



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

EVERTON OLIVEIRA LIMA

**Ordens Locais no Processo de Derretimento de Um Cristal Quadrado e no Líquido  
Resultante**

Recife

2023

EVERTON OLIVEIRA LIMA

**Ordens Locais no Processo de Derretimento de Um Cristal Quadrado e no Líquido Resultante**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

**Área de Concentração:** Física Teórica e Computacional

**Orientador (a):** Prof. Dr. Sérgio Wladimir da Silva Apolinário

Recife

2023

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

L732o Lima, Everton Oliveira  
Ordens locais no processo de derretimento de um cristal quadrado e no líquido resultante / Everton Oliveira Lima. – 2023.  
73 f.: il., fig., tab.

Orientador: Sérgio Wladimir da Silva Apolinário.  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Física, Recife, 2023.  
Inclui referências.

1. Física teórica e computacional. 2. Dinâmica browniana. 3. Potencial quadrado. 4. Derretimento bidimensional. 5. Defeitos topológicos. 6. Aglomerados cristalinos. I. Apolinário, Sérgio Wladimir da Silva (orientador). II. Título.

530.1                      CDD (23. ed.)                      UFPE- CCEN 2023 - 111

**EVERTON OLIVEIRA LIMA**

**ORDENS LOCAIS NO PROCESSO DE DERRETIMENTO DE UM CRISTAL  
QUADRADO E NO LÍQUIDO RESULTANTE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada em: 27/02/2023.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Sérgio Wladimir da Silva Apolinário  
Orientador  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Clécio Clemente de Souza Silva  
Examinador Interno  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Leonardo Ribeiro Eulálio Cabral  
Examinador Interno  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Ricardo Luiz Longo  
Examinador Externo  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Wandemberg Paiva Ferreira  
Examinador Externo  
Universidade Federal do Ceará

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais José Santos e Maria Aparecida e ao meu irmão Cleverton por estarem sempre presentes em minha vida e por todo apoio durante a jornada de doutorado.

À minha querida noiva Thamires Cruz que sempre esteve do meu lado, como uma grande parceira, me apoiando e incentivando nos momentos bons e difíceis.

Ao meu orientador Dr. Sérgio Apolinário pela orientação, apoio e paciência.

Ao meu colega de laboratório Paulo César pela contribuição que deu a este trabalho.

Aos Drs. Clécio Souza Silva, Leonardo Cabral, Ricardo Longo e Wandemberg Ferreira pelos comentários e sugestões dadas na finalização deste trabalho.

Agradeço também aos secretários da pós-graduação Alexandra Melo e Ailton Silva por todo suporte fornecido durante o doutorado.

À minha família e amigos. E a todos que participaram direta e indiretamente, tanto na minha vida quanto na minha formação.

À CAPES pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Usando simulações de dinâmica browniana, investigamos os processos de fusão de uma rede cristalina quadrada de partículas coloidais interagindo através de um potencial isotrópico, que compreende tanto uma repulsão de núcleo duro quanto um potencial adicional de poço quadrado suavizado. Para temperaturas ligeiramente inferiores à de transição, encontramos uma proliferação de pequenos aglomerados (clusters) líquidos circundados pela rede quadrada. Esses aglomerados não são estáticos, muito pelo contrário, possuem uma dinâmica intensa e são continuamente formados e destruídos ao longo do tempo. No entanto, nenhum defeito topológico não ligado foi observado. Na temperatura de transição, um desses aglomerados líquidos começa a crescer, até que todo o sistema fique na fase líquida, caracterizando então uma transição de fase de primeira ordem. A fase intermediária tetrática, dada pela teoria KTHNY, não foi observada. Além disso, a fase líquida apresenta um número considerável de aglomerados cristalinos com ordenamentos quadrado e triangular, que permanecem presentes mesmo quando a temperatura aumenta em uma ordem de grandeza. À medida que a temperatura aumenta, as mudanças estruturais dentro da fase líquida são analisadas avaliando o número e os tamanhos dos aglomerados quadrados e triangulares. Observou-se uma transição dos clusters dominantes.

**Palavras-chave:** dinâmica browniana; potencial quadrado; derretimento bidimensional; defeitos topológicos; aglomerados cristalinos.

## ABSTRACT

Using Brownian dynamics simulations we investigate the melting processes of a square crystalline lattice of colloidal particles interacting via an isotropic potential, which comprises both a hard-core repulsion and an additional softened square-well potential. For temperatures slightly lower than the transition one, we found a proliferation of small liquid clusters surrounded by the square lattice. These clusters are not static, quite the opposite, they have an intense dynamics and are continuously formed and destroyed over time. However, no unbound topological defects are observed. At the transition temperature, one of these liquid clusters starts to grow, until the entire system becomes in the liquid phase, then, characterizing a first-order phase transition. The tetratic intermediate phase, as given by the KTHNY theory, was not observed. Moreover, the liquid phase exhibits a considerable number of crystalline clusters having square and triangular orderings, which remain present even when increasing temperature by an order of magnitude. As the temperature increases, structural changes within the liquid phase are analyzed by evaluating the number and sizes of the square and triangular clusters. A transition of the dominant clusters is observed.

**Keywords:** brownian dynamics; square potential; two-dimensional melting; topological defects; crystal clusters.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Gráfico do potencial de esferas rígidas. O potencial de esferas rígidas é um potencial repulsivo de curto alcance. . . . .	22
Figura 2 – Gráfico do potencial em forma de poço quadrado. O poço potencial neste caso é formado por uma repulsão de curto alcance e uma atração de médio, com $\sigma = 2.0$ , $\varepsilon = 1.0$ e $\lambda = 1.6$ no potencial. . . . .	23
Figura 3 – Potencial e força de Lennard-Jones para $\sigma = 2.0$ e $\varepsilon = 2.0$ . . . . .	24
Figura 4 – Gráfico do potencial de interação dado pela equação 2.10 para $\alpha = 3.2$ , com $m = 50$ , $n = 10$ , $\sigma = 2$ e $\varepsilon = 1$ . . . . .	25
Figura 5 – (A) Comparação de $\xi$ como função de $\alpha$ nos regimes de pequenos clusters ( $\phi = 0.08$ ) e clusters percolados ( $\phi = 0.50$ ). As barras de erro são desvios padrão da média. As letras de (a) a (f) indicam as configurações na Fig. (B) para um valor específico de $\alpha$ e $\phi = 0.50$ . Na Fig. (B) também são mostradas à direita de cada configuração uma versão ampliada da região delimitada por linhas tracejadas para: (a) $\alpha = 0.7$ , (b) $\alpha = 1.4$ , (c) $\alpha = 1.7$ , (d) $\alpha = 2.5$ , (e) $\alpha = 3.05$ e (f) $\alpha = 3.45$ . Cortesia de Costa Campos et al (CAMPOS; SILVA; APOLINARIO, 2012). . . . .	30
Figura 6 – As linhas pontilhadas correspondem as ligações entre a partícula $j$ (colorida em vermelho) e suas vizinhas próximas ( $N_j = 6$ , neste caso). . . . .	34
Figura 7 – Disclinações (a) quártupla (five-fold) e (b) sétupla (seven-fold). Ao seguir um circuito fechado no sentido anti-horário (vermelho) em torno da disclinação quártupla, o vetor de rede inicial $\vec{a}_1$ gira através de $\vec{a}_2$ , $\vec{a}_3$ , $\vec{a}_4$ e $\vec{a}_5$ em um ângulo de $\pi/3$ a $\vec{a}_6$ . . . . .	37
Figura 8 – Deslocação em uma rede triangular. O vetor do Burger especifica quanto um circuito no sentido horário (marcado em vermelho, negrito) ao redor da deslocação não fecha. Uma deslocação pode ser vista como dipolo de disclinação com um momento perpendicular ao seu vetor de Burger. . . . .	38
Figura 9 – Esquema do derretimento bidimensional de um cristal triangular de acordo com a teoria KTHNY. . . . .	41
Figura 10 – Representação do potencial de interação, Eq. (4.1), para $\alpha = 1.4$ , com $m = 50$ e $n = 10$ . . . . .	44

Figura 11 – Representação esquemática de uma configuração hipotética formada por quatro partículas que são representadas por círculos e indexadas por números de 1 a 5. $\vec{r}_{jk}$ representa o vetor distância (vetor de ligação) entre as partículas $j$ e $k$ e $\theta_{kl}^j$ representam o menor ângulo formado pelos vetores $\vec{r}_{jk}$ e $\vec{r}_{jl}$ , onde $k, l = 1, 2, 3, 4$ e 5 com $k \neq l$ . . . . .	46
Figura 12 – Gráfico da função de distribuição radial de pares, $g(r)$ , para as temperaturas $T = 0.94$ (linha sólida) e $T = 0.95$ (linha com traços e pontos). O raio de corte $r_c$ é mostrado pela linha vertical em azul. . . . .	47
Figura 13 – Média temporal da energia potencial total por partícula, $\langle \Phi/N \rangle$ , em função da temperatura, $T$ , para o sistema com $N = 65526 = 256^2$ partículas e $\alpha = 1, 4$ . . . . .	49
Figura 14 – (a) O parâmetro local de ordem orientacional, $\psi_m$ , para $m = 4$ (linha sólida) e $m = 6$ (linha pontilhada) dado pela Eq. (3.2), (b) o parâmetro global de ordem orientacional, $\Psi_m$ , para $m = 4$ (linha sólida) e $m = 6$ (linha pontilhada) dada pela Eq. (3.3), e (c) a função de correlação orientacional, $g_4(r)$ , para os valores de temperatura $T = 0.7, 0.94, 0.95, 1$ dados pela Eq. (3.4). Em (d) temos a correlação orientacional $g_6(r)$ . . . . .	51
Figura 15 – Médias temporais $\langle \xi_s \rangle$ , $\langle \xi_m \rangle$ e $\langle \xi_t \rangle$ , em função da temperatura, $T$ , para o sistema com $\alpha = 1.4$ . . . . .	52
Figura 16 – (a) e (b) mostram as configurações do sistema em $T = 0.94$ , tomadas em diferentes momentos ao longo da simulação em execução. (c) e (d) apresentam, em detalhes, partículas dentro dos limites quadrados, respectivamente, de (a) e (b). Para identificar a classificação de ordenação da partícula, adotamos os critérios apresentados no final da Sec. 4.2, onde foi calculada a quantidade $\xi_j$ . Os círculos coloridos em azul, verde e vermelho indicam, respectivamente, a presença de partículas com ordenação quadrada, mista e triangular. Círculos preenchidos em preto representam partículas cujos valores $\xi$ não se encaixam em nenhuma dessas três ordenações. . . . .	53

- Figura 17 – Instantâneos configuracionais em diferentes momentos apresentando a evolução da fusão para um sistema na temperatura  $T = 0.95$  e cuja configuração inicial forma um cristal quadrado. A região ocupada pela fase líquida cresce gradualmente com o passar do tempo. Em sequência, do menor tempo para o maior, temos os instantâneos (a), (b), (c) e (d), ocorrendo, respectivamente, nos tempos  $t = 156400$ ,  $158500$ ,  $160500$  e  $160900$ . Os círculos são coloridos como na Fig. 16. . . . . 55
- Figura 18 – (a) mostra um instantâneo para o sistema em equilíbrio termodinâmico a uma temperatura de  $T = 0.95$ . (b) mostra a configuração de partículas da região dentro do contorno do quadrado preto em (a). Os círculos são coloridos como na Fig. 16. . . . . 57
- Figura 19 – (a) Número médio de clusters,  $\langle \eta_c \rangle$ , com ordenação quadrada (pontos quadrados) e triangular (pontos triangulares) em função da temperatura,  $T$ . (b) Número médio de partículas,  $\langle \eta_{pc} \rangle$ , em aglomerados com simetrias quadradas (pontos quadrados) e triangulares (pontos triangulares) em função da temperatura,  $T$ . . . . . 58
- Figura 20 – Instantâneos configuracionais para sistemas em equilíbrio termodinâmico, onde clusters com ordenação triangular e quadrada são apresentados separadamente. (a) e (c) correspondem a um sistema em  $T = 0,95$  enquanto (b) e (d) a um sistema em  $T = 5$ . A primeira e a segunda linhas exibem, respectivamente, apenas os clusters com ordenação quadrada (círculos azuis) e triangular (círculos vermelhos). Regiões ampliadas são mostrados para melhor visualizar alguns clusters. . . . . 60
- Figura 21 – Diagrama de fases  $T \times \rho$ . As cores são baseadas nos valores  $\psi_4$  calculados para o sistema. Alguns instantâneos do sistema são apresentados nas laterais do diagrama. As linhas verticais indicam, da esquerda para a direita, os seguintes valores de densidade:  $\rho = 0.19965$ ,  $0.20512$ ,  $0.21473$ ,  $0.22504$  e  $0.23158$ . O caso  $\rho_0 = 0.21473$  (linha preta tracejada) corresponde à densidade para a qual a rede quadrada tem sua menor energia. Para densidades dentro do intervalo  $0.20512 < \rho < 0.22504$ , o sistema derrete diretamente de um sólido cristalino quadrado para um líquido, conforme descrito na Sec. 4.3. Para  $\rho \leq 0.20512$  e  $\rho \geq 0.22504$ , ocorre uma coexistência das fases sólida e líquida. . . . . 61

Figura 22 – A função de correlação orientacional,  $g_4(r)$ , para o sistema com  $N = 256^2 = 65536$  partículas coloidais e densidades: (a)  $\rho = 0.20699$ , e (b)  $\rho = 0.22292$ . Essas densidades estão dentro da região delimitada por linhas verticais vermelhas na Fig. 21.  $T_m$  é a temperatura de transição.  $g_4(r)$  tem um comportamento constante para  $T < T_m$ , e um decaimento exponencial para  $T \geq T_m$ . . . . . 62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo de algumas predições da teoria KTHNY. . . . .	41
---	----

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>SIMULAÇÕES DE SISTEMAS COLOIDAIIS VIA DINÂMICA DE LANGEVIN</b>	<b>17</b>
2.1	MODELOS PARA SIMULAÇÕES MOLECULARES	18
2.2	DINÂMICA MOLECULAR	20
2.3	MODELOS DE POTENCIAL INTERMOLECULAR	21
2.4	CONDIÇÕES DE CONTORNO PERIÓDICAS	25
2.5	DINÂMICA DE LANGEVIN	26
2.6	SISTEMAS COLOIDAIIS COM INTERAÇÃO DE POÇO PLANO	28
<b>3</b>	<b>DERRETIMENTO DE CRISTAIS EM DUAS DIMENSÕES</b>	<b>32</b>
3.1	CARACTERIZAÇÃO DAS FASES EM SISTEMAS BIDIMENSIONAIS	32
3.2	PARÂMETROS DE ORDEM	33
3.3	DEFEITOS TOPOLÓGICOS EM CRISTAIS BIDIMENSIONAIS	35
3.4	TRANSIÇÃO DE FASE TOPOLÓGICA KT	38
3.5	TEORIA KTHNY E A FASE HEXÁTICA	39
<b>4</b>	<b>ESTUDO DO PROCESSO DE DERRETIMENTO DE CRISTAL QUADRADO</b>	<b>43</b>
4.1	MODELO TEÓRICO E DETALHES DAS SIMULAÇÕES	43
4.2	PARÂMETRO PARA IDENTIFICAÇÃO DE SIMETRIA	45
4.3	REDE QUADRADA DE ENERGIA MÍNIMA: $\rho_0 = 0.21473$	49
<b>4.3.1</b>	<b>Análise de parâmetros de ordem orientacional</b>	<b>50</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Análise de simetria local próximo e durante a fusão</b>	<b>51</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Análise de simetria local na fase líquida</b>	<b>56</b>
4.4	OUTRAS DENSIDADES DE REDE QUADRADA: $\rho \neq \rho_0$	60
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>64</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>65</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A investigação dos processos de derretimento (fusão) em sistemas bidimensionais (2D) vem sendo explorada há várias décadas (STRANDBURG, 1988; DASH, 1999; GASSER, 2009; RYZHOV et al., 2017), e continua sendo um assunto de grande debate e interesse. Neste trabalho investigaremos o derretimento de cristais com simetria quadrada. A compreensão de tal processo, tanto do ponto de vista experimental, quanto teórico, ainda está em construção. Muitos dos esforços para entender o derretimento são direcionados a sistemas 2D cuja simetria é geralmente triangular. Um dos principais cenários de derretimento em sistemas 2D é dado pela teoria de Kosterlitz-Thouless-Halperin-Nelson-Young (KTHNY), que afirma que o mecanismo de fusão de cristais 2D com simetria hexagonal ocorre através de duas transições contínuas consecutivas: transições sólido-hexático e hexático-líquido (KOSTERLITZ; THOULESS, 1973; NELSON; HALPERIN, 1979; YOUNG, 1979). A fase hexática tem uma ordem orientacional de quase longo alcance, e o caso análogo para sólidos cristalinos quadrados é chamado de fase tetrática.

Para um sistema 2D de disco duro, as simulações computacionais revelaram a ocorrência de uma transição líquido-hexática de primeira ordem e uma transição hexático-sólida contínua, o que discorda da teoria KTHNY (BERNARD; KRAUTH, 2011; ENGEL et al., 2013). Muitas outras simulações de computador e estudos experimentais revelaram um mecanismo de fusão (derretimento) para sólidos 2D com suporte contrastante para um cenário de fusão de dois estágios através de uma fase hexática, bem como uma transição de fusão de primeira ordem (ZAHN; LENKE; MARET, 1999; KARNCHANAPHANURACH; LIN; RICE, 2000; PENG et al., 2010; HAN et al., 2008; RICE, 2009; MURRAY; WINKLE, 1987; KUSNER et al., 1994; MARCUS; RICE, 1996; KEIM; MARET; GRÜNBERG, 2007). Com base nesses resultados, parece que a fusão 2D não é universal, mas depende das propriedades específicas do sistema, por exemplo, potencial interpartículas, flutuações fora do plano, efeitos de tamanho finito, etc.

