerarmos comprimentos de onda longos, o que condiz com nosso funcional *coarse-grained*, e notarmos que os termos com a unidade se cancelam. Ao aplicarmos a derivada no primeiro termo da equação acima com $V_{ef}(\mathbf{R})$ no espaço de Fourier, obtemos

$$= \frac{\sqrt{3}a^2}{4} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \left[- \sum_{\mathbf{R}} \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})^2}{2} \int \frac{d^2q}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \hat{V}_{ef}(\mathbf{q}) q_x^2 \right] \hat{u}_x(\mathbf{k}) \hat{u}_x(-\mathbf{k}). \quad (117)$$

O cálculo para o segundo e o terceiro termo é feito de forma análoga, resultando no funcional

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{\sqrt{3}a^2}{4} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \left[- \sum_{\mathbf{R}} \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})^2}{2} \int \frac{d^2q}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \hat{V}_{ef}(\mathbf{q}) q_x^2 \right] \hat{u}_x(\mathbf{k}) \hat{u}_x(-\mathbf{k}) \\ & + \frac{\sqrt{3}a^2}{4} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \left[- \sum_{\mathbf{R}} \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})^2}{2} \int \frac{d^2q}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \hat{V}_{ef}(\mathbf{q}) q_y^2 \right] \hat{u}_y(\mathbf{k}) \hat{u}_y(-\mathbf{k}) \\ & + \frac{\sqrt{3}a^2}{4} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \left[- \sum_{\mathbf{R}} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})^2 \int \frac{d^2q}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \hat{V}_{ef}(\mathbf{q}) q_x q_y \right] \hat{u}_x(\mathbf{k}) \hat{u}_y(-\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (118)$$

Este funcional em longos comprimentos de onda pode ser comparado com o funcional elástico (LANDAU, L. *et al.*, 1986) ao realizarmos o produto $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = k_x R_x + k_y R_y$,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{elastic} = & \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}a^2}{2} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \left((2\mu + \lambda) k_x^2 + \mu k_y^2 \right) \hat{u}_x(\mathbf{k}) \hat{u}_x(-\mathbf{k}) \\ & + \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}a^2}{2} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \left((2\mu + \lambda) k_y^2 + \mu k_x^2 \right) \hat{u}_y(\mathbf{k}) \hat{u}_y(-\mathbf{k}) \\ & + \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}a^2}{2} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} (2(\mu + \lambda) k_x k_y) \hat{u}_x(\mathbf{k}) \hat{u}_y(-\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (119)$$

e então obtemos os coeficientes elásticos

$$\begin{aligned} 2\mu + \lambda = & - \sum_{\mathbf{R}} \frac{R_x^2}{2} \int \frac{d^2q}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \hat{V}_{ef}(\mathbf{q}) q_x^2 \\ \mu = & - \sum_{\mathbf{R}} \frac{R_y^2}{2} \int \frac{d^2q}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \hat{V}_{ef}(\mathbf{q}) q_x^2, \end{aligned} \quad (120)$$

os quais tem uma dependência com a largura das gaussianas via V_{ef} , e essa σ é obtida por meio da minimização do funcional da energia livre para o sólido via campo médio. As expressões presentes na Eq. (120) podem ser visualizadas para o potencial GEM-2 nas Figuras 20a e 20b.

Segundo a Figura 20a, o comportamento de μ - o qual diminui com a temperatura para densidades superiores a $\bar{\rho} = 0.3$ - é o esperado, de acordo com o diagrama encontrado para campo médio neste trabalho, pois nestas densidades não há reentrância, então com o aumento da temperatura a rigidez do sistema deve diminuir. Nas