Apesar do grande esforço em entender os processos de fusão em cristais 2D com simetria hexagonal, existem poucas investigações abordando a fusão de cristais ordenados quadrados. Ref. (WEBER; STILLINGER, 1993) encontrou uma transição de fusão de primeira ordem, em que uma rede cristalina quadrada, obtida pela combinação de interações de duas e três partículas, passa diretamente para um líquido isotrópico. De fato, a maioria dos cristais quadrados derretem desta forma (JAGLA, 1998; ALMUDALLAL; BULDYREV; SAIKA-VOIVOD, 2012; ZHU; WANG;

WU, 2017), seguindo a previsão da abordagem de grupo de renormalização mais simples de fusão mediada por defeitos em tais tipos de cristais (KLEINERT, 1982).

Adicionando um termo de gradiente mais alto na energia elástica teórica da rede quadrada, dando uma rigidez angular ajustável, a transição de primeira ordem se dividiu em duas transições KT sucessivas (KLEINERT, 1988). A fase tetrática intermediária foi observada recentemente em sistemas com interações isotrópicas de pares (FOMIN et al., 2018; RYZHOV et al., 2020), com polígonos regulares duros (ANDERSON et al., 2017) (onde muitos tipos de transições sólido-líquido em 2D aparecem) e com partículas spinful com fortes interações antiferromagnéticas (ABUTBUL; PODOLSKY, 2022).

Como se percebe pelas referências citadas, nos dois últimos parágrafos, cristais com ordem quadrada podem aparecer em diversos sistemas. Um exemplo simples e interessante é o da água confinada em 2D a determinadas pressões. Os estudos via simulações de cristais quadrados costumam se referir às partículas como os coloides, que permitem inúmeras possibilidades de interações entre pares.

Os sistemas ou dispersões coloidais são misturas cujos componentes (partículas coloidais) podem formar estruturas complexas, sendo possível a observação de transições de fases macroscópicas e microscópicas (REICHHARDT; REICHHARDT; BISHOP, 2010). Esses fenômenos são resultados do equilíbrio de forças opostas, ou seja, da competição entre as interações das partículas (GOODWIN, 2009; LEKKERKERKER; TUINIER, 2011). A formação de padrões de mesoescala (DESAI; KAPRAL, 2009; ZHANG, 2003; GLOTZER; SOLOMON; KOTOV, 2004; PAWAR; KRETZSCHMAR, 2010; WILLIAMSON et al., 2011; ROGERS; CROCKER, 2011; MICHELE et al., 2013), como tiras, labirintos e bolhas podem ser observadas ao ajustar diferentes parâmetros do sistema (MALESCIO; PELLICANE, 2003; REICHHARDT; REICHHARDT; BISHOP, 2010). Entretanto, a ordenação local das partículas é usualmente triangular. Assim, a estrutura final, dos sistemas coloidais, que resulta da organização natural das partículas é altamente influenciada pela escolha dos componentes do sistema e pelas interações entre eles (LIU; CHEW; YU, 2008). Por outro lado, quando o potencial de interação contém dois poços, outros tipos de estruturas cristalinas, e às vezes até quasicristalinas (SKIBINSKY et al., 1999; ENGEL; TREBIN, 2007), podem ser obtidas.

Compreender o comportamento coletivo das partículas coloidais pode ajudar a explicar, por exemplo, como as células formam estruturas primorosamente organizadas, além de sugerir como novos materiais podem ser fabricados e permitir a observação de propriedades interessantes. Por outro lado, modelos ideais como suspensões coloidais mesoscópicas (HAILE, 1992;

---

HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997) servem para estudar estruturas e transições de fase em diversas situações físicas no nível fundamental de comprimento das partículas (LÖWEN, 2001; LEKKERKERKER; TUINIER, 2011; LÖWEN, 1994).

Neste trabalho, investigamos o processo de derretimento (ou fusão) e as fases correspondentes de um sistema coloidal  $2D$  que, à temperatura zero, forma um cristal quadrado. Tal padrão cristalino pode aparecer, por exemplo, em um sistema com partículas interagindo através de um potencial que compreende tanto uma repulsão de núcleo duro quanto um potencial de poço quadrado (SKIBINSKY et al., 1999; ARMAS-PÉREZ et al., 2014). Aqui, usamos a versão suavizada desta interação considerada pela Ref. (CAMPOS; SILVA; APOLINARIO, 2012), que demonstrou, através da automontagem, a formação de uma variedade de ordenamentos de rede, por exemplo, ordenações triangulares, mistas e quadradas, conforme a largura do poço  $\alpha$ , foi variada.

Com relação a um cristal ordenado quadrado  $2D$ , este trabalho tem dois objetivos: 1) investigar a transição sólido-líquido, no sistema com potencial de poço quadrado, induzida pelo aumento de temperatura, e 2) investigar as características da fase líquida resultante. Nessas investigações, foram feitas análises tanto globais e qualitativas quanto locais e quantitativas, para diferentes densidades.

Para atingir esses objetivos, realizamos uma investigação detalhada na qual calculamos alguns parâmetros de ordem orientacional e as diferentes frações das redes triangular, quadrada e mista, em função da temperatura. Constatou-se que, antes da fusão, há uma proliferação de aglomerados líquidos por toda a rede quadrada inicial, em que os aglomerados são continuamente formados e destruídos ao longo do tempo. Entretanto, na temperatura de transição, um desses aglomerados líquidos começa a crescer gradativamente com o aumento do tempo, até que todo o sistema fique na fase líquida, de acordo com a Teoria Clássica de Nucleação (KALIKMANOV, 2013). Uma característica peculiar de tal fase líquida é que, embora a maioria das partículas seja encontrada no arranjo desordenado, o sistema também exhibe pequenos aglomerados com ordenação triangular e quadrada. Além disso, o número e os tamanhos desses aglomerados variam com a temperatura e, dentro da fase líquida, ocorre uma transição do tipo dominante de aglomerados.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: no capítulo 2, simulações por dinâmica molecular são apresentadas. Discutimos brevemente como definir um modelo para estudar um sistema físico. Alguns modelos de potenciais de interação, a dinâmica de Langevin e condições de contorno periódicas também são discutidas. A última seção deste capítulo é dedicada

ao estudo de sistemas coloidais com potencial de poço plano, o qual é fundamental para a investigação que será apresentada no capítulo 4.

No capítulo 3, voltamos nossa atenção para o estudo do derretimento de sistemas bidimensionais. Este capítulo tem por objetivo introduzir os principais parâmetros, que usamos para analisar o processo de aquecimento do sistema investigado, e conceitos básicos necessários para o entendimento dos mecanismos microscópicos envolvidos nas transições de fase. Abordamos os defeitos topológicos de forma resumida, mas o suficiente para que possamos entender as seções finais do capítulo, as quais focam sobre a teoria KTHNY e fase hexática.

No capítulo 4, apresentamos nossa investigação sobre o processo de aquecimento de sistemas com ordenamento quadrado. Aqui, discutimos sobre as características das fases e transições observadas. Em particular, as propriedades estruturais apresentadas pelo sistema ao longo do processo de derretimento são discutidas em detalhes. Finalmente, os resultados são resumidos nas conclusões no capítulo 5.

## 2 SIMULAÇÕES DE SISTEMAS COLOIDAIS VIA DINÂMICA DE LANGEVIN

Sistemas coloidais ou dispersões coloidais são misturas cujos componentes apresentam pelo menos uma de suas dimensões compreendidas entre  $1\text{ nm}$  e  $1\text{ }\mu\text{m}$  (NORDE, 2003), ou que em um sistema as descontinuidades são encontradas em distâncias dessa ordem. Tais sistemas de partículas podem se organizar (DESAI; KAPRAL, 2009; ZHANG, 2003) em diversos tipos de estruturas, sendo possível a observação de transições de fases macroscópicas e microscópicas (REICHHARDT; REICHHARDT; BISHOP, 2010). Esses fenômenos são resultados do equilíbrio de forças opostas, ou seja, da competição entre as interações das partículas (GOODWIN, 2009; LEKKERKERKER; TUINIER, 2011).

A estrutura final é altamente influenciada pela escolha dos componentes do sistema e pela forma como estes interagem entre si (LIU; CHEW; YU, 2008). A automontagem (HAILE, 1992; NORDE, 2003; ENGEL; TREBIN, 2007) é definida como a organização autônoma destes constituintes em estruturas e padrões complexos, sem que uma interferência externa ocorra. Quando se utiliza partículas coloidais este processo se mostra muito interessante pois a automontagem torna-se o passo principal nas técnicas de manufatura de materiais nanoestruturados (HAILE, 1992). Por outro lado, a automontagem dos sistemas coloidais através do ajuste dessas forças, permite que novos tipos de materiais possam ser produzidos e propriedades estruturais interessantes possam ser observadas.

Uma compreensão mais profunda dos fenômenos na escala microscópica pode levar a campos de aplicação completamente novos. Como uma ferramenta para análise microscópica, os métodos de simulação, como a dinâmica molecular e o método de Monte Carlo, desempenham um papel extremamente importante em numerosos campos da ciência, como física, química, etc. A importância destes métodos está nas aplicações à sistemas complexos (KARPLUS; PETSKO et al., 1990; ZHANG, 2003), tais como nanotubos de carbono (TERRONES et al., 2000; WERDER et al., 2003; YANG; KOUTSOS; ZAISER, 2005; ZHONG; LUKES, 2006), líquidos poliméricos (RIGBY; ROE, 1987; ROE, 1994; BARRAT; BASCHNAGEL; LYULIN, 2010; ZYKOVA-TIMAN; HORBACH; BINDER, 2010; ISRAELACHVILI, 2011) e sistemas de DNA e/ou proteína (KLEPEIS et al., 2009; SCHLICK, 2010; PÉREZ; LUQUE; OROZCO, 2011; CHENG; ZHAO, 2012; LINDORFF-LARSEN et al., 2012).

Neste capítulo faremos uma abordagem da simulação por dinâmica molecular (HAILE, 1992; FRENKEL; SMIT, 2001; RAPAPORT, 2004). Em seguida discutiremos os passos que devem ser

tomados com o intuito de construir um modelo para estudar um determinado tipo de problema envolvendo, por exemplo, esferas duras ou esferas macias a partir de potenciais intermoleculares (ZHANG, 2003), como o potencial de esfera dura (ERPENBECK; WOOD, 1977; HOUNDONOUGBO; LAIRD; LEIMKUHNER, 2000), o poço potencial (ALDER; WAINWRIGHT, 2004; FOFFI et al., 2002; BIANCHI et al., 2006) e o potencial de Lennard-Jones (WAHNSTRÖM, 1991; LÖWEN, 1994; LÖWEN, 2001). Como veremos a escolha do tipo de potencial determina o tipo de problema que será tratado na simulação. No final da seção, abordamos o modelo de potencial que rege a interação entre as partículas no nosso modelo.

Na sequência, após discutirmos a definição de um modelo teórico para as simulações, falaremos da dinâmica de Langevin e da equação de movimento que se obtém dela. Nossa discussão sobre estes temas é necessariamente uma revisão. Outros aspectos das técnicas de dinâmica molecular podem ser encontrados nas Refs. (HAILE, 1992; FRENKEL; SMIT, 2001; RAPAPORT, 2004; ZOHDI, 2007).

Finalizaremos o capítulo discutindo alguns resultados obtidos a partir de simulações dos potenciais tratados com a dinâmica de Langevin.

## 2.1 MODELOS PARA SIMULAÇÕES MOLECULARES

A simulação por dinâmica molecular é uma poderosa técnica de simulação utilizada para resolver problemas de muitos corpos em contextos relevantes como o estudo da matéria no nível atômico. Uma vez que não há uma abordagem alternativa capaz de lidar com essa ampla gama de problemas no nível necessário de detalhes, os métodos de dinâmica molecular provaram-se indispensáveis.

Uma simulação de computador é valiosa porque pode ser aplicada a um modelo definido com precisão para o material de interesse. O modelo pode ser dividido em duas partes: uma parte que trata das interações entre as moléculas que compõem o sistema e uma que trata das interações das moléculas com a fronteira do sistema. Neste esquema presume-se que as interações moleculares são independentes das interações com os limites do sistema.

O modelo para interações moleculares, geralmente, são representadas por uma lei de força intermolecular ou, equivalentemente, por uma função de energia potencial intermolecular (HAILE, 1992; FRENKEL; SMIT, 2001; RAPAPORT, 2004; KRAUTH, 2006). Esta função do potencial implicitamente descreve a forma geométrica das moléculas individuais ou, mais precisamente, suas densidades eletrônicas. Assim, quando especificamos o potencial de inte-

ração, estabelecemos a simetria das moléculas, se elas são duras (rígidas) ou macias, quantos sítios de interação ocupa cada molécula, e assim por diante. Uma caracterização detalhada do potencial intermolecular deve ser dada analiticamente ou numericamente; em tal caso, uma forma quantitativa para o potencial define um modelo molecular e assim, a sua forma deve ser definida antes que qualquer simulação seja realizada.

Neste trabalho vamos considerar partículas com simetria esférica. Para um sistema com  $N$  partículas, representaremos com a notação  $\mathbf{r}^N$  o conjunto de vetores que localizam os centros de massa das partículas, ou seja,  $\mathbf{r}^N = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n\}$ . O potencial de interação será representado por  $U(\mathbf{r}^N)$ . Quando estabelecemos valores para o conjunto  $\mathbf{r}^N$ , definimos a “configuração” do sistema. Propriedades macroscópicas que são médias sobre o conjunto  $\mathbf{r}^N$  são chamadas propriedades “configuracionais”.

Em geral, a energia total do sistema é aproximada pela soma das interações dos pares isolados e tem a forma:

$$U(\mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \sum_{i < j} u(r_{ij}), \quad (2.1)$$

em que  $u(r_{ij})$  é a energia potencial de pares cuja forma é conhecida e  $r_{ij}$  é a distância entre as partículas  $i$  e  $j$ . A forma (2.1) negligencia as interações simultâneas entre muitos corpos que, se incluídas, devem aumentar drasticamente o tempo de simulação. Contudo, vale observar que dependendo da maneira como o potencial é obtido ou parametrizado, as contribuições das interações de 3- ou mais corpos são incluídas de forma efetiva nos parâmetros do potencial.

Na ausência de forças dissipativas, as forças intermoleculares são conservativas. Portanto, a força sobre a partícula  $i$  pode ser calculada como segue:

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (2.2)$$

em que o símbolo  $\partial/\partial \mathbf{r}_i$  denota a derivada parcial calculada em relação à posição  $\mathbf{r}_i$ .

A segunda parte do modelo simulado engloba condições de contorno, que descrevem como as partículas interagem com o meio externo. Características das condições de contorno são em grande parte ditadas pela situação física a ser simulada. Contudo, uma certa liberdade sempre existe na forma como as condições de contorno podem ser realizadas. Por exemplo, se um fluido é o objeto de estudo, uma das condições pode ser evitar contornos rígidos, pois eles fixam o comportamento do fluido em sistemas pequenos. Se regiões não uniformes tais como interfaces fluido-fluido ou fluido-sólido são simuladas então condições de contorno que modelem estas situações se fazem necessárias. Em qualquer caso, a definição das condições de fronteira completa a definição do modelo de sistema a ser simulado.

## 2.2 DINÂMICA MOLECULAR

A simulação por dinâmica molecular é a realização moderna de uma ideia antiga na ciência: o comportamento de um sistema pode ser calculado, se temos, para as suas partes, um conjunto de condições iniciais além das forças de interação que governam a dinâmica interna. Desde a época de Newton até os dias atuais, esta interpretação mecânica determinística da natureza domina a ciência.

Um sistema físico pode ser constituído por um número de partes semelhantes ou distintas e as condições das partes identificam o seu “estado”. O estado de um sistema pode ser controlado por meio das forças ou, equivalentemente, das interações que atuam sobre ele. As interações, por sua vez, dependem da natureza dos constituintes do sistema e são limitadas pelo tipo de fronteira que separa o sistema de seus arredores. Vale observar que também é possível definir vários tipos de fronteiras e interações para o mesmo sistema.

Para analisar e descrever o comportamento do sistema, precisamos de formas qualitativas representadas por “observáveis” que atribuam valores numéricos para o estado ou para funções de estado. Por exemplo, considere um sistema composto de  $10^{24}$  moléculas de gás. Seu estado é especificado pela posição e momento das moléculas e dá origem a observáveis tais como temperatura e pressão. Podemos modificar o estado das moléculas, por exemplo, exercendo uma força nas paredes do sistema que envolvem o gás.

O método de dinâmica molecular abrange sistemas em equilíbrio e também fora do equilíbrio. Como planejado por Alder e Wainwright no final de 1950 (FRENKEL; SMIT, 2001; RAPAPORT, 2004), o equilíbrio na dinâmica molecular é normalmente aplicado em um sistema isolado que tem um número  $N$  de moléculas em uma região de interesse como, por exemplo, um volume  $V$ . Como o sistema é isolado, a energia total  $E$  também é constante. Assim, as variáveis  $N$ ,  $V$  e  $E$  determinam o estado termodinâmico.

Na dinâmica molecular as posições  $\mathbf{r}^N$  são obtidas da solução da equação de movimento como, por exemplo, das equações de Newton:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \mathbf{F}_i(t) = - \frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (2.3)$$

em que  $\mathbf{F}_i$  é a força sobre a partícula  $i$  causada pelas outras  $N - 1$  partículas, os dois pontos sobre  $\mathbf{r}_i$  indicam a derivada de segunda ordem no tempo, e  $m_i$  é a massa da partícula  $i$ . Na equação (2.3) usamos a equação (2.2), que relaciona a força com a energia potencial intermolecular quando o sistema é conservativo. Integrando (2.3) uma vez obtemos os momentos

das partículas e integrando uma segunda vez produzimos as suas posições. A solução exata destas equações diferenciais são obtidas das condições iniciais: posições e momentos.

Em resumo, na simulação por dinâmica molecular, a modelagem dinâmica compreende o desenvolvimento de um modelo e sua aplicação em uma simulação. O desenvolvimento do modelo inclui a definição do potencial de interação e a dinâmica que rege o movimento das partículas, da qual se derivam as equações adequadas de movimento. Das simulações obtemos as trajetórias das partículas e podemos analisar as propriedades estatísticas e dinâmicas.