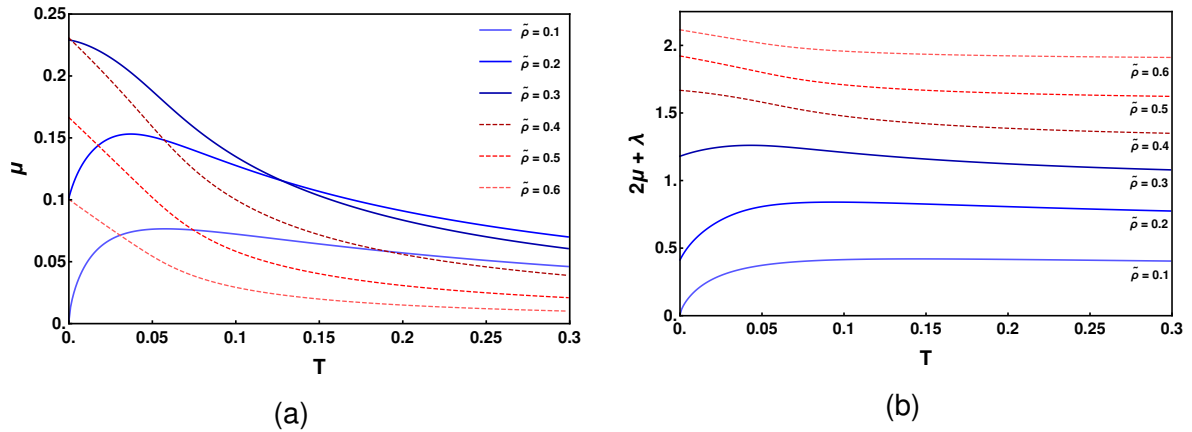


Figura 20 – Gráficos dos coeficientes elásticos por temperatura em densidades $\tilde{\rho} = 0.1, \tilde{\rho} = 0.2, \tilde{\rho} = 0.3, \tilde{\rho} = 0.4, \tilde{\rho} = 0.5$ e $\tilde{\rho} = 0.6$ para o potencial GEM-2.

regiões em que o diagrama a nível de campo médio prevê a reentrância, o comportamento obtido é o de que, a uma mesma densidade, a rigidez do sistema aumenta com a temperatura até certo valor desta e em seguida volta a diminuir. Para o coeficiente $2\mu + \lambda$, que está representado na Figura 20b é possível notar inclinações diferentes à temperaturas baixas para densidades antes e após a possibilidade de reentrância. Nota-se que as temperaturas nos gráficos acima são muito maiores do que o previsto via teoria de campo médio, porém elas trazem a informação de que o comportamento que obtemos para região em que há transição é diferente daquele de temperaturas acima da escala analisada nos diagramas.

Uma vez definida a forma que utilizaremos para os coeficientes, nas seções seguintes faremos uso destes e resolveremos numericamente as equações de fluxo de renormalização para então calcularmos os diagramas de fase de transições contínuas para os potenciais GEM-2 e GEM-4 e desta forma poderemos descobrir qual cenário é dominante para estes potenciais em todos os regimes de temperatura e densidade, de acordo com as teorias construídas neste trabalho.

4.2 DIAGRAMAS DE TRANSIÇÕES DE FASE TOPOLÓGICAS

Dispondo agora de uma forma de calcular os coeficientes elásticos, nesta seção apresentaremos as curvas que representam a fronteira de fase entre os sólidos com número de ocupação n_c e o líquido, obtidas por meio da solução das equações de fluxo de renormalização, as quais nos permitem obter a rigidez renormalizada para cada temperatura e densidade, e então verificar, para cada densidade, qual é a temperatura na qual esta tem seu valor se modificando abruptamente a zero, marcando este tipo de transição.

4.2.1 DIAGRAMA DE FASES PARA TRANSIÇÃO TOPOLÓGICA GEM-2

Devido à forma deste potencial, é possível calcular de maneira analítica a integral presente na Eq. (120). Então, com este resultado, encontramos o valor dos coeficientes elásticos e por consequência calculamos a rigidez K , a qual entrará como condição inicial para determinarmos a rigidez renormalizada para cada densidade, e deste modo obtivemos o diagrama de fases para o derretimento mediado por defeitos topológicos.

Ao construirmos o diagrama de fases que está presente na Figura 21, nota-se que o cenário encontrado é o de transições de fase contínuas, pois neste tipo de transição o derretimento ocorre a temperaturas mais baixas do que o previsto para as transições de fase de primeira ordem. Para compararmos nosso resultado com o que

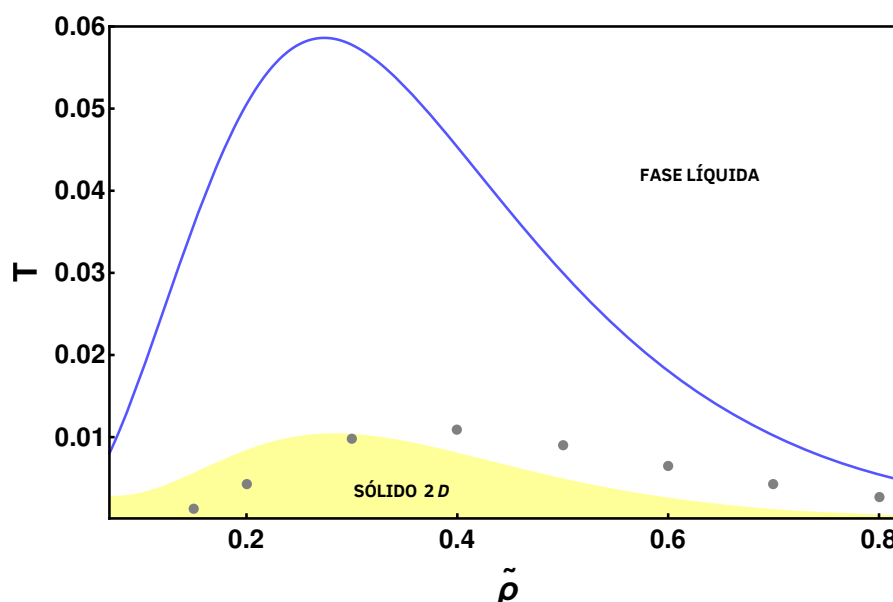


Figura 21 – Diagrama de fases para o potencial GEM-2 com comparação entre a linha de transição obtida por campo médio e transições topológicas. Em azul, a fronteira entre fases encontrada via campo médio e em amarelo, sólido encontrado por meio das equações de fluxo de renormalização. Em cinza, estão os resultados da simulação para a transição sólido-hexático realizada por Rômulo Cenci, com $N=4096$.

consta na literatura, podemos utilizar o trabalho desenvolvido por Prestipino e Saija (PRESTIPINO, Santi; SAIJA, Franz; GIAQUINTA, P., 2011). O diagrama temperatura-pressão encontrado por estes autores foi obtido via simulações e o cenário identificado é o de transição contínua com fase intermediária, que é o previsto pela teoria KTHNY, e a temperatura máxima para a existência do sólido é aproximadamente $T = 0.011$. Desta forma, é possível observar que a transição mediada pelos defeitos topológicos na Figura 21 atinge um valor máximo de temperatura para o sólido semelhante. Além disso, quando comparado com os pontos que representam a transição sólido-hexático obtidos por meio de simulação, nota-se que as temperaturas de transição são similares

e também que nosso diagrama está deslocado, sendo que este *shift* pode ser advindo da forma com que o cálculo da energia dos defeitos foi realizado, pois este é um estimado.

4.2.2 DIAGRAMA DE FASES PARA TRANSIÇÃO TOPOLÓGICA GEM-4

Por existir a possibilidade da formação de aglomerados para este potencial, a análise via grupo de renormalização é feita para o *melting* de cada sólido com número de ocupação distinto, por toda a faixa de densidades na qual este é encontrado no diagrama de transições de primeira ordem. Por exemplo, para o sólido com número de ocupação $n_c = 1$, o intervalo de densidades avaliado inicia pelo primeiro valor de densidade no qual a coexistência entre este sólido e o líquido ocorre e este intervalo se estende até o valor máximo de densidade em que existem coexistências deste sólido com aquele de $n_c = 2$. Para o restante dos sólidos com número de ocupação n_c , o intervalo inicia no valor mínimo de densidade referente à coexistência deste com $n_c - 1$ e se prolonga até o valor máximo da densidade para a coexistência entre este e $n_c + 1$. Isto é possível de ser visualizado graficamente pelo intervalo em que cada curva laranja se encontra na Figura 22.

Deste modo, obtemos o diagrama que está apresentado na Figura 22, no qual só constam as curvas de transição mediada por defeitos topológicos até $n_c = 3$ pois acima deste valor para o número de ocupação estas curvas aparecem em temperaturas mais altas que aquelas para transições de primeira ordem dos sólidos com $n_c > 3$.