### 2.3 MODELOS DE POTENCIAL INTERMOLECULAR

Como primeiro passo, antes de realizar uma simulação, devemos escolher uma forma funcional para o potencial intermolecular  $U$  (FRENKEL; SMIT, 2001; FRENKEL, 2002; HAILE, 1992). Quase sempre, o potencial pode ser expresso por um somatório, como na equação (2.1), no qual se presume que a energia de interação entre  $N$  partículas do sistema é a soma das contribuições dos pares de partículas.

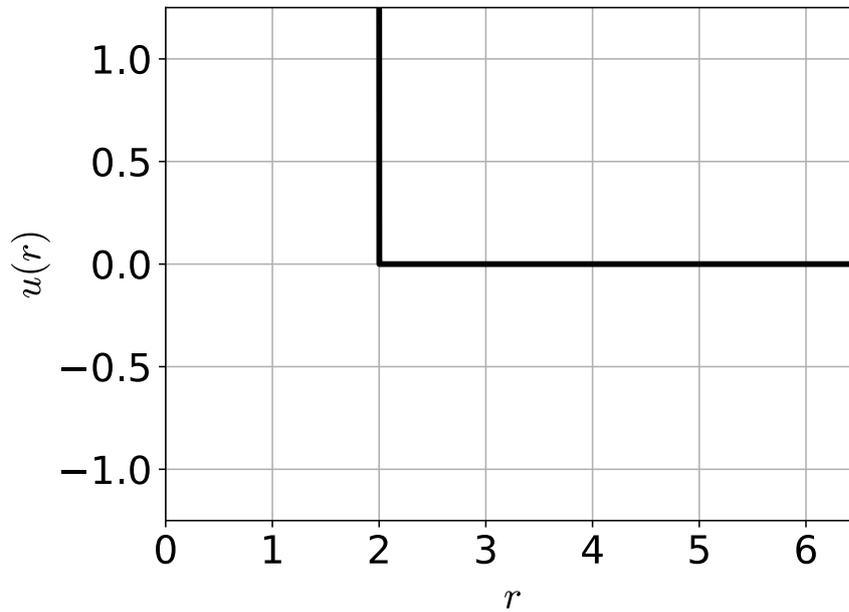
Algoritmos de dinâmica molecular dividem-se em duas grandes classes: uma classe que trata de corpos macios, cujas forças intermoleculares são funções contínuas da distância entre as partículas, e uma que trata de corpos duros onde as forças são descontínuas (FRENKEL, 2002; HAILE, 1992; LEKKERKERKER; TUINIER, 2011).

Para corpos duros a descontinuidade na força pode ser formulada a partir de um potencial de esferas duras. Em particular, esferas duras de diâmetro  $\sigma$  interagem através do potencial repulsivo  $u(r)$  da forma

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma, \\ 0 & r > \sigma, \end{cases} \quad (2.4)$$

cujo gráfico é mostrado na Fig. 1. Assim, esferas duras exercem forças umas sobre as outras quando elas colidem. Entre colisões as esferas viajam ao longo de linhas retas em velocidades constantes e o algoritmo de simulação calcula os tempos das colisões. O cálculo é puramente algébrico, pois as colisões são tomadas como sendo perfeitamente elásticas: durante uma colisão nenhuma energia é transferida e não ocorre deformação nas esferas ou mudança em seu estado interno. Portanto, as colisões não violam a conservação do momento linear, nem a conservação da energia total, e estes dois princípios permitem a determinação dos tempos de colisões.

Figura 1 – Gráfico do potencial de esferas rígidas. O potencial de esferas rígidas é um potencial repulsivo de curto alcance.



Fonte: O autor (2023)

Podemos modificar o potencial de esfera dura para simular esferas que interagem através de um potencial atrativo, bastando adicionar um poço quadrado da seguinte forma:

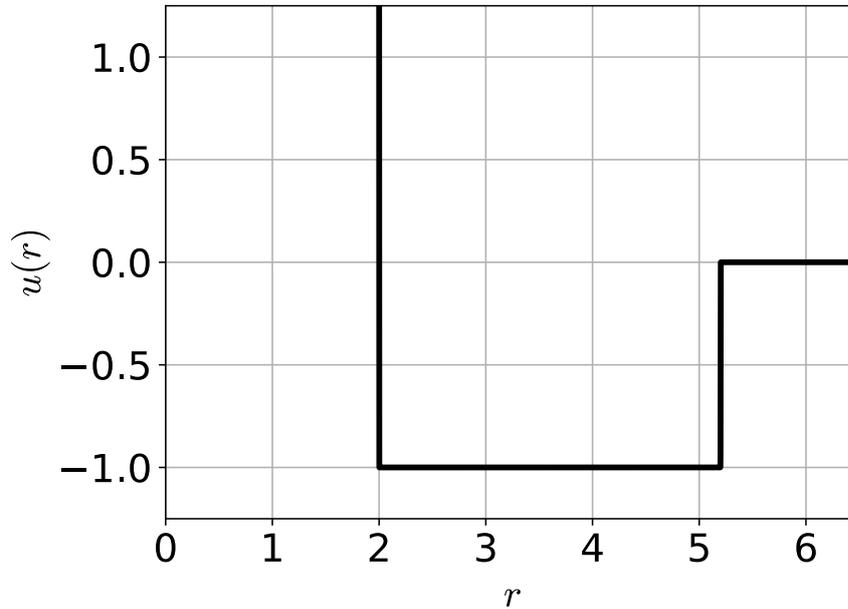
$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma, \\ -\varepsilon & \sigma < r < \lambda\sigma, \\ 0 & r \geq \lambda\sigma, \end{cases} \quad (2.5)$$

em que  $\sigma$  é o diâmetro de esfera dura,  $\lambda$  é um fator constante e  $\varepsilon$  é a profundidade do poço (ver Fig. 2). As constantes  $\varepsilon$  e  $\sigma$  fixam as unidades naturais de energia e comprimento, respectivamente. O potencial de poço quadrado é formado, neste caso, por uma repulsão de curto alcance e uma atração de médio ou longo alcance a depender do parâmetro  $\lambda$ . Além disso, o potencial também pode ser obtido utilizando um potencial repulsivo de longo alcance e um potencial atrativo de curto alcance.

Para exemplificar, vamos abordar a simulação de substâncias modeladas como esferas macias, substâncias para as quais o melhor modelo de potencial é o potencial de Lennard-Jones. Esse modelo foi proposto por Lennard-Jones, em 1924, para modelar o argônio líquido. Comumente este modelo também é usado para simular o comportamento de outros gases nobres a baixas densidades (LÖWEN, 1994), ou, de fato, as interações de van der Waals.

Descreveremos o modelo de Lennard-Jones e como ele é, muitas vezes, modificado para

Figura 2 – Gráfico do potencial em forma de poço quadrado. O poço potencial neste caso é formado por uma repulsão de curto alcance e uma atração de médio, com  $\sigma = 2.0$ ,  $\varepsilon = 1.0$  e  $\lambda = 1.6$  no potencial.



Fonte: O autor (2023)

uso em dinâmica molecular. Embora a geração de trajetórias seja discutida aqui em termos do modelo de Lennard-Jones, ela geralmente se aplica a qualquer potencial contínuo atuando entre objetos esféricos.

O modelo de potencial de Lennard-Jones entre pares de esferas macias é dado por

$$u(r) = k\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^m \right], \quad (2.6)$$

onde

$$k = \frac{n}{n-m} \left( \frac{n}{m} \right)^{m/(n-m)}, \quad \text{para } n > m. \quad (2.7)$$

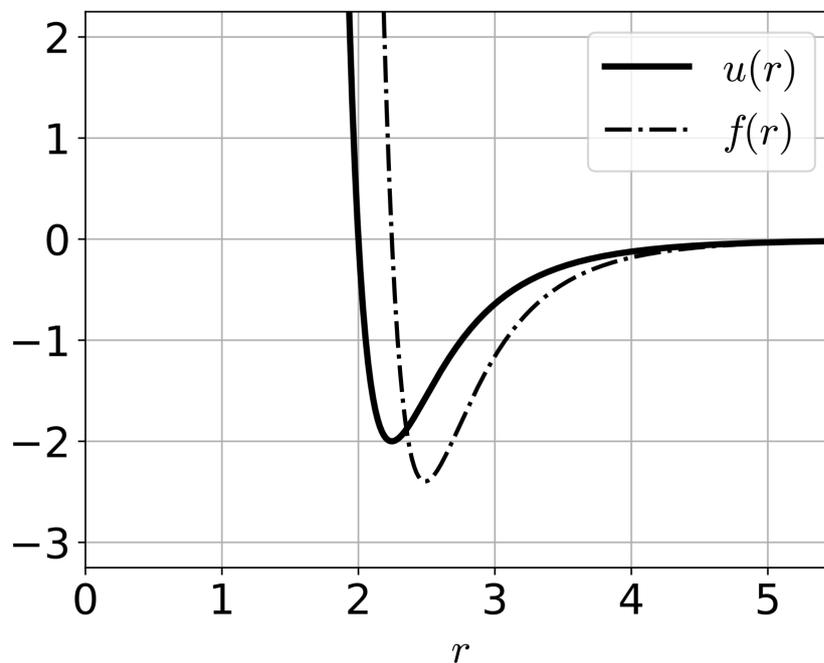
Ao contrário do potencial de esfera dura, o modelo de Lennard-Jones considera partes de curto e de longo alcance, que geram forças repulsivas e atrativas, para evitar a sobreposição (princípio de exclusão de Pauli) e a dispersão das partículas (forças de London ou van der Waals). Forças repulsivas de curto alcance impedem que a substância colapse em si mesma, ao mesmo tempo, a atração de longo alcance impede a desintegração da substância. Estas forças têm alcance e comprimento determinados pelos valores atribuídos aos inteiros  $n$  e  $m$  ( $n > m$ ). Para  $m$  a escolha comum é  $m = 6$ , principalmente porque o termo líder na Teoria de London para a dispersão varia com  $1/r^6$ , e define-se  $n = 2m = 12$ . De forma resumida, a escolha  $m = 6$  reflete a maneira como a nuvem eletrônica dos átomos interage e cria uma

força atrativa devido a flutuações temporárias das cargas eletrônicas. O modelo definido dessa forma é chamado modelo de Lennard-Jones (12,6) e o potencial tem a seguinte expressão:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.8)$$

em que  $\sigma$  é o diâmetro da partícula,  $r$  é a distância entre os centros das partículas e  $\varepsilon$  é a energia no mínimo em  $u(r)$ , (ver Fig. 3). O primeiro termo descreve a repulsão e o segundo termo descreve a atração entre as partículas.

Figura 3 – Potencial e força de Lennard-Jones para  $\sigma = 2.0$  e  $\varepsilon = 2.0$ .



Fonte: O autor (2023)

Como as forças intermoleculares são necessariamente conservativas, a força de interação é calculada do gradiente do potencial em (2.8) como a seguir:

$$\mathbf{f}(r) = -\nabla u(r)\hat{\mathbf{r}} = -\frac{du(r)}{dr}\hat{\mathbf{r}} = 24\frac{\varepsilon}{\sigma} \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{13} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^7 \right] \hat{\mathbf{r}}. \quad (2.9)$$

Depois de ter escolhido o potencial do modelo, devemos formular as equações de movimento. Para sistemas isolados, as equações de movimento são obtidas a partir da segunda lei de Newton, dada pela equação 2.3, completando assim a definição do modelo.

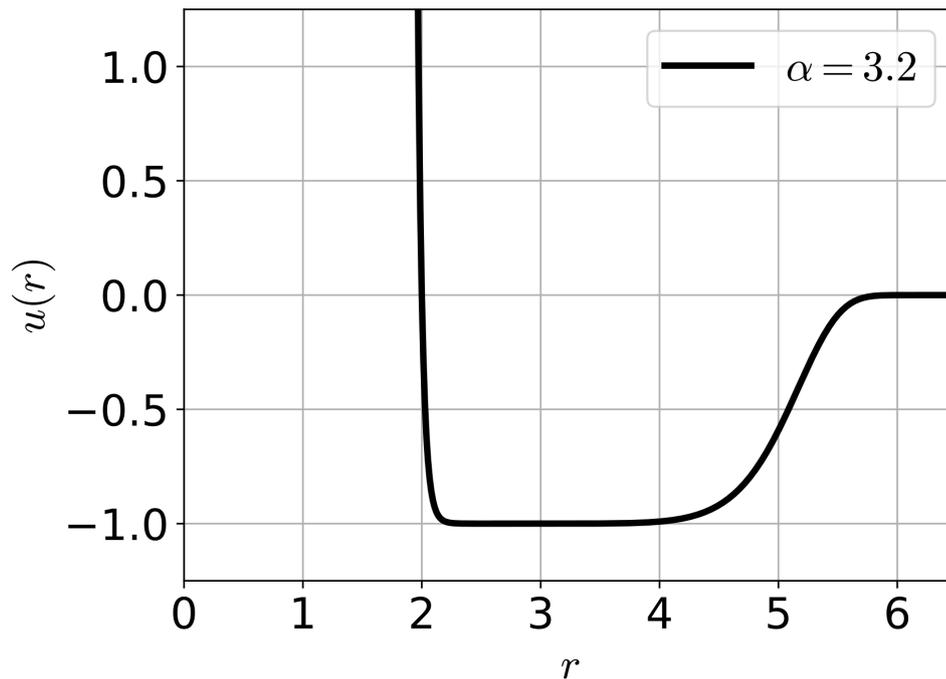
Para finalizar esta seção falaremos brevemente do modelo de potencial utilizado em nossas simulações. O potencial de interação é uma versão suavizada do poço quadrado plano (Eq. 2.5), obtido a partir da combinação de aproximações do potencial de esfera dura e um poço definido

por uma expressão de função gaussiana. Este potencial modela uma partícula mole e tem a seguinte expressão:

$$u(r) = \varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^m - \exp \left\{ - \left( \frac{r - \sigma}{\alpha} \right)^n \right\} \right], \quad (2.10)$$

em que  $r$  é a distância entre os centros das partículas,  $\sigma$  define o diâmetro da partícula e fixa a unidade de comprimento, e  $\varepsilon$  dá a profundidade do poço e fixa a unidade de energia. Os expoentes  $m$  e  $n$  definem o grau de declividade das laterais (paredes) esquerda e direita do poço, respectivamente. Encontramos um poço perfeitamente quadrado no limite  $m, n \rightarrow \infty$  com  $\varepsilon > 0$ . O parâmetro  $\alpha$  define a largura do poço no potencial de interação, que é a distância entre a parte repulsiva e o ponto de inflexão da parte atrativa. Na figura 4 mostramos uma representação do potencial de interação dado pela equação (2.10) para o caso  $\alpha = 3.2$ , com  $m = 50$ ,  $n = 10$ ,  $\sigma = 2$  e  $\varepsilon = 1$ .

Figura 4 – Gráfico do potencial de interação dado pela equação 2.10 para  $\alpha = 3.2$ , com  $m = 50$ ,  $n = 10$ ,  $\sigma = 2$  e  $\varepsilon = 1$ .



Fonte: O autor (2023)

## 2.4 CONDIÇÕES DE CONTORNO PERIÓDICAS

Sistemas finitos podem apresentar um comportamento muito diferente daqueles infinitos, pois estão sujeitos a sofrer efeitos de superfícies. Logo, para simular um sistema macroscópico

por uma caixa de simulação microscópica é preciso eliminar os efeitos de superfície. O estudo de sistemas infinitos podem fornecer insights valiosos sobre o comportamento médio das partículas e obter informações estatísticas sobre propriedades macroscópicas, como densidade, pressão, energia e outras grandezas termodinâmicas. Entretanto, a simulação de sistemas infinitos é uma tarefa computacionalmente inviável. Para contornar esta limitação de modo que o comportamento de um sistema infinito seja capturado, um número finito de partículas é usado e as simulações são realizadas considerando condições de contorno periódicas para minimizar os efeitos de tamanho finito. O uso de condições de contorno periódicas configura o sistema de tal modo que as partículas são colocadas dentro de uma caixa, que é replicada ao infinito por translação em todas as direções, preenchendo o espaço bidimensional (ou tridimensional) completamente. Quando uma partícula entra ou sai da região de simulação, uma partícula imagem sai ou entra nessa região, de forma que o número de partículas da região de simulação seja sempre conservado. Em certos cenários ou sob determinadas condições, os efeitos do contorno da caixa podem ser reduzidos ou considerados insignificantes, de modo que a posição dos limites da caixa não desempenham nenhum papel.

Condições de contorno periódicas permitem assim uma aproximação de um sistema de tamanho infinito, simulando uma célula unitária simples. Entretanto, note que quando condições de contorno periódicas são aplicadas nas simulações, cada partícula do sistema interage não apenas com as outras partículas na caixa, mas também com suas imagens. Aparentemente, o número de pares em interação aumenta enormemente. Para resolver este problema é comum usar a convenção de imagem mínima, a qual considera-se apenas a imagem mais próxima da partícula e negligencia-se o restante ao calcular as interações. Esta convenção da imagem mínima nas condições de contorno periódicas é uma aproximação razoável em sistemas onde as interações de longo alcance são predominantemente determinadas pelas interações de curto alcance, como é o caso da maioria dos exemplos considerados neste capítulo. Quando estão presentes interações de longo alcance, como a eletrostática, é necessário realizar a soma sobre estas interações. Geralmente, utiliza-se um método de rede e espaço recíproco como, por exemplo, o somatório de Ewald.

## 2.5 DINÂMICA DE LANGEVIN

Um sistema molecular real geralmente sofre os efeitos de colisões, atritos, entre outras perturbações, em suas partículas componentes. Na física, a dinâmica de Langevin é uma

abordagem que modela matematicamente os sistemas moleculares ao considerar estes efeitos. Como estamos interessados na dinâmica coloidal, o solvente não pode ser ignorado, pois partículas coloidais (grandes) sofrem muitas colisões com o solvente (moléculas pequenas) e estas são responsáveis pelo movimento browniano. O solvente é tratado como um banho que introduz forças viscosas (atrito) e forças aleatórias (colisões). De forma resumida, a dinâmica de Langevin permite simular o aspecto viscoso de um solvente e controlar a temperatura como um termostato, aproximando-se assim de um ensemble canônico.

Para um sistema de  $N$  partículas de massa  $m$ , com coordenadas  $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t)$  que constitui uma variável aleatória dependente do tempo, a Equação de Langevin é dada por

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -\nabla U(r) - \gamma m\dot{\mathbf{r}} + \mathbf{g}(t)\sqrt{2m\gamma k_B T}, \quad (2.11)$$

em que  $U(r)$  é o potencial que rege a interação entre as partículas,  $\nabla$  é o operador gradiente de modo que  $-\nabla U(r)$  é a força calculada do potencial de interação, o ponto é usado para denotar a derivada temporal, de modo que  $\dot{\mathbf{r}}$  é a velocidade e  $\ddot{\mathbf{r}}$  é a aceleração,  $T$  é a temperatura,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $\mathbf{g}(t)$  é um vetor com direção aleatória e módulo obedecendo uma distribuição normal (padrão), ou seja,  $\langle g(t) \rangle = 0$  e  $\langle g(t)g(t') \rangle \sim \delta(t - t')$ . O termo  $\gamma m\dot{\mathbf{r}}$  está relacionado com a adição de atrito ao meio e o termo  $\mathbf{g}(t)\sqrt{2m\gamma k_B T}$  corresponde às forças aleatórias por causa da influência do meio no movimento das partículas.

Se o objetivo principal é controlar a temperatura, devemos usar um pequeno amortecimento constante  $\gamma$ . Um pequeno amortecimento na dinâmica de Langevin promove o equilíbrio térmico entre o sistema e o ambiente, permitindo que o sistema atinja a temperatura desejada e melhora a estabilidade numérica das simulações. Aumentando  $\gamma$  passaremos do regime inercial para o difusivo (Browniano). A dinâmica de Langevin no limite não-inercial ( $\ddot{\mathbf{r}} = 0$ ), ou superamortecida, é comumente descrita como dinâmica browniana. Maiores detalhes sobre a dinâmica de Langevin podem ser encontrados nas Refs. (DESAI; KAPRAL, 2009; SNOOK, 2006; COFFEY; KALMYKOV; WALDRON, 2004; SCHLICK, 2010).

Em nossa pesquisa, para buscar as configurações de equilíbrio do sistema, a evolução temporal em uma temperatura  $T$  será modelada pela Equação de Langevin superamortecida (sem inércia). Integrando a equação 2.11 através do método de Euler (GOULD; TOBOCHNIK; CHRISTIAN, 2007), chegamos ao seguinte algoritmo:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{F}_i(t)\Delta t + \mathbf{g}\sqrt{2k_B T\Delta t}, \quad (2.12)$$

em que  $\mathbf{F}_i(t) = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}^N)$  é a força aplicada à partícula  $i$ ,  $\Delta t$  é o passo de tempo e  $\vec{g}$  é um vetor com direção aleatória, cujo módulo obedece uma distribuição normal padrão. O coeficiente de atrito é escolhido como  $\gamma = 1$ . Conseqüentemente, a escala de tempo é  $t_0 = \gamma\sigma^2/\varepsilon$ .

Finalmente, antes de fazer simulações em massa, é importante encontrar a variação de tempo  $\Delta t$  para uma boa convergência do algoritmo e a taxa de variação da temperatura,  $dT/dt$ , mais adequada para realizar tais simulações e obter as propriedades de equilíbrio exatas do modelo estudado.

## 2.6 SISTEMAS COLOIDAIS COM INTERAÇÃO DE POÇO PLANO

Sistemas de partículas coloidais, que interagem através de um potencial com um ou mais fatores de escala, podem formar estruturas complexas que são sensíveis a pequenas alterações nos parâmetros. Exemplos interessantes de tal classe de potenciais são obtidos da combinação do potencial de esfera dura, poço quadrado, e poço ou barreira gaussiana (LIU; CHEW; YU, 2008; CAMPOS; SILVA; APOLINARIO, 2012; CAMPOS; APOLINARIO; LÖWEN, 2013). A formação de padrões de mesoescala, como tiras, labirintos e bolhas podem ser observados ao ajustar os diferentes parâmetros do sistema (MALESCIO; PELLICANE, 2003; MALESCIO; PELLICANE, 2004; LIU; CHEW; YU, 2008; REICHHARDT; REICHHARDT; BISHOP, 2010; CAMPOS; SILVA; APOLINARIO, 2012; CAMPOS; APOLINARIO; LÖWEN, 2013). Entretanto, a ordenação local das partículas é usualmente triangular. Além disso, quando o potencial de interação contém dois poços, outros tipos de estruturas cristalinas, e às vezes até quasicristalinas (SKIBINSKY et al., 1999; ENGEL; TREBIN, 2007), podem ser obtidas.

Por outro lado, modelos ideais como suspensões coloidais mesoscópicas (HAILE, 1992; HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997) servem para estudar estruturas e transições de fase em diversas situações físicas no nível fundamental de comprimento das partículas (LÖWEN, 2001; LEKKERKERKER; TUINIER, 2011; LÖWEN, 1994). Além disso, sistemas com um potencial incluindo escalas de comprimento competitivas podem apresentar várias fases interessantes incluindo quasicristais estáveis (DENTON; LÖWEN, 1998; FISCHER et al., 2011), transições isoestruturais sólidas (BOLHUIS; HAGEN; FRENKEL, 1994; LIKOS; NEMETH; LÖWEN, 1994; BOLHUIS; FRENKEL, 1997; DENTON; LÖWEN, 1997), formação de clusters estáveis (MOSSA et al., 2004; STRADNER et al., 2004) e fases de cordas (ou "strings") incomuns (MALESCIO; PELLICANE, 2003; MALESCIO; PELLICANE, 2004; NORIZOE; KAWAKATSU, 2012).

Compreender o comportamento coletivo das partículas coloidais mostrou-se uma tarefa muito importante, tanto para entender a formação de estruturas complexas e as dinâmicas envolvidas, quanto para entender a organização microscópica das partículas. Em nossa investigação estamos interessados no derretimento de sistemas cristalinos com ordenamento quadrado. Um trabalho particularmente importante, e de fundamental importância para o que discutiremos no capítulo 4, é a investigação realizada por Costa Campos et al (CAMPOS; SILVA; APOLINARIO, 2012), o qual apresentaremos a seguir de forma resumida.

Usando simulações de dinâmica de Langevin (Eq. (2.11) ou (2.12)) em um esquema de resfriamento simulado, Costa Campos et al (CAMPOS; SILVA; APOLINARIO, 2012) investigaram a automontagem de partículas coloidais em duas dimensões interagindo através do potencial de interação dado pela Eq. (2.10). Tal investigação foi realizada considerando o sistema em concentrações diluídas ( $\phi = 0.08$ ) e também no regime concentrado ( $\phi = 0.50$ ), onde a região de simulação tem fração de preenchimento dada por  $\phi = N\pi\sigma^2/L^2$  e o sistema é composto de  $N = 384$  partículas coloidais.

Para compreender os seus resultados, eles identificaram as diferentes simetrias, dos arranjos das partículas no cluster, definindo o parâmetro  $\xi = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \xi_j$ . Nesta expressão,  $\xi_j$  é o parâmetro de simetria dado por:

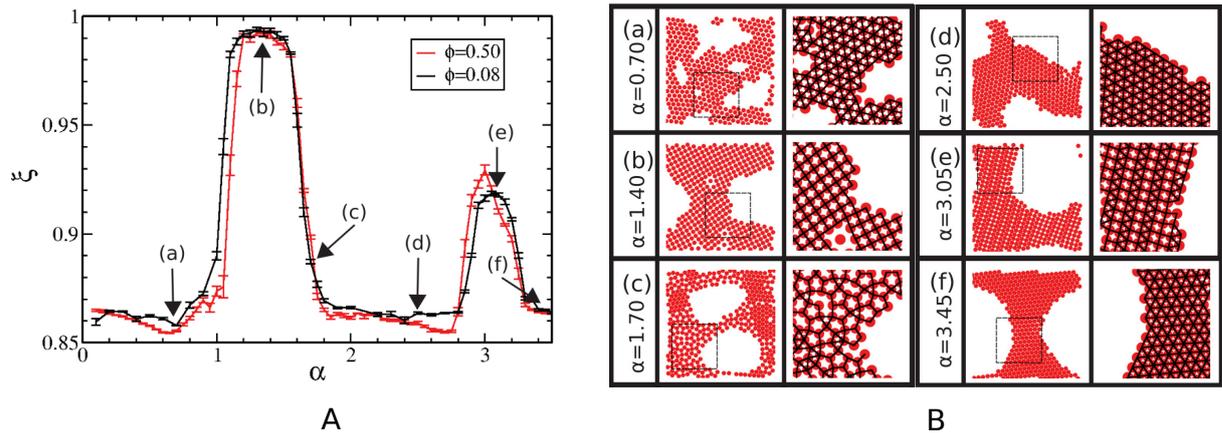
$$\xi_j = \frac{1}{N_j} \sum_{\{k,l\}} \sin\theta_{kl}^j, \quad (2.13)$$

em que  $N_j$  é o número de primeiros vizinhos (da partícula  $j$ ) identificados por um algoritmo de construção de Delaunay,  $\sum_{\{k,l\}}$  considera apenas os primeiros vizinhos e  $\theta_{kl}^j$  são os menores ângulos formados pelos vetores de ligação  $\vec{r}_{jk}$  e  $\vec{r}_{jl}$ . Observe que, se a partícula  $j$  tem um ordenamento local triangular (ela tem 6 vizinhos e  $\theta_{kl}^j = \pi/3$ ), então  $\xi_j = 0.866$ , e se o ordenamento é quadrado então  $\xi_j = 1.0$ . No caso do ordenamento misto, isto é, a partícula tem 3 pares de primeiros vizinhos com  $\theta_{kl}^j = \pi/3$  e 2 pares com  $\theta_{kl}^j = \pi/2$ , então  $\xi_i = \frac{1}{5}(3 \sin \pi/3 + 2 \sin \pi/2) = 0.920$ . Portanto, o parâmetro  $\xi$  terá valores iguais ou próximos de 0.866, 1.0 e 0.92, respectivamente, se o sistema tiver o ordenamento triangular, quadrado ou misto de forma predominante. No capítulo 4 (Sec. 4.2), discutiremos um pouco mais sobre este parâmetro, pois no processo de derretimento que investigaremos ele precisa de alguns ajustes quanto a forma de considerar os primeiros vizinhos.

A Fig. 5 mostra os resultados obtidos por Costa Campos et al (CAMPOS; SILVA; APOLINARIO, 2012). A Fig. 5(A) mostra o parâmetro de simetria  $\xi$  para o regime diluído ( $\phi = 0.08$ ) e o

percolado ( $\phi = 0.50$ ), em 5(B) são mostradas algumas configurações, e regiões ampliadas, para alguns valores de  $\alpha$ , os quais são indicados por setas na Fig. 5(A).

Figura 5 – (A) Comparação de  $\xi$  como função de  $\alpha$  nos regimes de pequenos clusters ( $\phi = 0.08$ ) e clusters percolados ( $\phi = 0.50$ ). As barras de erro são desvios padrão da média. As letras de (a) a (f) indicam as configurações na Fig. (B) para um valor específico de  $\alpha$  e  $\phi = 0.50$ . Na Fig. (B) também são mostradas à direita de cada configuração uma versão ampliada da região delimitada por linhas tracejadas para: (a)  $\alpha = 0.7$ , (b)  $\alpha = 1.4$ , (c)  $\alpha = 1.7$ , (d)  $\alpha = 2.5$ , (e)  $\alpha = 3.05$  e (f)  $\alpha = 3.45$ . Cortesia de Costa Campos et al (CAMPOS; SILVA; APOLINARIO, 2012).



**Fonte:** Figura extraída e modificada da Ref. (CAMPOS; SILVA; APOLINARIO, 2012)

Em concentrações diluídas, as partículas se agrupam em pequenos aglomerados com uma ordem cristalina bem definida. Para pequenos valores de  $\alpha$ , as partículas formam redes triangulares. Aumentando o valor de  $\alpha$ , mais partículas podem ser capturadas pelo poço do potencial, dando origem a diferentes simetrias cristalinas e às transições de fase estruturais entre elas. As principais estruturas observadas são triangulares, quadradas ( $1.03 \leq \alpha \leq 1.62$ ) e uma mistura de células quadradas e triangulares formando o ordenamento misto ( $3.04 \leq \alpha \leq 3.32$ ), o qual também é conhecido como padrão arquimediano ( $3^3, 4^2$ ). No regime concentrado, as partículas formam um único aglomerado percolado (ver as configurações na Fig. 5(B)) com essencialmente as mesmas ordenações, nas mesmas faixas de valores de  $\alpha$ , observadas no regime diluído, mostrando assim que os efeitos de contorno do cluster têm uma influência menor na simetria do cristal do cluster. Além disso, usando a análise de energia e argumentos geométricos, os autores mostraram que as formas como essas diferentes simetrias minimizam a energia do sistema, para diferentes faixas de valores de  $\alpha$ , são tais que o arranjo estrutural forneça o número máximo de partículas dentro do raio efetivo produzido pela interação, ou seja, o sistema minimiza a energia maximizando o número de partículas da região de interação.

No capítulo 4 trataremos do processo de aquecimento de redes quadradas. Em particular, focaremos no caso  $\alpha = 1.4$  (ver configuração (b) na Fig. 5(B)) que representa o cenário no qual

---

o sistema apresentou o maior valor de  $\xi$ , conforme pode ser observado na Fig. 5(A). Redes quadradas também foram obtidas, por trabalhos teóricos (JAGLA, 1998; MENDOZA; BATTA, 2009) e experimentais (RISTENPART; AKSAY; SAVILLE, 2003). O autor da Ref. (JAGLA, 1998), que considerou as partículas coloidais interagindo através de um núcleo duro mais um potencial de rampa linear, também demonstrou a formação de configurações quasicristalinas e padrões arquimedianos quando o sistema é submetido a altas pressões (no regime de baixa pressão, eles encontram apenas a rede triangular). Costa Campos et al (CAMPOS; SILVA; APOLINARIO, 2012) demonstraram que formações semelhantes podem ser obtidas no limite de pressão zero, ou seja, em função apenas do potencial de interação.

No próximo capítulo abordaremos alguns aspectos sobre o derretimento de sistemas cristalinos em duas dimensões. Trataremos de resultados importantes que explicam os diversos cenários que podem surgir quando um sistema é aquecido. A teoria KTHNY, a qual tem uma importância muito grande no entendimento dos mecanismos envolvidos nos processos que levam a transições de fase, também será abordada. Na sequência, seguiremos para o capítulo 4, onde apresentaremos nossa investigação sobre o derretimento de redes quadradas para o caso  $\alpha = 1.4$ . A questão da influência da pressão no sistema também será explorada quando discutirmos sobre o diagrama de fases, na seção 4.4.

### 3 DERRETIMENTO DE CRISTAIS EM DUAS DIMENSÕES

Neste capítulo nós faremos uma breve revisão dos aspectos gerais relacionados ao estudo das fases e transições envolvidas no processo de derretimento (ou fusão) de sistemas bidimensionais, usando como base alguns trabalhos da literatura.

As transições de fases e os mecanismos microscópicos que promovem o derretimento de sistemas bidimensionais têm sido tema de grande debate na comunidade científica por décadas, justamente por não haver uma teoria única que explica tal fenômeno em diversos sistemas. Como mostram os estudos, a sequência das transições apresentam comportamentos diferentes que dependem fortemente do modelo teórico (ou experimental) estudado, um cenário diferente pode se apresentar, por exemplo, quando mudamos o potencial de interação ou os parâmetros do sistema.

Para compreender melhor os resultados que serão apresentados no capítulo seguinte, abordaremos a teoria clássica do derretimento para sistemas bidimensionais, conhecida como teoria KTHNY. Discutiremos sobre os parâmetros de ordem usados para analisar os nossos resultados e abordaremos conceitos importantes, como os defeitos topológicos, sobre os quais se construiu a base para o entendimento dos mecanismos microscópicos envolvidos nas transições de fase.

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FASES EM SISTEMAS BIDIMENSIONAIS

A matéria na natureza pode existir em diferentes estados (ou fases) dependendo da interação entre seus constituintes (átomos ou moléculas), sua estrutura interna, da temperatura e pressão. As fases são regiões do espaço onde as propriedades físicas e químicas são uniformes, geralmente classificadas como sólidas, líquidas, gasosas e plasma, entre outras. A classificação das fases pode ser feita através de funções de correlação posicional. Na fase sólida cristalina, as partículas estão localizadas ao redor dos sítios de uma rede onde as excitações térmicas não são grandes o suficiente para destruir o arranjo periódico espacial do sistema. Os cristais tridimensionais, por exemplo, sal ou quartzo são caracterizados por uma ordem posicional de longo alcance. Por outro lado, essa ordem posicional de longo alcance é perdida no sólido não cristalino, mas os arranjos dos átomos ainda são compactados e distribuídos uniformemente no espaço. Como ocorre com os sólidos amorfos, os líquidos têm ordem posicional de curto

alcance, mas as partículas na fase fluida têm mais energia cinética, fluindo coletivamente. Assim como o sólido, o líquido é praticamente incompressível, com volume constante, mas não com forma fixa. Em contraste, os gases são em geral sistemas compressíveis sem volume e forma definidos, onde as partículas têm energia cinética suficiente para superar a interação partícula-partícula.

Em duas dimensões, uma forma útil de classificar as fases é através de uma função de correlação orientacional. Dependendo do comportamento assintótico de uma função de correlação  $G(x_1, x_2)$  é possível classificar os diferentes estados da matéria da seguinte forma:

- Estado ordenado ou com ordem de longo alcance: esta fase está associada a sistemas cristalinos onde as partículas estão localizadas nos nós de uma rede periódica perfeita e as funções de correlação tendem a uma constante positiva diferente de zero,  $G(x_1, x_2) \sim C \neq 0$ . Exemplos desse tipo de estado são os sólidos tridimensionais que têm uma correlação posicional de longo alcance, e os cristais bidimensionais que têm uma correlação orientacional de longo alcance.
- Estado desordenado ou com ordem de curto alcance: esta fase é encontrada em líquidos e sólidos não cristalinos como vidros onde as partículas são desordenadas e uniformemente distribuídas no espaço. Este estado é caracterizado por funções de correlações posicionais e orientacionais de curto alcance, tipicamente com um decaimento exponencial,  $G(x_1, x_2) \sim \exp(-\kappa|x_1 - x_2|)$ , com  $\kappa > 0$ .
- Estado com ordem de quase longo alcance: este é um estado intermediário entre os estados de longo e curto alcance. O estado de quase longo alcance é posicionalmente isotrópico, como ocorre em líquidos, mas orientacionalmente anisotrópico em escala macroscópica como cristais, onde as propriedades do sistema dependem da direção. O estado de quase longo alcance é caracterizado pelo decaimento algébrico de algumas funções de correlação,  $G(x_1, x_2) \sim |x_1 - x_2|^{-\eta}$ , com  $\eta$  um número real positivo.