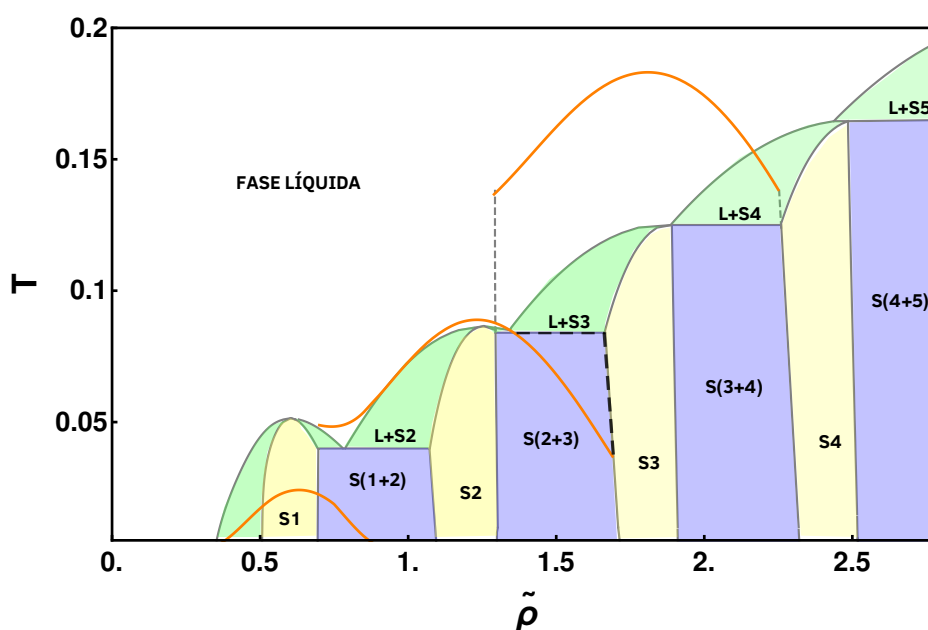


Figura 22 – Diagrama para o potencial GEM-4. Em azul, verde e amarelo estão as regiões obtidas por transições de primeira ordem e em laranja se encontram as curvas de transição topológica, sendo estas da esquerda para a direita referentes à $n_c = 1$, $n_c = 2$ e $n_c = 3$.

É importante ressaltar que a transição líquido-sólido que ocorre no sistema é aquela que se dá na menor temperatura para cada sólido com número de ocupação distinto. Pois, por exemplo, ao aumentarmos a temperatura em $n_C = 1$, o sistema já terá derretido ao encontrar a linha de transição de fase de 1ª ordem e ao fazermos o caminho inverso reduzindo temperatura, podemos ter o sistema sendo um sólido por meio da teoria de transição de 1ª ordem, porém os defeitos topológicos impedem a formação deste acima da linha laranja para $n_C = 1$.

Visto então que acima das curvas em laranja o sólido bidimensional se torna líquido, podemos começar analisando a curva para $n_C = 3$. Nota-se que acima desta existe apenas a coexistência entre líquido e sólido com $n_C = 4$, portanto para as densidades referentes ao sólido $n_C = 3$, o *melting* é mediado por transições de primeira ordem. Ao observar a segunda curva, é possível notar que para densidades menores do que aquela na qual a curva laranja intercepta a linha de coexistência entre os sólido de $n_C = 2$ e $n_C = 3$, em temperatura próxima de 0.08, até o início desta curva, as transições também serão de primeira ordem para $n_C = 2$. Porém, para bloco no qual há coexistência entre $n_C = 2$ e $n_C = 3$, acima da linha laranja ocorre o *melting* via transição topológica e então da curva laranja até as linhas tracejadas não há mais sólido com $n_C = 2$. Por fim, abaixo da curva de transições topológicas para $n_C = 1$ temos coexistência entre líquido e este sólido, assim como entre sólidos de $n_C = 1$ e $n_C = 2$, além da fase pura para $n_C = 1$. Acima desta curva considera-se que o sólido com $n_C = 1$ já passou pelo derretimento.

O cenário aqui encontrado é o de que sólidos com número de ocupação maior ou igual a $n_C = 3$ não apresentam *melting* mediado por defeitos topológicos, apenas transições de primeira ordem, a qual é mediada pelo aumento do termo referente à entropia. Enquanto que para o número de ocupação $n_C = 1$ e um intervalo de densidades para o sólido cujo número de ocupação é $n_C = 2$, os defeitos topológicos do sistema são os responsáveis pelo mecanismo de transição. Ao compararmos este diagrama com o trabalho de Prestipino (PRESTIPINO, Santi; SAIJA, Franz, 2014) que está na Figura 23, nota-se que a transição topológica para $n_C = 1$ ocorre em temperaturas menores do previsto por esta simulação, porém o tipo de transição para o derretimento está de acordo. O *melting* para $n_C = 2$, assim como no artigo citado, é de primeira ordem para o sólido puro, o qual ocorre entre as densidades $\tilde{\rho} = 1.06$ e $\tilde{\rho} = 1.29$. Em nossas análises, a transição do tipo KT para $n_C = 2$ ocorre apenas no intervalo de densidades que estão marcadas pelas linhas tracejadas na Figura 22. De acordo com os autores do diagrama na Figura 23, o derretimento em temperaturas altas é acontece via uma transição de fase de primeira ordem, o que concorda com o diagrama encontrado neste trabalho.

Além disso, Prestipino e Saija mencionam a necessidade de maior entendimento a respeito do sistema na região da Figura 23 em que consta um ponto de interrogação.

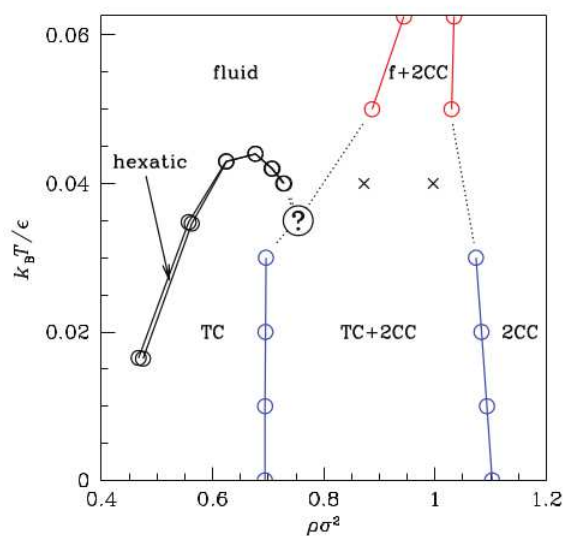


Figura 23 – Diagrama de fases para o potencial GEM-4. Fonte: (PRESTIPINO, Santi; SAIJA, Franz, 2014).

Portanto em nosso diagrama, não é possível afirmarmos o que ocorre com o sistema acima das curvas de transição topológica para os sólidos com $n_c = 1$ e $n_c = 2$, pois são regiões similares à esta.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

O estudo desenvolvido neste trabalho teve como objetivo investigar o derretimento da fase sólida em sistemas de partícula com caroço mole em duas dimensões. Para isto, foi feito uso da teoria de campo médio com a teoria do funcional da densidade juntamente com aproximações elaboradas neste trabalho de modo a construirmos um funcional de energia livre para a fase líquida e outro para a fase sólida. Além disso, fizemos uso de dois métodos para o cálculo da função de correlação de pares - sendo um deles desenvolvido nesta dissertação e também apresentamos o estudo de transições de fase de primeira ordem e de transições topológicas por intermédio da teoria KTHNY.

Empregamos a DFT de campo médio para descrever os funcionais da energia livre, sendo que foi utilizado um funcional para a fase líquida e outro para a fase sólida, pois não foi possível calcular o diagrama para o potencial GEM-2 apenas com um funcional descrevendo ambas as fases. A fase sólida manteve o funcional de campo médio sem fazer uso de correlações mas consideramos efeitos de temperatura, permitindo que o perfil de densidade local fosse dado por soma de gaussianas centradas em sítios da rede e não apenas definido pela soma de funções delta. Em razão de trabalharmos com dois funcionais, foi necessário o desenvolvimento de um método para encontrarmos a $g(r)$ em cada par de temperatura e densidade, pois a expressão para a energia interna de um líquido depende desta. Por meio deste caminho, além de obtermos o diagrama de campo médio para o potencial GEM-2, melhoramos os resultados para o GEM-4 quando comparados com um único funcional em ambas as fases, as diferindo apenas pelo valor do perfil de densidade (sendo constante ou uma soma de gaussianas) e o valor de σ , que toma o limite $\sigma \rightarrow \infty$ para o líquido. Para estudarmos transições de fases mediadas por defeitos topológicos, revisamos conceitos de deslocamentos e disclinações e fizemos uso do hamiltoniano elástico para calcularmos os coeficientes de Lamé, os quais são parâmetros necessários para resolver as equações de fluxo de renormalização e encontrarmos diagramas em que as transições são mediadas por estes defeitos.

A respeito dos cenários obtidos, para o potencial GEM-2 a transição dominante em todo o intervalo de temperatura e densidade avaliado é aquela prevista pela teoria KTHNY, de transições contínuas, resultado este que concorda com o que consta na literatura. Para o potencial GEM-4, observamos que para o sólido bidimensional com número de ocupação $n_c = 1$ o derretimento ocorre por meio de transições contínuas e para $n_c = 2$ o *melting* possui transição topológica para um intervalo de densidades e transição de primeira ordem para outro intervalo. Em sólidos com número de ocupação maior ou igual a $n_c = 3$, obtemos apenas transições de primeira ordem para o derretimento e este mesmo tipo de transição é o que ocorre na mudança de fase entre

os sólidos com diferentes números de ocupação.

Podemos aplicar os métodos aqui desenvolvidos a potenciais de caroço mole formadores ou não de aglomerados, para além dos modelos da classe GEM- α , tendo como restrições apenas o potencial ser isotrópico e possuir transformada de Fourier. Além disso, é possível aprimorar o cálculo dos termos referentes à entropia e à energia interna do líquido, na maneira como é feito por Prestipino (PRESTIPINO, Santi; GIAQUINTA, P. V., 2020), assim como analisar como nossos resultados para a $g(r)$ se comparam com métodos de equações integrais com fechamento, amplamente utilizados na literatura, como HNC e PY. Este trabalho, que foi aplicado para sistemas bidimensionais, pode ser generalizado para sistemas em três dimensões, cujos potenciais possuam as restrições informadas.