### 3.2 PARÂMETROS DE ORDEM

No estudo do processo de derretimento, e das fases do sistema, é útil calcular alguns parâmetros de ordem orientacional e suas funções de correlação. O **parâmetro orientacional**

de ordem  $m$  da partícula  $j$  é dado por:

$$\varphi_m(\vec{r}_j) = \frac{1}{N_j} \sum_{k=1}^{N_j} e^{im\theta_{jk}}, \quad (3.1)$$

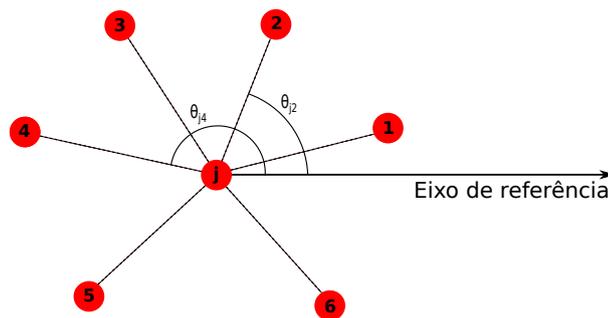
em que  $N_j$  é o número de vizinhos mais próximos da partícula  $j$ ,  $\theta_{jk}$  é o ângulo formado por um eixo de referência arbitrário fixo (veja Fig. 6) e o vetor distância  $\vec{r}_{jk}$  (que localiza a partícula  $k$  em relação à partícula  $j$ ), e  $m$  é um inteiro positivo. Aqui,  $i$  representa a unidade imaginária. O cálculo de  $\varphi_m(\vec{r}_j)$  permite detectar se a vizinhança da partícula  $j$  tem simetria de ordem  $m$ . Em geral, quanto mais próximo de 1, maior a simetria de ordem  $m$  em torno da partícula  $j$ . A partir desse parâmetro podemos avaliar as características locais e globais do sistema. Para um sistema com  $N$  partículas, a **ordem orientacional local**,  $\psi_m$ , é definida como:

$$\psi_m = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |\varphi_m(\vec{r}_j)|, \quad (3.2)$$

enquanto a **ordem orientacional global**,  $\Psi_m$ , a qual avalia a ordem  $m$  do ponto de vista global no sistema, é definida como:

$$\Psi_m = \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^N \varphi_m(\vec{r}_j) \right|. \quad (3.3)$$

Figura 6 – As linhas pontilhadas correspondem as ligações entre a partícula  $j$  (colorida em vermelho) e suas vizinhas próximas ( $N_j = 6$ , neste caso).



Fonte: O autor (2023)

Consideremos a rede triangular perfeita como exemplo. A posição de cada partícula na rede pode ser descrita em termos dos vetores primitivos  $\vec{a}_1 = (a, 0)$  e  $\vec{a}_2 = (a \cos \pi/3, a \sin \pi/3)$ , onde  $a$  é o parâmetro de rede que define a distância entre as partículas. Assim, a posição individual de uma partícula na rede é da forma

$$\vec{r}_j = n_{j1}\vec{a}_1 + n_{j2}\vec{a}_2,$$

onde  $n_{j1}$  e  $n_{j2}$  são inteiros. Além disso, cada partícula em tal rede tem 6 vizinhos e os ângulos entre os vetores de ligação e um eixo arbitrário são da forma  $\theta_{jk} = k\pi/3 + \theta_0$ , onde  $\theta_0$  é uma constante relacionada com a rotação da rede em relação a um eixo de referência arbitrário. Assim, para este caso especial, temos que  $\varphi_6(\vec{r}_j) = \exp i\theta_0$  para cada partícula  $j$  e os parâmetros orientacionais de ordem  $m = 6$  resultam em  $\psi_6 = \Psi_6 = 1$ , como era de se esperar. Os parâmetros de ordem orientacional global e local descrevem, respectivamente, se o sistema mantém alguma orientação preferencial globalmente e se existe ordem local.

A função de **correlação orientacional** de ordem  $m$  é calculada como

$$g_m(r = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \text{Re} \langle \varphi_m^*(\vec{r}_i) \varphi_m(\vec{r}_j) \rangle, \quad (3.4)$$

em que  $\langle \rangle$  significa uma média no ensemble. Como discutimos na seção anterior, cada fase tem uma previsão diferente para o comportamento desta função de correlação (NELSON; HALPERIN, 1979; RYZHOV et al., 2017; ANDERSON et al., 2017). Em um sólido cristalino, ela converge para uma constante diferente de zero em longas distâncias, ou seja, a ordem é de longo alcance. No estado de quase longo alcance a correlação orientacional,  $g_m(r)$ , apresentará decaimento algébrico com a distância, enquanto que na fase líquida isotrópica o decaimento tem um comportamento exponencial, como esperado em um estado de curto alcance.

Outra função útil no estudo das propriedades estruturais do sistema é a função de distribuição radial de pares (ou função de correlação de pares) definida da seguinte forma:

$$g(r) = \frac{N}{4\pi r \rho} \langle \sum_i \sum_{i \neq j} \delta(r - |r_{ij}|) \rangle.$$

Esta é uma medida da correlação entre as partículas de um sistema e descreve como a densidade varia como uma função da distância de uma partícula de referência. Escolhendo-se arbitrariamente uma delas como a origem, o número médio de partículas entre uma distância  $r$  e  $r + dr$  é  $\rho g(r) dr$ , em que  $\rho = N/V$  é a densidade média de partículas no sistema. Em nossa investigação, o principal uso desta função será para definir o raio de corte que será útil no cálculo dos parâmetros considerados para analisar os resultados no capítulo 4.

### 3.3 DEFEITOS TOPOLÓGICOS EM CRISTAIS BIDIMENSIONAIS

Estruturas cristalinas bidimensionais são caracterizadas principalmente pelo ordenamento regular dos seus constituintes. A presença de flutuações térmicas pode provocar o surgimento

de defeitos no sistema. Defeitos são estruturas locais onde a ordem do arranjo periódico é destruída. Os tipos de defeitos que podem ocorrer em um sistema com um determinado padrão de ordenamento dependem da simetria espacial apresentada pelos padrões modulados. Nesta seção estamos interessados nos **defeitos topológicos**, os quais são caracterizados por uma pequena região, ponto ou linha, onde a ordem é destruída e costumam aparecer em sistemas cuja fase é determinada pela quebra de uma simetria contínua. Defeitos topológicos associados à ordem translacional, como a que aparece em cristais, são chamados de **deslocações** (dislocations). Defeitos associados a ordem orientacional, são chamados de **disclinações** (disclinations). Os defeitos são topológicos quando não podem ser removidos por uma deformação contínua nas posições das partículas no sistema. Como veremos momentaneamente, eles são classificados de acordo com uma carga topológica, uma quantidade que só pode assumir um conjunto discreto de valores e que pode ser medida em qualquer circuito ao redor do defeito (ver Figs. 7(a) e (b)).

Esses defeitos podem se desenvolver de forma isolada ou em pares conjugados, dependendo do custo energético de cada caso. Por exemplo, um dado tipo de defeito pode custar muita energia para existir isoladamente no sistema, enquanto que o par conjugado pode apresentar uma menor energia pois os campos de deformação mútuos dos defeitos conjugados anulam-se rapidamente em pontos distantes do par. O aumento da temperatura provoca aumento no grau de desordem no sistema, favorecendo a criação de novos defeitos e aumentando a sua mobilidade. Desta forma, o aumento da temperatura pode causar transições de fases mediadas pelo movimento dos defeitos. Quando esse tipo de transição acontece, o sistema perde a rigidez orientacional ou posicional, recuperando a simetria de rotação ou translação.

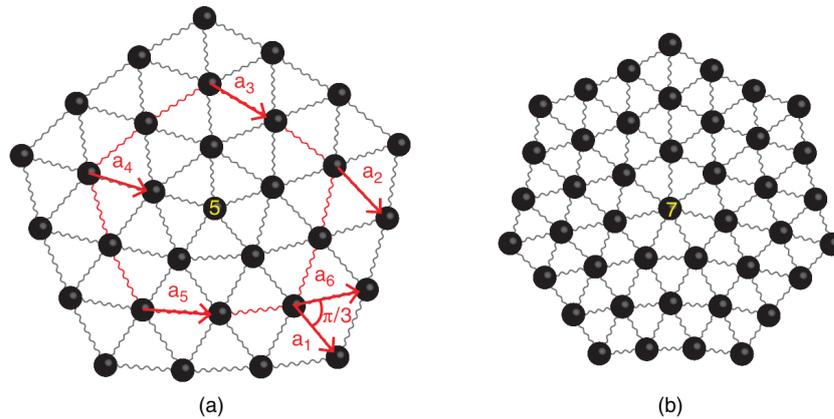
Vamos considerar um cristal com ordenamento triangular. Nos pontos em que as disclinações aparecerem, o número de coordenação se desvia de seu valor ordinário, que é seis em cristais triangulares (em redes quadradas, seria igual a quatro). As disclinações nos cristais são rotuladas por uma carga topológica,  $q$ , que é o ângulo sobre o qual os vetores que especificam as direções da rede giram ao seguir um circuito anti-horário em torno da disclinação. Se parametrizarmos esses vetores de direção na rede com  $\Theta(x)$ , o campo dos ângulos de ligação, essa condição é lida matematicamente como,

$$\oint d\Theta = q. \quad (3.5)$$

Em uma rede triangular, para disclinações com simetria quántupla (five-fold) e sétupla

(seven-fold), como mostrado na Fig. 7, obtemos  $q = \pi/3$  e  $q = -\pi/3$ , respectivamente. Portanto, uma disclinação quáintupla é obtida removendo uma cunha semi-infinita de  $\pi/3$  radianos, enquanto que uma disclinação sétupla requer adicionar uma cunha semi-infinita de  $\pi/3$  radianos. Os defeitos isolados de ordem 5 e 7 são chamados de disclinações negativas e positivas, respectivamente.

Figura 7 – Disclinações (a) quáintupla (five-fold) e (b) sétupla (seven-fold). Ao seguir um circuito fechado no sentido anti-horário (vermelho) em torno da disclinação quáintupla, o vetor de rede inicial  $\vec{a}_1$  gira através de  $\vec{a}_2, \vec{a}_3, \vec{a}_4$  e  $\vec{a}_5$  em um ângulo de  $\pi/3$  a  $\vec{a}_6$ .



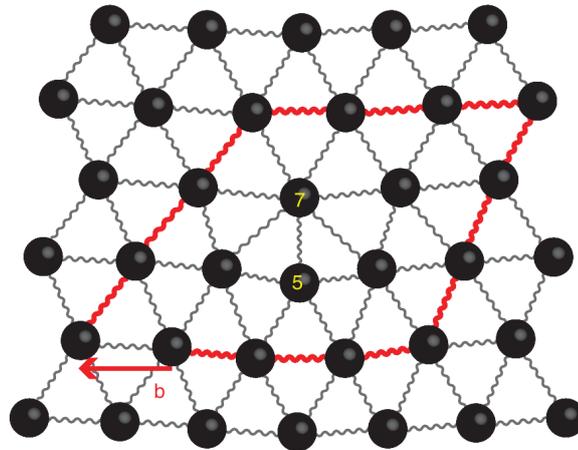
Fonte: (KONING; VITELLI, 2016)

Além das disclinações, as deslocações podem ocorrer em cristais. As deslocações são caracterizadas por um vetor de Burger,  $\mathbf{b}$ . Este vetor mede a mudança no vetor deslocamento  $\mathbf{u}$ , em relação a rede não distorcida (sem defeitos). Se fizermos um circuito no sentido anti-horário ao redor da deslocação então teremos que,

$$\oint d\mathbf{u} = \mathbf{b} \quad (3.6)$$

Assim como para as forças das disclinações, as deslocações só podem assumir um valor de um conjunto discreto, o vetor de Burger de uma deslocação é igual a algum múltiplo inteiro de um vetor de rede. Observe também que uma deslocação pode ser vista como um **par de disclinações** de cargas opostas muito próximas (NELSON; HALPERIN, 1979), como pode ser visto na Fig. 8. Agrupamentos de quatro defeitos combinando igual número de disclinações positivas e negativas são considerados como um **par de deslocações** (quarteto de defeitos).

Figura 8 – Deslocação em uma rede triangular. O vetor do Burger especifica quanto um circuito no sentido horário (marcado em vermelho, negrito) ao redor da deslocação não fecha. Uma deslocação pode ser vista como dipolo de disclinação com um momento perpendicular ao seu vetor de Burger.



Fonte: (KONING; VITELLI, 2016)

### 3.4 TRANSIÇÃO DE FASE TOPOLÓGICA KT

O conceito de quebra de simetria pode estar associado a transições de fase, mas não é uma regra. Por exemplo, a transição líquido-gás não apresenta quebra de simetria, pois ambas as fases não têm simetria translacional e rotacional na escala macroscópica. Esta regra também não é totalmente verdadeira para sistemas bidimensionais. É o caso do Modelo XY, um sistema de rotores clássicos dispostos em uma rede quadrada bidimensional com interação entre vizinhos mais próximos. Peierls em (PEIERLS, 1935) argumentou que a ordem posicional de longo alcance em duas dimensões será destruída, assim como o sólido bidimensional, uma vez que os desvios quadráticos médios das posições das partículas em torno de suas posições de equilíbrio divergem logaritmicamente com o tamanho do sistema.

Em 1966, foi rigorosamente provada pelo teorema de Mermin-Wagner (MERMIN; WAGNER, 1966) a ausência de ordem posicional de longo alcance, a uma temperatura finita, em sistemas de dimensão  $d \leq 2$  com graus de liberdade contínuos e interações de alcance suficientemente curto como o modelo XY. Para o caso particular do modelo XY o teorema de Mermin-Wagner afirma que as flutuações levam à destruição da ordem de longo alcance, portanto, o parâmetro de ordem, neste caso a magnetização, desaparece mesmo em baixa temperatura. Como consequência, esperava-se que nenhuma transição de fase pudesse ocorrer no modelo XY. Como resultado, os rotores do modelo XY não têm um alinhamento espontâneo em uma direção comum em qualquer temperatura finita  $T > 0$  e não há quebra de simetria.

Posteriormente, a extrapolação das expansões de alta temperatura realizada por Stanley e Kappan (STANLEY; KAPLAN, 1966) sugeriu que uma transição poderia ocorrer no modelo XY, uma vez que observaram uma divergência na suscetibilidade em função da temperatura. Após esses resultados contraditórios, foi necessário explorar alternativas de transições de fase em sistemas bidimensionais não necessariamente associadas a uma quebra espontânea de simetria já que o teorema de Mermin-Wagner previne essa ruptura.

Mais tarde, em 1971, Berenzinkii (BEREZINSKY, 1971), mostrou que um estado de quase longo alcance pode ser observado em sistemas bidimensionais como o modelo XY, mesmo quando as flutuações destroem a ordem de longo alcance dos parâmetros de ordem (Teorema de Mermin-Wagner), ou seja, ainda é possível ter ordem de quase longo alcance abaixo de alguma temperatura crítica  $T_c$ . Eventualmente, o sistema entra em um estado desordenado para  $T > T_c$ . Dois anos depois (em 1973), este tipo de transição foi generalizado por Kosterlitz e Thouless (KOSTERLITZ; THOULESS, 1973) incluindo uma nova característica: os defeitos topológicos, neste caso os vórtices. Eles mostraram que mesmo quando o modelo XY não tem quebra de simetria, o modelo exibia uma transição de fase contínua impulsionada por um mecanismo envolvendo defeitos topológicos ou vórtices. Ocorre que o modelo XY tem uma ordem de quase longo alcance caracterizada por um decaimento algébrico assintótico da função de correlação orientacional em temperatura suficientemente baixa. Se a temperatura for aumentada até algum valor crítico,  $T = T_{KT}$ , então a energia térmica ativa um mecanismo de desvinculação de vórtices que produz vórtices em pares cuja proliferação destrói a ordem de quase longo alcance. Este tipo de transição de fase é conhecida como transição de Kosterlitz-Thouless (KT).

### 3.5 TEORIA KTHNY E A FASE HEXÁTICA

Na transição KT, as correlações no modelo XY decaem exponencialmente para altas temperaturas como uma assinatura de ordem de curto alcance. Por outro lado, em baixas temperaturas, o comportamento assintótico dessas correlações decai algebricamente devido a um crescimento logarítmico das flutuações térmicas e os sistemas exibem características de quase longo alcance. Essa mudança de comportamento das funções de correlação em torno de uma temperatura,  $T_{KT}$ , sugere que uma transição de fase deve ocorrer. Como o teorema de Mermin-Wagner não permite ordem de longo alcance no modelo XY, então uma eventual transição no sistema não pode ser associada a uma quebra de simetria. Kosterlitz e Thouless mostraram

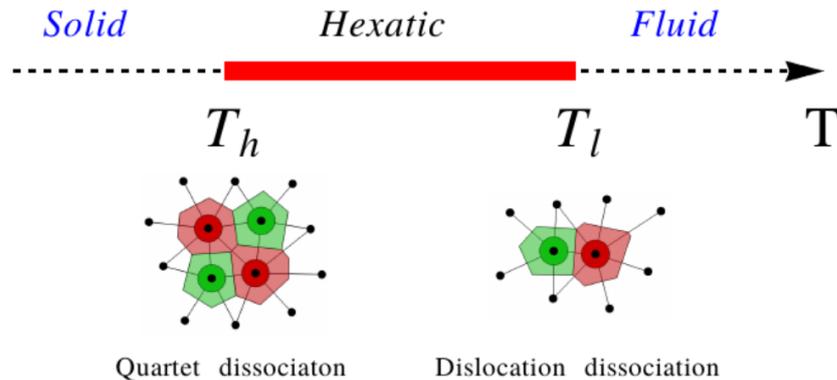
que o modelo XY tem uma transição de fase e a questão para determinar o mecanismo por trás dessa transição foi descrita usando um tipo especial de configurações de rotores conhecidas como vórtices (defeitos topológicos).