REFERÊNCIAS

AHMAD, Usama; AHMAD, Zeeshan; KHAN, Ahmed Abdullah; AKHTAR, Juber; SINGH, Satya Prakash; AHMAD, Farhan Jalees. Strategies in Development and Delivery of Nanotechnology Based Cosmetic Products. EN. **Drug Res (Stuttg)**, v. 68, n. 10, p. 545–552, set. 2018. Edition: 26.03.2018 545. ISSN 2194-9379 DOI - 10.1055/a-0582-9372.

ANDERSEN, Hans C.; WEEKS, John D.; CHANDLER, David. Relationship between the Hard-Sphere Fluid and Fluids with Realistic Repulsive Forces. **Physical Review A**, v. 4, n. 4, p. 1597–1607, out. 1971. Publisher: American Physical Society.

ANDERSON, Joshua A.; ANTONAGLIA, James; MILLAN, Jaime A.; ENGEL, Michael; GLOTZER, Sharon C. Shape and Symmetry Determine Two-Dimensional Melting Transitions of Hard Regular Polygons. en. **Physical Review X**, v. 7, n. 2, p. 021001, abr. 2017. ISSN 2160-3308.

ARCHER, A. J.; WALTERS, M. C.; THIELE, U.; KNOBLOCH, E. Solidification in soft-core fluids: Disordered solids from fast solidification fronts. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 90, p. 042404, 4 out. 2014.

ARCHER, Andrew J.; CHACKO, Blesson; EVANS, Robert. The standard mean-field treatment of inter-particle attraction in classical DFT is better than one might expect. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 147, n. 3, p. 034501, jul. 2017. ISSN 1089-7690.

BARRAT, Jean-Louis; HANSEN, J-P. Basic Concepts for Simple and Complex Liquids. **Physics Today - PHYS TODAY**, v. 58, p. 56–57, jan. 2005.

BARRETT, Jonathan C. Some estimates of the surface tension of curved surfaces using density functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 14, p. 144705, 2006. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.2179425>.

BEALE, P.D. **Statistical Mechanics**. [S.l.]: Elsevier Science, 1996. ISBN 9780080541716.

BERNARD, Etienne P.; KRAUTH, Werner. Two-Step Melting in Two Dimensions: First-Order Liquid-Hexatic Transition. **Physical Review Letters**, v. 107, n. 15, p. 155704, out. 2011. Publisher: American Physical Society.

CENCI, R. Formação de cristais de aglomerados em sistemas de partículas repulsivas. **Dissertação (Mestrado) — UFSC**, 2021.

DU, Di; DOXASTAKIS, Manolis; HILOU, Elaa; BISWAL, Sibani Lisa. Two-dimensional melting of colloids with long-range attractive interactions. **Soft Matter**, The Royal Society of Chemistry, v. 13, p. 1548–1553, 8 2017.

GRAF, Hartmut; LÖWEN, Hartmut. Density functional theory for hard spherocylinders: phase transitions in the bulk and in the presence of external fields. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 11, n. 6, p. 1435–1452, jan. 1999.

HALPERIN, B. I.; NELSON, David R. Theory of Two-Dimensional Melting. **Physical Review Letters**, v. 41, n. 2, p. 121–124, jul. 1978. Publisher: American Physical Society.

HANSEN, J.P.; MCDONALD, I.R. **Theory of Simple Liquids**. [S./]: Elsevier Science, 2006. ISBN 9780080455075.

HEILMEIER, George H. LIQUID-CRYSTAL DISPLAY DEVICES. **Scientific American**, Scientific American, a division of Nature America, Inc., v. 222, n. 4, p. 100–107, 1970. ISSN 00368733, 19467087.

HENDERSON, D. **Fundamentals of Inhomogeneous Fluids**. [S./]: CRC Press, 2021. ISBN 9781000148046.

HUGHES, Adam P.; THIELE, Uwe; ARCHER, Andrew J. An introduction to inhomogeneous liquids, density functional theory, and the wetting transition. **American Journal of Physics**, v. 82, n. 12, p. 1119–1129, 2014. eprint: <https://doi.org/10.1119/1.4890823>.

JAEGER, Gregg. The Ehrenfest Classification of Phase Transitions: Introduction and Evolution. en. **Archive for History of Exact Sciences**, v. 53, n. 1, p. 51–81, mai. 1998. ISSN 0003-9519, 1432-0657.