Surge então uma questão fundamental, será que a transição do tipo KT (impulsionada por defeitos topológicos) é exclusiva do modelo XY? Estudos posteriores mostraram que ela pode ocorrer em sistemas que podem ser aproximados pelo modelo XY. Um grande salto foi dado em 1979, onde usando cristais triangulares, Halperin, Nelson (NELSON; HALPERIN, 1979; HALPERIN; NELSON, 1978) e Young (YOUNG, 1979) ampliaram o estudo sobre transições mediadas por defeitos topológicos para descrever o derretimento (fusão) de cristais bidimensionais. Em tal estudo eles consideraram deslocações e disclinações da rede como defeitos topológicos. Os trabalhos de Kosterlitz, Thouless, Halperin, Nelson e Young ficou conhecido na literatura com o nome de teoria KTHNY do derretimento em duas dimensões. Na teoria KTHNY, o cristal derrete (funde) em duas etapas, em duas temperaturas críticas diferentes, devido à desvinculação (separação) de defeitos topológicos. À medida que a temperatura do sólido aumenta, a ordem de quase longo alcance do cristal bidimensional é perdida por causa de uma desvinculação térmica de pares de deslocações. Esta perda de ordem posicional é seguida por um decaimento algébrico assintótico da função de correlação orientacional, de modo que a ordem orientacional torna-se de quase longo alcance. Mais tarde, uma segunda desvinculação de deslocações simples em disclinações livres destrói a ordem orientacional residual e o sistema atinge a fase fluida isotrópica. A fase intermediária entre esses dois mecanismos de desvinculação é a fase hexática. Portanto, na fase hexática o sistema apresenta simetria translacional de curto alcance e ordem orientacional de quase longo alcance.

As disclinações ou deslocações não surgem espontaneamente no cristal. De fato, o primeiro surgimento de defeitos nos cristais começa com os pares de deslocações (quarteto de defeitos). Neste cenário, os pares de deslocações emergem primeiro; depois, à medida que a temperatura aumenta, o par de deslocações se dissocia em duas deslocações separadas ou únicas e, eventualmente, uma dissociação de uma única deslocação (par de disclinações) em duas disclinações (defeitos isolados). Por que os pares de deslocações emergem antes das disclinações simples? Essa ordem particular na ocorrência se deve à energia dessas configurações de agrupamento de defeitos (SALAZAR, 2017). Em analogia com os vórtices no modelo XY, uma deslocação no cristal diverge com o tamanho do sistema. Em outras palavras, a energia necessária para incluir uma única deslocação no cristal é infinita no limite termodinâmico. Por outro lado, a energia elástica de um par de deslocações (com vetores de Burgers antissimétricos) não possui

divergência logarítmica com o tamanho do sistema, então um quarteto de defeitos pode ser incluído no cristal com um custo de energia finito. Este cenário mantém algumas analogias com a geração do par vórtice-antivórtice no modelo XY.

Figura 9 – Esquema do derretimento bidimensional de um cristal triangular de acordo com a teoria KTHNY.



Fonte: Figura extraída e modificada da Ref. (SALAZAR, 2017)

A Fig.9 mostra esquematicamente o processo de derretimento do cristal bidimensional de acordo com a teoria KTHNY. O referencial proposto pela teoria KTHNY descreve a fusão de sólidos bidimensionais como um processo que inclui duas etapas nas temperaturas  $T_h$  e  $T_l$ . Em termos da ordem orientacional, o sólido é caracterizado pela ordem de longo alcance. A primeira transição em  $T_h$  é atribuída à desvinculação do par de deslocamentos que destrói parcialmente a ordem orientacional. Este processo gera a fase hexática com ordem orientacional quase longa com decaimento assintótico algébrico das funções de correlação orientacional. A segunda transição em  $T_l$  destrói a ordem orientacional residual via dissociação de deslocamentos individuais em disclinações livres e a fase líquida ocorre. Um breve resumo de algumas previsões da teoria KTHNY para fusão em duas dimensões é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Resumo de algumas previsões da teoria KTHNY.

	<b>Sólida</b>	<b>Hexática</b>	<b>Líquida</b>
Deslocações	Ligadas em pares	Livres	Livres
Disclinações	Ligadas em quartetos	Ligadas em pares	Livres
Correlações posicionais, $g(r)$	Quase longo alcance	Curto alcance	Curto alcance
Correlações orientacionais, $g_m(r)$	Longo alcance	Quase longo alcance	Curto alcance

Fonte: Elaborada pelo autor (2023)

A fase hexática tem sido relatada em vários sistemas experimentais (MURRAY; WINKLE, 1987; KUSNER et al., 1994; MARCUS; RICE, 1996; ZAHN; LENKE; MARET, 1999; ZAHN; MARET, 2000; DULLENS; KEGEL, 2004; GRÜNBERG et al., 2004; KEIM; MARET; GRÜNBERG, 2007; LIN; CHEN, 2007; HAN et al., 2008; PENG et al., 2010; DEUTSCHLÄNDER et al., 2014; THORNEYWORK et al., 2017), principalmente em sistemas coloidais. A fase hexática também foi identificada em simulações numéricas em discos duros (hard disk) ou macios (soft disk) (BERNARD; KRAUTH, 2011; QI; GANTAPARA; DIJKSTRA, 2014; QI; DIJKSTRA, 2015) e sistemas de Coulomb (MAZARS, 2015; CLARK; CASULA; CEPERLEY, 2009). Mesmo quando a fase hexática foi encontrada por simulações e experimentos, não há a mesma concordância com relação à classificação das transições líquido/hexático e hexático/sólido. De acordo com a teoria KTHNY, essas transições são contínuas e semelhantes a uma transição KT. No entanto, existem estudos que relatam transições fracamente de primeira ordem em vez de uma transição KT (THORNEYWORK et al., 2017; BERNARD; KRAUTH, 2011; MAZARS, 2015).

## 4 ESTUDO DO PROCESSO DE DERRETIMENTO DE CRISTAL QUADRADO

Neste capítulo, apresentamos e discutimos os resultados obtidos a partir de simulações com dinâmica de Langevin superamortecida (Browniana). Tais resultados foram publicados em um artigo com o título **Local orderings in the melting process of a square crystal and in the resulting liquid** (LIMA; PEREIRA; APOLINARIO, 2022). Nesta pesquisa investigamos o processo de derretimento de um sistema de partículas coloidais com ordenamento quadrado. Sistemas cristalinos, quando aquecidos, podem alterar suas propriedades estruturais e, finalmente, sofrer uma transição de fase. O derretimento de sistemas com ordenamento quadrado não foi muito investigado e focaremos em entender o processo e os mecanismos que surgem quando estes são aquecidos. Em particular pretendemos responder às duas questões a seguir: 1) que transições de fase ocorrem quando o sistema é aquecido? 2) quais são as características das fases próximas à transição?

### 4.1 MODELO TEÓRICO E DETALHES DAS SIMULAÇÕES

Em nosso trabalho, investigamos o cenário de derretimento de um sistema cristalino bidimensional de  $N$  partículas coloidais interagindo através do potencial isotrópico, dado por

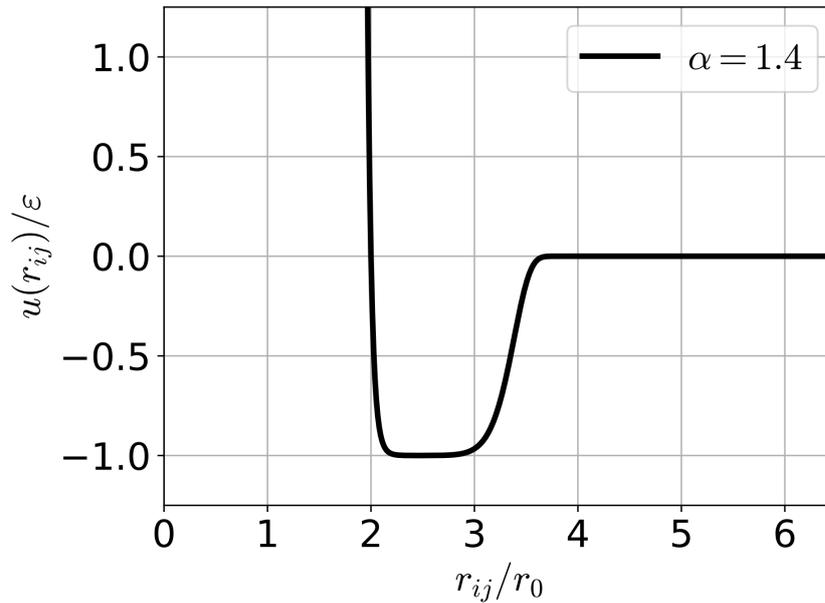
$$U_{ij} = \varepsilon \left( \frac{2r_0}{r_{ij}} \right)^m - \varepsilon \exp \left[ - \left( \frac{r_{ij}/r_0 - 2}{\alpha} \right)^n \right], \quad (4.1)$$

em que  $r_{ij}$  é a distância entre os centros das partículas  $i$  e  $j$ ,  $r_0$  define o raio das partículas e  $\varepsilon$  dá a intensidade do potencial. A suavidade dos lados esquerdo e direito do poço no potencial são reguladas, respectivamente, pelos expoentes  $m$  e  $n$ , enquanto sua largura é controlada pelo parâmetro  $\alpha$ . Ao longo das simulações, os seguintes parâmetros do potencial foram mantidos constantes:  $m = 50$ ,  $n = 10$ ,  $r_0 = 1.0$  e  $\varepsilon = 1.0$ . A Fig. 10 mostra uma representação gráfica do potencial de interação entre partículas (dado pela Eq. (4.1)) em função de  $r_{ij}$  para  $\alpha = 1, 4$ . A energia potencial total do sistema é dada por

$$U = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N U_{ij}. \quad (4.2)$$

Em trabalhos anteriores (CAMPOS; SILVA; APOLINARIO, 2012), foi mostrado que partículas interagindo via Eq. (4.1) podem se organizar em pelo menos três simetrias de rede diferentes: quadrada, triangular e mista. As redes de ordem quadrada e mista aparecem em dois intervalos

Figura 10 – Representação do potencial de interação, Eq. (4.1), para  $\alpha = 1.4$ , com  $m = 50$  e  $n = 10$ .



Fonte: O autor (2023)

separados, conforme mostrado pela Ref. (CAMPOS; SILVA; APOLINARIO, 2012). Os ordenamentos quadrado e misto ocorrem, respectivamente, para os intervalos  $1,03 \leq \alpha \leq 1,62$  e  $3,04 \leq \alpha \leq 3,32$ . Neste trabalho consideramos, como exemplo da rede quadrada, o caso  $\alpha = 1.4$ .

Para uma dada temperatura, a evolução temporal do sistema é governada pela equação de Langevin superamortecida que, integrada usando o Método de Euler, resulta no seguinte algoritmo de primeira ordem

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{\vec{F}_i(t)\Delta t}{\gamma} + \vec{g}_i \sqrt{\frac{2k_B T \Delta t}{\gamma}}, \quad (4.3)$$

em que  $\vec{F}_i = -\nabla_{\vec{r}_i} U$  é a força total agindo sobre a partícula  $i$ ,  $\Delta t$  é o passo de tempo finito do integrador,  $\gamma$  é o coeficiente de arrasto viscoso,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $\vec{g}_i$  é um vetor bidimensional com componentes aleatórias, seguindo uma distribuição normal cuja média e variância são iguais a zero e um, respectivamente. Ao longo das simulações, tanto  $\gamma$  quanto  $k_B$  são iguais a um.

Todos os resultados serão dados em termos das quantidades normalizadas  $r^* = r/r_0$ ,  $U^* = U/\varepsilon$ ,  $T^* = k_B T/\varepsilon$  e  $t^* = \varepsilon t/r_0^2 \gamma$ , respectivamente, para comprimento, energia, temperatura e tempo. A partir de agora, por simplicidade, omitiremos o asterisco nas variáveis normalizadas. Em outras palavras, comprimentos são medidos em unidades de  $r_0$ , energias em unidades de  $\varepsilon$ , temperaturas em unidades de  $\varepsilon/k_B$  e tempos em unidades de  $r_0^2 \gamma/\varepsilon$ .

Para investigar os processos de fusão, a configuração inicial é definida como uma rede cristalina quadrada perfeita, onde as forças que atuam em qualquer partícula individual são nulas. O algoritmo alcança uma boa convergência para  $\Delta t = 10^{-4}$ . Nós iteramos o sistema  $2 \times 10^6$  passos de tempo antes de aumentar a temperatura em uma quantidade de  $\Delta T = 0.01$ , resultando em um tempo de simulação de  $t_{sim} = 200$  para cada temperatura. Descobrimos que  $t_{sim}$  é muito mais do que suficiente para o sistema relaxar em cada temperatura. Em valores de temperaturas próximas à de derretimento, o tempo de simulação que usamos foi  $t_{sim} = 200000$ .

Consideramos um sistema com  $N = 256^2 = 65536$  partículas, que interagem através do potencial dado pela Eq. (4.1) em que  $\alpha = 1.4$ . Na seção 4.3, consideramos como configuração inicial a rede quadrada que minimiza a energia potencial total, ou seja, aquela com densidade  $\rho_0 = 0,21473$ . Neste caso, a região de simulação é uma caixa quadrada de lado  $L = 256 a_0$ , onde  $a_0 = 2.148291$  é o parâmetro de rede. Na seção 4.4, sistemas com outros valores de densidade foram investigados. As simulações foram realizadas com condições de contorno periódicas.

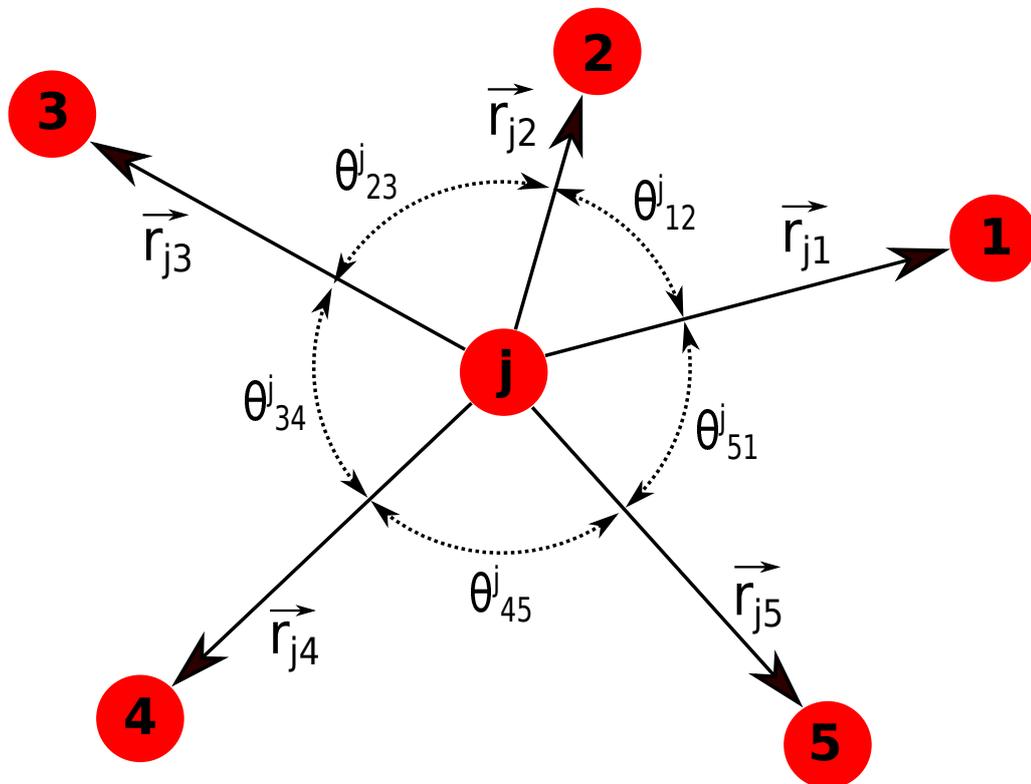
## 4.2 PARÂMETRO PARA IDENTIFICAÇÃO DE SIMETRIA

Sistemas coloidais com o potencial dado pela Eq. (4.1) ou similar foram observados se auto-montando em redes quadradas, mistas e triangulares (CAMPOS; SILVA; APOLINARIO, 2012; CAMPOS; APOLINARIO; LÖWEN, 2013; JUNGSMANN; PEREIRA; APOLINARIO, 2018). Para  $\alpha = 1.4$ , essas três redes têm valores de energia muito próximos, de modo que mesmo pequenas perturbações (quando o sistema é aquecido) podem alterar a estrutura local. De fato, dentro da fase líquida do nosso sistema, observamos a presença de pequenos aglomerados cristalinos com ordens quadradas e triangulares. Para investigar melhor as diferentes simetrias locais que aparecem em nosso trabalho, precisamos de um método para identificar a ordem em torno de cada partícula.

Observe que qualquer método que seja sempre perfeito na identificação da ordem seria complexo. Por exemplo, o uso dos parâmetros de ordem é um método relativamente simples e, geralmente bom, para medir a ordem local, mas tem o problema de que possam existir partículas cuja ordem local seja visualmente quadrada e cujos valores de  $|\varphi_6(\vec{r}_j)|$  e  $|\varphi_4(\vec{r}_j)|$  são os mesmos de algumas partículas que são visualmente triangulares. De qualquer forma, qualquer método bom (mas não perfeito) forneceria as mesmas informações qualitativas que

estamos interessados em conhecer em nosso sistema. Optamos por empregar, devido à sua eficiência, o parâmetro de simetria  $\xi_j$  semelhante ao utilizado na Ref. [32]. Este único parâmetro é muito simples de calcular e mostrou ter boa precisão na identificação das ordens dos clusters em nosso sistema. Além disso, pode identificar ordens que são misturas dos ordenamentos triangulares e quadrados, as quais aparecem em nosso sistema.