KAPFER, Sebastian C.; KRAUTH, Werner. Two-Dimensional Melting: From Liquid-Hexatic Coexistence to Continuous Transitions. **Physical Review Letters**, v. 114, n. 3, p. 035702, jan. 2015. Publisher: American Physical Society.

KARDAR, M. **Statistical Physics of Fields**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2007. ISBN 9780521873413.

KHALI, Shubhendu Shekhar; CHAKRABORTY, Dipanjan; CHAUDHURI, Debasish. Two-step melting of the Weeks–Chandler–Anderson system in two dimensions. **Soft Matter**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 17, n. 12, p. 3473–3485, 2021. ISSN 1744-6848.

KLEINERT, H. **Gauge fields in condensed matter physics**. [S.l.: s.n.], 2000. Part 3.

KOSTERLITZ, J. M.; THOULESS, D. J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. en. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 6, n. 7, p. 1181–1203, abr. 1973. Publisher: IOP Publishing. ISSN 0022-3719.

LANDAU, L.D.; LIFSHITZ, E.M.; KOSEVICH, A.M.; SYKES, J.B.; PITAEVSKII, L.P.; REID, W.H. **Theory of Elasticity: Volume 7**. [S.l.]: Elsevier Science, 1986. (Course of theoretical physics). ISBN 9780750626330.

LANDAU, Lev Davidovich. On the theory of phase transitions. I. **Phys. Z. Sowjet.**, v. 11, p. 26, 1937.

LANG, A.; LIKOS, C.; WATZLAWEK, M.; LÖWEN, Hartmut. Fluid and solid phases of the Gaussian core model. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 12, jul. 2000.

LI, Yan-Wei; CIAMARRA, Massimo Pica. Attraction Tames Two-Dimensional Melting: From Continuous to Discontinuous Transitions. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 124, p. 218002, 21 mai. 2020.

LI, Yan-Wei; CIAMARRA, Massimo Pica. Attraction Tames Two-Dimensional Melting: From Continuous to Discontinuous Transitions. **Physical Review Letters**, v. 124, n. 21, p. 218002, mai. 2020. Publisher: American Physical Society.

LI, Yan-Wei; CIAMARRA, Massimo Pica. Phase behavior of Lennard-Jones particles in two dimensions. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 102, p. 062101, 6 dez. 2020.

LIKOS, C. N.; LANG, A.; WATZLAWEK, M.; LÖWEN, H. Criterion for determining clustering versus reentrant melting behavior for bounded interaction potentials. en. **Physical Review E**, v. 63, n. 3, p. 031206, fev. 2001. ISSN 1063-651X, 1095-3787.

LIKOS, Christos N. Effective interactions in soft condensed matter physics. en. **Physics Reports**, v. 348, n. 4-5, p. 267–439, jul. 2001. ISSN 03701573.

MELLO, Matheus de; DÍAZ-MÉNDEZ, Rogelio; MENDOZA-COTO, Alejandro. **Ultrasoft classical systems at zero temperature**. [S.l.: s.n.], 2020. arXiv: 2007.08676 [cond-mat.soft].

MENG, Sheng; WANG, E. G.; GAO, Shiwu. Water adsorption on metal surfaces: A general picture from density functional theory studies. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 69, p. 195404, 19 mai. 2004.

MERMIN, N. D. Crystalline Order in Two Dimensions. **Physical Review**, v. 176, n. 1, p. 250–254, dez. 1968. Publisher: American Physical Society.

NABARRO, F R. N. **Theory of crystal dislocations**. [S.l.]: Oxford: Clarendon Press, 1967.

NELSON, David R.; HALPERIN, B. I. Dislocation-mediated melting in two dimensions. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 19, p. 2457–2484, 5 mar. 1979.

NELSON, David R.; KOSTERLITZ, J. M. Universal Jump in the Superfluid Density of Two-Dimensional Superfluids. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 39, p. 1201–1205, 19 nov. 1977.

PEIERLS, R. Quelques propriétés typiques des corps solides. fre. **Annales de l'institut Henri Poincaré**, INSTITUT HENRI POINCARÉ ET GAUTHIER-VILLARS, v. 5, n. 3, p. 177–222, 1935.

PENG, Bo; YU, Yang-Xin. A Density Functional Theory with a Mean-field Weight Function: Applications to Surface Tension, Adsorption, and Phase Transition of a Lennard-Jones Fluid in a Slit-like Pore. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 48, p. 15407–15416, 2008. PMID: 19006278. eprint: <https://doi.org/10.1021/jp805697p>.

PERCUS, J. K. Approximation Methods in Classical Statistical Mechanics. en. **Physical Review Letters**, v. 8, n. 11, p. 462–463, jun. 1962. ISSN 0031-9007.