Figura 11 – Representação esquemática de uma configuração hipotética formada por quatro partículas que são representadas por círculos e indexadas por números de 1 a 5.  $\vec{r}_{jk}$  representa o vetor distância (vetor de ligação) entre as partículas  $j$  e  $k$  e  $\theta_{kl}^j$  representam o menor ângulo formado pelos vetores  $\vec{r}_{jk}$  e  $\vec{r}_{jl}$ , onde  $k, l = 1, 2, 3, 4$  e  $5$  com  $k \neq l$ .



Fonte: O autor (2023)

Nós definimos o parâmetro de simetria  $\xi_j$  como segue:

$$\xi_j = \frac{1}{N_j^{cut}} \sum_{\{k,l\}} \sin \theta_{kl}^j \quad (4.4)$$

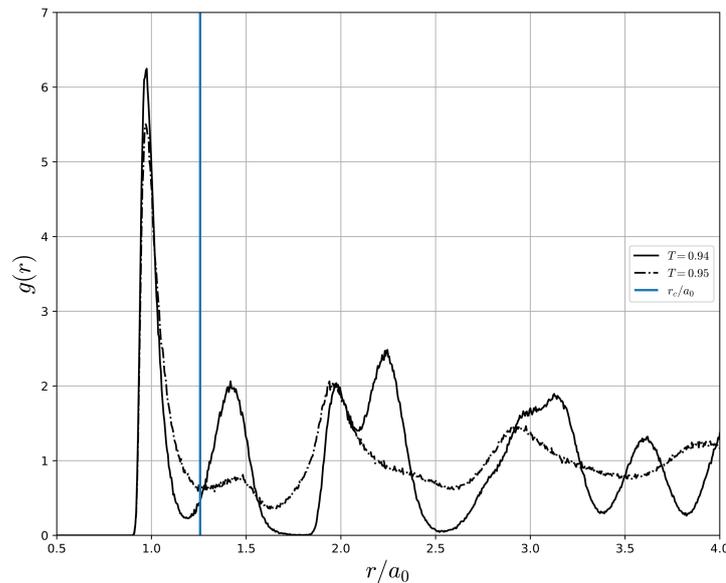
para uma partícula  $j$  com  $N_j^{cut}$  vizinhos mais próximos, que são identificados através de uma análise do raio de corte. Os vizinhos de  $j$  são ordenados no sentido anti-horário, e a soma percorre pares consecutivos  $\{k, l\}$  de vizinhos.  $\theta_{kl}^j$  é o ângulo de interligação entre o vizinho  $k$  e o próximo  $l$ , ou seja, o menor ângulo formado pelos vetores  $\vec{r}_{jk}$  e  $\vec{r}_{jl}$ . Observe que o ângulo na Eq. (3.1) está entre uma ligação e um eixo de referência, enquanto o ângulo na Eq. (4.4) está entre duas ligações.

A Fig. 11 mostra uma representação esquemática de um grupo formado por quatro partículas, onde são apresentados todos os elementos necessários para calcular o parâmetro de simetria  $\xi_j$ . Neste caso, a partícula  $j$  tem o valor do parâmetro de simetria igual a

$$\xi_j = (\sin \theta_{12}^j + \sin \theta_{23}^j + \sin \theta_{34}^j + \sin \theta_{45}^j + \sin \theta_{51}^j)/5$$

A definição de vizinhos usada em  $\xi_j$  difere daquela usada no cálculo da Eq. (3.1), onde um tipo particular de ordem ( $m$ -fold) é investigado. Aqui devemos ser adaptativos, pois a ordem em torno da partícula  $j$  pode ser quadrada, triangular ou outra, e queremos identificá-la. Poderíamos usar o algoritmo de Voronoi, mas geralmente dá mais do que 4 vizinhos para cada partícula em cristais quadrados não perfeitos (veja a Fig. 4(b) da Ref. (MICKEL et al., 2013)). Para evitar considerar os segundos vizinhos como primeiros, optamos por definir as partículas  $k$  com  $|\vec{r}_{jk}| < r_c$  como os vizinhos de  $j$ . Usamos o raio de corte  $r_c = 2.7$ , que fica em torno do primeiro vale após o primeiro pico das funções de distribuição radial medidas em nossas simulações (veja a Fig. 12).

Figura 12 – Gráfico da função de distribuição radial de pares,  $g(r)$ , para as temperaturas  $T = 0.94$  (linha sólida) e  $T = 0.95$  (linha com traços e pontos). O raio de corte  $r_c$  é mostrado pela linha vertical em azul.



Fonte: O autor (2023)

Finalmente, observe que uma partícula pertencente a uma rede triangular perfeita tem 6 partículas vizinhas formando ângulos de  $\theta_{kl}^j = \pi/3$  e então  $\xi_j \approx 0,866$ . Para uma rede quadrada, todos  $\theta_{kl}^j = \pi/2$ , então  $\xi_j = 1$ . Em uma rede mista, conforme definido em Ref. (CAM-

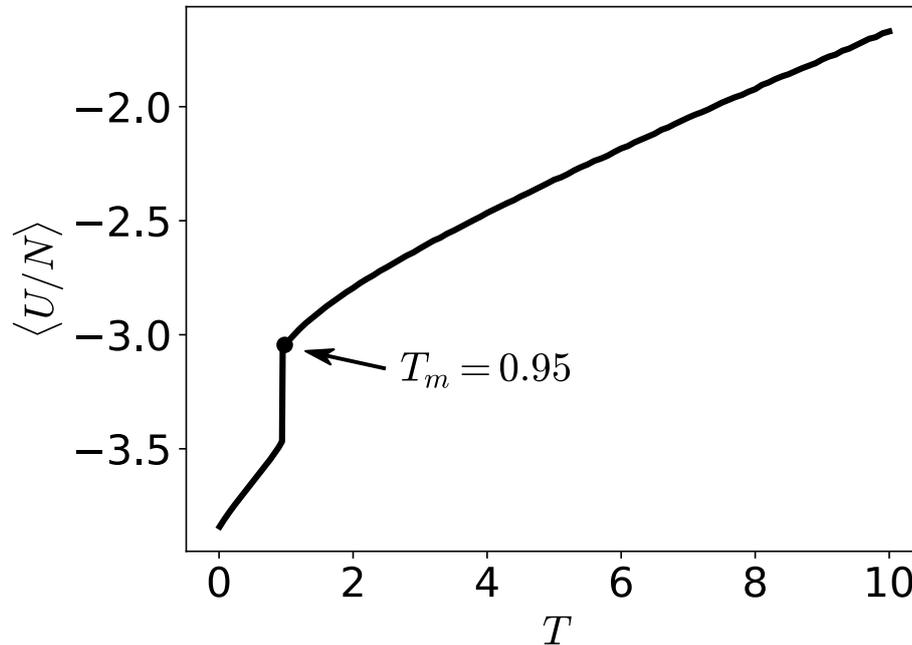
POS; SILVA; APOLINARIO, 2012; CAMPOS; APOLINARIO; LÖWEN, 2013) e também chamada de rede triangular alongada, cada partícula tem três pares de vizinhos com  $\theta_{kl}^j = \pi/3$  e dois com  $\theta_{kl}^j = \pi/2$  e, portanto,  $\xi_j = (3 \sin \pi/3 + 2 \sin \pi/2)/5 \approx 0,920$ . Este é o mesmo resultado obtido em um rede quadrada snub, pois tanto a rede mista quanto a rede snub são misturas de redes quadradas e triangulares.

Inspirados nos resultados das redes perfeitas e considerando pequenas perturbações, classificamos as partículas  $j$  tendo  $0,85 \leq \xi_j < 0,89$ ,  $0,89 \leq \xi_j < 0,94$  e  $0,96 < \xi_j \leq 1,00$  como sendo triangular, mista e quadrada, respectivamente. As escolhas dos limites exatos desses intervalos não são importantes, eles só precisam ser disjuntos, nem muito grandes, nem muito curtos, e englobar valores em torno dos perfeitos. Observe que uma partícula mista tem ambiguidade por ser de simetria mista ou quadrada snub, mas o que importa aqui é que ela tem uma mistura de ordens triangulares e quadradas. De fato, em nosso trabalho, estamos interessados no aparecimento de ordens não quadradas dentro do sólido e nos aglomerados puramente quadrados e triangulares formados dentro do líquido.

Para identificar a presença de cada um dos ordenamentos em uma dada configuração estrutural do sistema, usaremos algumas grandezas auxiliares. Para a ordem quadrada, definimos  $\xi_s = \frac{N_s}{N}$ , onde  $N_s$  é o número de partículas que têm o valor  $\xi_i$  de uma partícula com ordenamento quadrado, e  $N$  é o número total de partículas. Da mesma forma, definimos  $\xi_m$  e  $\xi_t$  para as ordens mistas e triangulares, onde  $N_m$  e  $N_t$ , respectivamente. Se a configuração do sistema for uma rede perfeitamente quadrada, então  $\xi_s = 1.0$  e  $\xi_m = \xi_t = 0.0$ , enquanto se for uma rede mista perfeita, então  $\xi_m = 1.0$  e  $\xi_t = \xi_s = 0.0$ . Finalmente, se o sistema for uma rede triangular perfeita, então  $\xi_t = 1.0$  e  $\xi_s = \xi_m = 0.0$ . Na maioria dos casos, a temperatura não é nula, e a ordem do sistema é uma combinação dessas três ordens, ou seja, ordens quadradas, mistas e triangulares.

Na próxima seção, investigamos os processos de fusão de uma rede quadrada de energia mínima, ou seja, uma rede quadrada com  $\rho_0 = 0,21473$ . A seguir, na seção 4.4, consideramos outros valores de densidade. Os resultados obtidos são resumidos em um diagrama de fases  $T \times \rho$ .

Figura 13 – Média temporal da energia potencial total por partícula,  $\langle \Phi/N \rangle$ , em função da temperatura,  $T$ , para o sistema com  $N = 65526 = 256^2$  partículas e  $\alpha = 1,4$ .



Fonte: O autor (2023)

#### 4.3 REDE QUADRADA DE ENERGIA MÍNIMA: $\rho_0 = 0.21473$

Aqui simulamos o sistema com densidade  $\rho_0 = 0,21473$ , que é aquela que minimiza a energia total, vide Eq. (4.2), para um cristal quadrado. Para determinar a temperatura de transição de fase, calculamos a energia potencial média no tempo por partícula,  $\langle \Phi/N \rangle$ , para cada temperatura  $T$ . A Fig. 13 mostra como  $\langle \Phi/N \rangle$  varia com  $T$ . Tal figura demonstra que  $\langle \Phi/N \rangle$  apresenta, inicialmente, um aumento monótono com o aumento da temperatura, e que passa por uma variação abrupta em 0,95. A descontinuidade na energia potencial sinaliza a ocorrência de uma transição de fase de primeira ordem (WEBER; STILLINGER, 1993).

Em qualquer  $T \leq 0,94$ , podemos ver a partir de instantâneos de configurações que a orientação da ordem quadrada é quase vertical/horizontal ao longo de todo o sistema (ver Fig. 16), indicando uma ordem orientacional de longo alcance e, portanto, uma fase cristalina. Para  $T \geq 0,95$ , podemos ver pelos instantâneos que há uma grande desordem e nenhuma orientação preferencial no sistema, indicando uma fase líquida isotrópica (ver Fig. 18). Algumas análises quantitativas dos parâmetros de ordem orientacional introduzidos na Sec. 3.2 são mostrados na Subsec. 4.3.1. As ordens orientacionais de longo e curto alcance antes e depois da transição, respectivamente, são medidas.

Como observamos através de instantâneos de configuração antes da transição, uma dis-

cordância isolada é extremamente rara de aparecer e, quando ocorre, ainda está próxima a uma discordância com vetor de Burgers oposto. A ausência de discordâncias livres é outra indicação de que esta fase é cristalina e não tetrática. Figuras com instantâneos e discussões sobre o aparecimento de desordem perto e durante o derretimento são dadas na Subsec 4.3.2. Dentro do líquido, após a fusão, observam-se pequenos aglomerados com ordenação quadrada e triangular. Instantâneos, medidas e discussões sobre os aglomerados cristalinos que aparecem na fase líquida são dados na Subsec. 4.3.3.

### 4.3.1 Análise de parâmetros de ordem orientacional

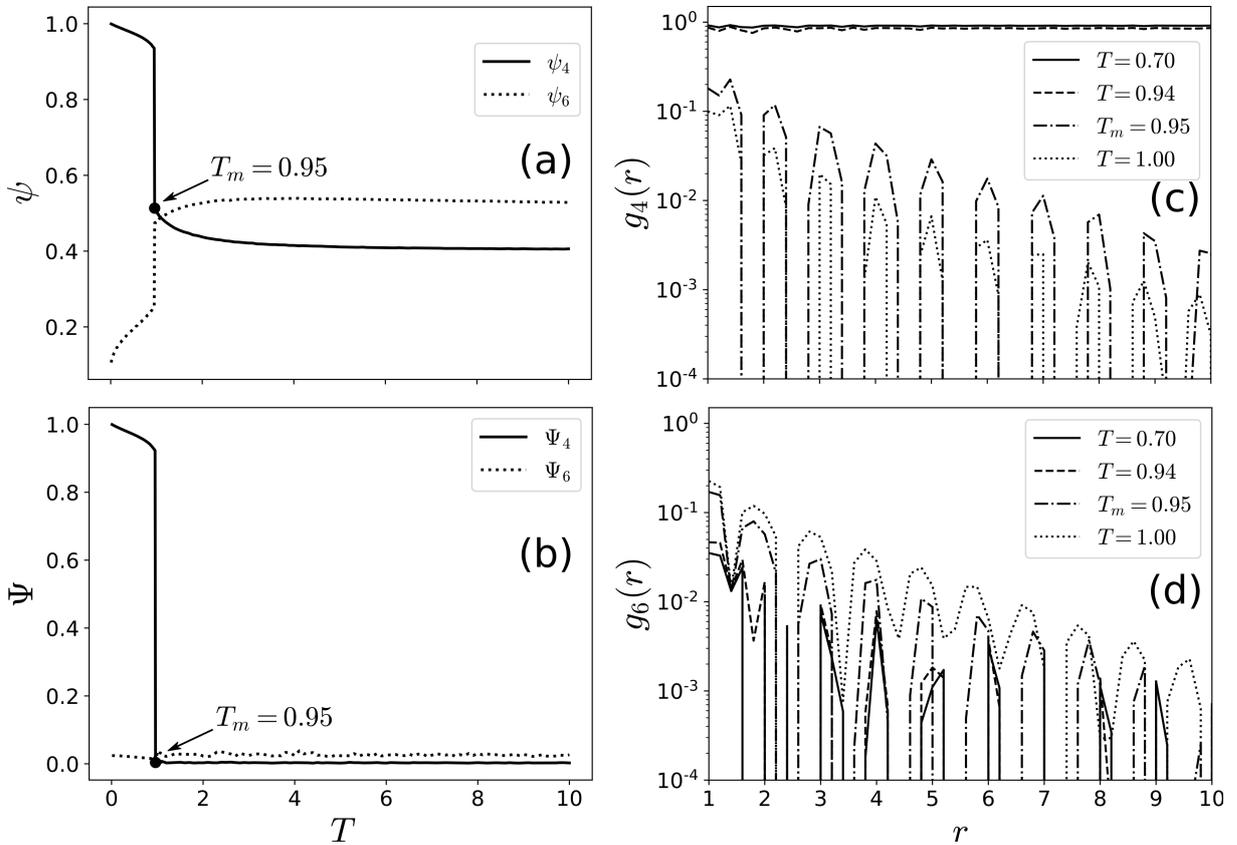
Aqui investigamos alguns aspectos da ordem orientacional em nosso sistema medindo o que foi definido na Sec. 3.2. As Figs. 14(a) e 14(b) apresentam, respectivamente, gráficos dos parâmetros de ordem local e global, ou seja,  $\psi_m$  e  $\Psi_m$ , para  $m = 4$  e  $6$  em função da temperatura,  $T$ . Fig. 14(c) mostra as funções de correlação orientacional 4-fold,  $g_4(r)$ , em função da distância radial,  $r$ , para as temperaturas  $T = 0.7, 0.94, 0.95$  e  $1$ .

Antes da transição (ou seja,  $T < 0.95$ ), as Figs. 14(a) e 14(b) revelam que o sistema apresenta grandes valores dos parâmetros orientacionais locais e globais (ou seja,  $\psi_4 \geq 0.936$  e  $\Psi_4 \geq 0.924$ , respectivamente), indicando uma fase ordenada quadrada. Além disso, dentro deste intervalo, a função de correlação  $g_4(r)$  converge, para grandes valores de  $r$ , para alguma constante próxima à unidade, como mostrado na Fig. 14(c). Essa ordem orientacional de longo alcance indica que, antes da transição, o sistema se mantém em uma fase cristalina quadrada.

Vemos que o sistema perde sua ordem orientacional global para  $T \geq 0.95$ , tornando-se um líquido isotrópico. Por outro lado, observe que ele ainda mantém alguma ordem quadrada local ( $0.514 > \psi_4 > 0.405$ ) e ganha uma ordem triangular local relevante e que, para  $T \geq 1.1$ , torna-se maior que a quadrada. Como pode ser visto nos instantâneos de configuração, que serão mostrados e discutidos na Subsec. 4.3.3, as ordens triangular e quadrada aparecem em aglomerados (agrupamentos) dentro do líquido. Pode-se esperar que a correlação do parâmetro de ordem orientacional seja alta dentro da escala de comprimento dos tamanhos dos aglomerados e então decaia exponencialmente em grandes distâncias. No entanto, como é mostrado na Fig. 14(c) e (d), ambas as funções de correlação orientacional de ordem 4 e 6 (dadas pela Eq. (3.4)) decaem exponencialmente mesmo em distâncias curtas. O líquido tem uma ordem orientacional puramente de curto alcance.