- PERCUS, Jerome K.; YEVICK, George J. Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 110, p. 1–13, 1 abr. 1958.
- PLISCHKE, Michael; BERGERSEN, Birger. **Equilibrium Statistical Physics**. 3rd. [S.l.]: WORLD SCIENTIFIC, 2006. eprint: <https://www.worldscientific.com/doi/pdf/10.1142/5660>.
- PRESTIPINO, S.; SAIJA, F. **The Journal of Chemical Physics**, v. 141, n. 18, p. 184502, 2014.
- PRESTIPINO, Santi; GIAQUINTA, Paolo V. Entropy Multiparticle Correlation Expansion for a Crystal. **Entropy**, v. 22, n. 9, 2020. ISSN 1099-4300.
- PRESTIPINO, Santi; SAIJA, Franz. Hexatic phase and cluster crystals of two-dimensional GEM4 spheres. **The Journal of Chemical Physics**, v. 141, n. 18, p. 184502, 2014. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.4901302>.
- PRESTIPINO, Santi; SAIJA, Franz; GIAQUINTA, Paolo. Hexatic Phase in the Two-Dimensional Gaussian-Core Model. **Physical review letters**, v. 106, p. 235701, jun. 2011.
- PRESTIPINO, Santi; SAIJA, Franz; GIAQUINTA, Paolo V. Hexatic Phase in the Two-Dimensional Gaussian-Core Model. **Physical Review Letters**, v. 106, n. 23, p. 235701, jun. 2011. Publisher: American Physical Society.
- QI, Weikaj; ZHU, Tao; CHEN, Yong; REN, Ji-rong. Topological aspect of disclinations in two-dimensional crystals. **Chinese Physics B**, v. 18, p. 1002, mar. 2009.
- RAVIKOVITCH, Peter I.; NEIMARK, Alexander V. Density Functional Theory of Adsorption in Spherical Cavities and Pore Size Characterization of Templated Nanoporous Silicas with Cubic and Three-Dimensional Hexagonal Structures. **Langmuir**, v. 18, n. 5, p. 1550–1560, 2002. eprint: <https://doi.org/10.1021/la0107594>.
- REHNER, Philipp; GROSS, Joachim. Surface tension of droplets and Tolman lengths of real substances and mixtures from density functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 148, n. 16, p. 164703, 2018. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.5020421>.

REICHL, L.E. **A Modern Course in Statistical Physics**. [S.l.]: Wiley, 2009. (Physics textbook). ISBN 9783527407828.

SALINAS, S.R.A. **Introdução a Física Estatística Vol. 09**. [S.l.]: EDUSP, 1997. ISBN 9788531403866.

SAUER, Tilman. A Look Back at the Ehrenfest Classification. Translation and Commentary of Ehrenfest's 1933 paper introducing the notion of phase transitions of different order. **The European Physical Journal Special Topics**, v. 226, n. 4, p. 539–549, abr. 2017. arXiv: 1612.03062. ISSN 1951-6355, 1951-6401.

STANLEY, H.E. **Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena**. [S.l.]: Oxford University Press, 1987. (International series of monographs on physics). ISBN 9780195053166.

STILLINGER, Frank H.; WEBER, Thomas A. Gaussian core model in two dimensions. I. Melting transition. **The Journal of Chemical Physics**, v. 74, n. 7, p. 4015–4019, abr. 1981. Publisher: American Institute of Physics. ISSN 0021-9606.

VAN LEEUWEN, J.M.J.; GROENEVELD, J.; DE BOER, J. New method for the calculation of the pair correlation function. I. **Physica**, v. 25, n. 7, p. 792–808, 1959. ISSN 0031-8914.

WALTERS, Morgan. **Solidification and structure formation in soft-core fluids**. [S.l.]: Tese de doutorado. Loughborough University, 2017.

WEI, Wei; LI, Wei; WANG, Lili. High-selective sensitive NH₃ gas sensor: A density functional theory study. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 263, p. 502–507, 2018. ISSN 0925-4005.

WIDOM, B.; ROWLINSON, J. S. New Model for the Study of Liquid–Vapor Phase Transitions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 52, n. 4, p. 1670–1684, fev. 1970. Publisher: American Institute of Physics. ISSN 0021-9606.

YEOMANS, J.M. **Statistical Mechanics of Phase Transitions**. [S.l.]: Clarendon Press, 1992. ISBN 9780191589706.

YOUNG, A. P. Melting and the vector Coulomb gas in two dimensions. **Physical Review B**, v. 19, n. 4, p. 1855–1866, fev. 1979. Publisher: American Physical Society.