Não encontramos evidências para o processo de derretimento em dois estágios descritos

Figura 14 – (a) O parâmetro local de ordem orientacional,  $\psi_m$ , para  $m = 4$  (linha sólida) e  $m = 6$  (linha pontilhada) dado pela Eq. (3.2), (b) o parâmetro global de ordem orientacional,  $\Psi_m$ , para  $m = 4$  (linha sólida) e  $m = 6$  (linha pontilhada) dada pela Eq. (3.3), e (c) a função de correlação orientacional,  $g_4(r)$ , para os valores de temperatura  $T = 0.7, 0.94, 0.95, 1$  dados pela Eq. (3.4). Em (d) temos a correlação orientacional  $g_6(r)$ .



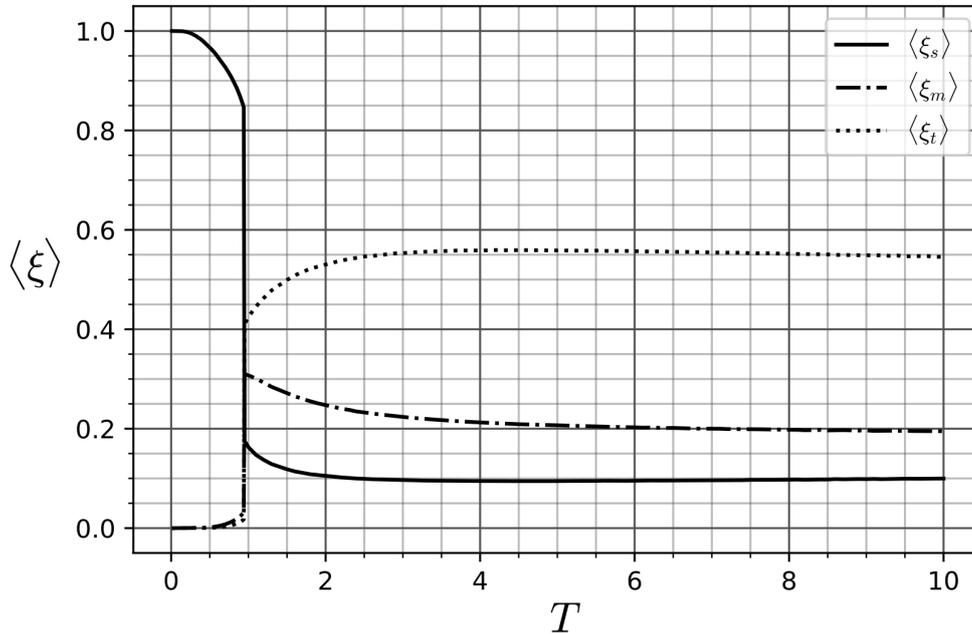
Fonte: O autor (2023)

pela teoria KTHNY ou uma adaptação dela para cristais quadrados. De fato, nossas simulações demonstram que o sistema não apresenta um regime onde  $g_4(r)$  (ou  $g_6(r)$ ) tem um decaimento algébrico, característico da ordem orientacional de quase longo alcance da fase tetrática (ou hexática).

#### 4.3.2 Análise de simetria local próximo e durante a fusão

As partículas na rede cristalina experimentam um confinamento forte e regular, devido ao potencial de interação, criado pelas partículas vizinhas. O aumento da temperatura aumenta o movimento aleatório das partículas que eventualmente permite que pequenas regiões do sistema mudem sua ordem local. Observamos que, em nosso sistema, essas mudanças de ordem são fortemente pronunciadas, parecendo transições de fase localizadas espacialmente. Isso ocorre antes e depois da transição.

Figura 15 – Médias temporais  $\langle \xi_s \rangle$ ,  $\langle \xi_m \rangle$  e  $\langle \xi_t \rangle$ , em função da temperatura,  $T$ , para o sistema com  $\alpha = 1.4$ .



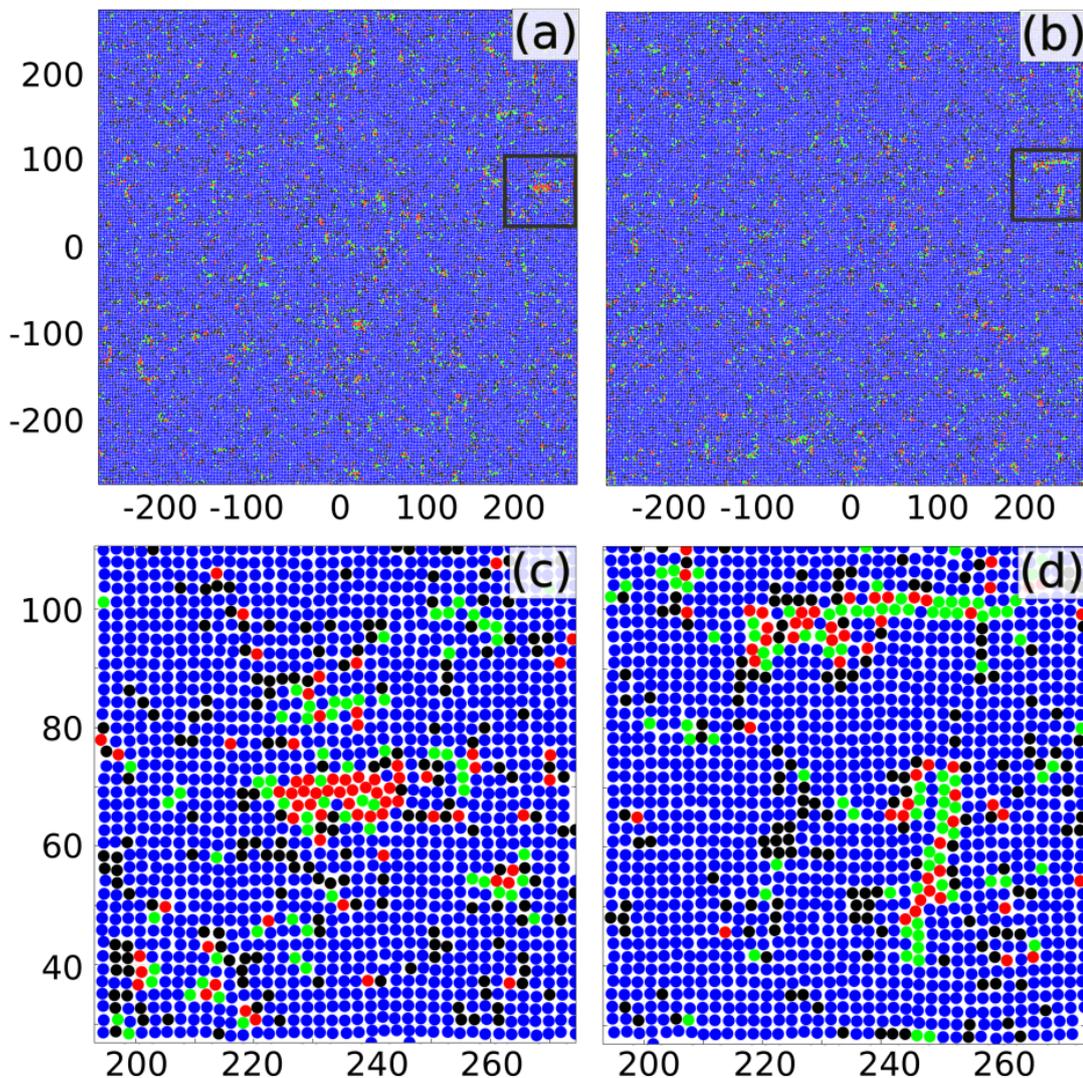
Fonte: O autor (2023)

Para investigar melhor as características locais do sistema, também usamos o parâmetro de simetria  $\xi_i$  apresentado anteriormente na Sec. 4.2. A principal motivação para a utilização deste parâmetro ao invés dos parâmetros orientacionais de ordem  $m$  é que, além de identificar as redes quadradas e triangulares, ele também pode distinguir a ordenação mista. A Fig. 15 exhibe as médias temporais para os ordenamentos quadrados  $\langle \xi_s \rangle$ , mistos  $\langle \xi_m \rangle$  e triangulares  $\langle \xi_t \rangle$  como uma função da temperatura,  $T$ . Observa-se que as curvas para  $\xi_s$  e  $\xi_t$  apresentam comportamentos bem semelhantes aos observados na Fig. 14 para os ordenamentos correspondentes, mas temos também a informação adicional das porcentagens de partículas que tem valores altos das simetrias correspondentes. Vemos que a fase sólida acontece para  $T \leq 0.94$ , e a simetria quadrada é predominante, pois  $\langle \xi_s \rangle \geq 0.828$ , enquanto as partículas com ordem triangular ou mista tem menos presença, já que os valores máximos de  $\langle \xi_m \rangle$  e  $\langle \xi_t \rangle$  são, respectivamente, 0.038 e 0.0229. A fase líquida aparece para  $T \geq 0.95$  e apresenta porcentagens relevantes dos três ordenamentos, sendo predominante o ordenamento triangular e tal que  $\langle \xi_t \rangle$  apresenta um crescimento monótono e depois cai até 0.55, enquanto que  $\langle \xi_s \rangle$  e  $\langle \xi_m \rangle$  apresentam um decréscimo monótono até 0.1 e 0.15, respectivamente.

Na temperatura  $T = 0.94$ , as Figs. 16(a) e 16(b) exibem instantâneos distintos, respectivamente, para os valores de tempo  $t = 157200$  e  $t = 157380$ . Os círculos coloridos em

azul, verde e vermelho representam, respectivamente, partículas com as ordenações quadrada, mista e triangular. Tal classificação para uma dada partícula  $j$  foi determinada calculando a quantidade  $\xi_j$  e adotando os critérios dados no final da Sec. 4.2. Observe que os vizinhos das partículas verdes, relacionadas com a ordenamento misto, parecem estar em uma mistura de redes quadradas e triangulares, mas não têm necessariamente a mesma simetria da rede mista da Ref. (CAMPOS; SILVA; APOLINARIO, 2012; CAMPOS; APOLINARIO; LÖWEN, 2013).

Figura 16 – (a) e (b) mostram as configurações do sistema em  $T = 0.94$ , tomadas em diferentes momentos ao longo da simulação em execução. (c) e (d) apresentam, em detalhes, partículas dentro dos limites quadrados, respectivamente, de (a) e (b). Para identificar a classificação de ordenação da partícula, adotamos os critérios apresentados no final da Sec. 4.2, onde foi calculada a quantidade  $\xi_j$ . Os círculos coloridos em azul, verde e vermelho indicam, respectivamente, a presença de partículas com ordenação quadrada, mista e triangular. Círculos preenchidos em preto representam partículas cujos valores  $\xi$  não se encaixam em nenhuma dessas três ordenações.



Fonte: O autor (2023)

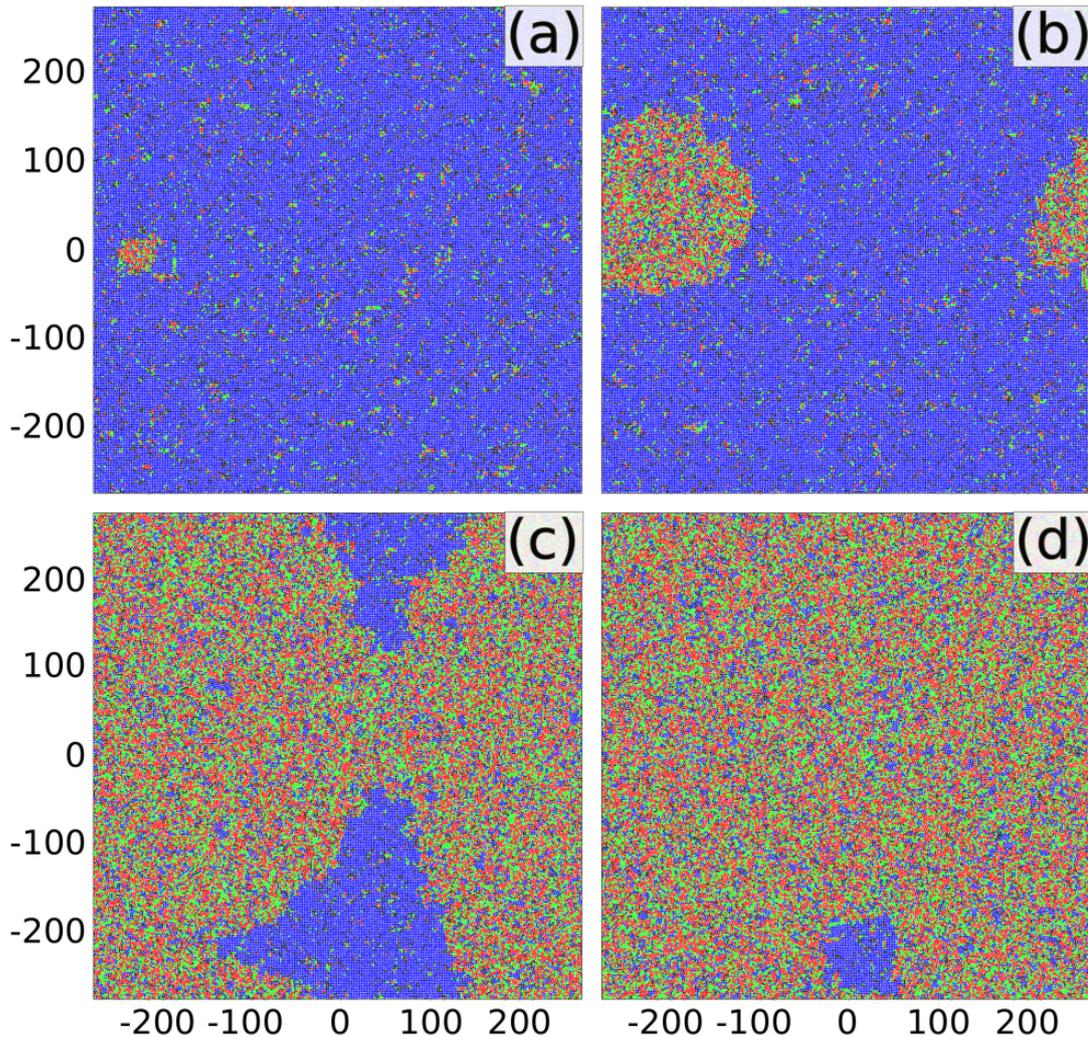
As Figs. 16(a) e 16(b) mostram que as partículas pertencentes à simetria quadrada (cí-

culos azuis) são predominantes, pois  $\langle \xi_s \rangle = 0.828$  enquanto os ordenamentos triangulares e mistos ocorrem em menores proporções, já que  $\langle \xi_t \rangle = 0.0229$  e  $\langle \xi_m \rangle = 0.038$ . Quando o sistema está aquecido, podemos ver inicialmente o movimento de pequenas cadeias de partículas e tal movimento coletivo tende a cisalhar várias regiões bem localizadas no sistema, mas estes movimentos não afetam a estrutura de modo que a força de interação promove a restauração da rede. Quando este comportamento consegue evoluir, já próximo da transição, nossas simulações revelam que partículas com as ordenações triangulares e mistas tendem a aparecer em grupos, formando pequenos aglomerados desordenados dentro da fase de ordem quadrada, sem vetor de Burgers. Em outras palavras, as regiões defeituosas que aparecem no cristal são predominantemente locais e não topológicas. Isso pode ser visualizado nos Figs. 16(c) e 16(d), que são, respectivamente, figuras ampliadas dos contornos quadrados em preto exibidos nas Figs. 16(a) e 16(b). De fato, observamos que uma região com vetor de Burgers diferente de zero, representando uma discordância, é extremamente rara de aparecer e, quando aparece, ainda está próximo de uma região com vetor de Burgers oposto. Tal ausência de defeitos topológicos não ligados, antes do início da fusão, mantém a ordem translacional esperada em um cristal.

Ressaltamos que os quadrados pretos nas Figs. 16(a) e 16(b) estão localizados no mesmo local da caixa de simulação, mas em momentos diferentes. Portanto, como podemos ver, os aglomerados de ordem não quadrada na fase sólida não são estáticos e podem sofrer alterações ao longo do tempo. Após aparecerem, algumas regiões defeituosas podem aumentar um pouco, mas todas desaparecem depois de algum tempo, restaurando a ordenação quadrada. De fato, observamos que partículas próximas permanecem próximas ao longo do tempo, ou seja, sem difusão relativa, o que é outro aspecto de uma fase sólida em 2D conforme estabelecido pelo critério dinâmico de Lindemann (ZAHN; MARET, 2000). Este critério estabelece que a difusão característica de um líquido em 2D ocorre de maneira relativa, isto é, o quanto uma partícula se espalha em comparação com as posições de outras partículas próximas dela. Os sólidos em 2D podem ter difusão da posição de uma partícula em comparação a sua própria posição em um tempo inicial, mas partículas próximas permanecem próximas. A partir da temperatura  $T = 0.95$  (que será analisada na próxima seção) a difusão relativa foi observada.

Além das discontinuidades nas Figs. 13 e 14(a-b), outra indicação de que temos uma transição de fase de primeira ordem é que a evolução do processo de derretimento está de acordo com a Teoria de Nucleação Clássica (KALIKMANOV, 2013) e tem as seguintes características. Em  $T = 0.95$ , um pequeno núcleo líquido é formado e então cresce gradualmente,

Figura 17 – Instantâneos configuracionais em diferentes momentos apresentando a evolução da fusão para um sistema na temperatura  $T = 0.95$  e cuja configuração inicial forma um cristal quadrado. A região ocupada pela fase líquida cresce gradualmente com o passar do tempo. Em sequência, do menor tempo para o maior, temos os instantâneos (a), (b), (c) e (d), ocorrendo, respectivamente, nos tempos  $t = 156400$ ,  $158500$ ,  $160500$  e  $160900$ . Os círculos são coloridos como na Fig. 16.



Fonte: O autor (2023)

em tamanho, com o passar do tempo. Isso pode ser verificado na Fig. 17, que mostra a evolução do derretimento em uma simulação do nosso sistema após a temperatura atingir  $T = 0.95$ . Na Fig. 17(a), que ocorre no instante  $t = 156400$  (tempo de simulação), forma-se um pequeno aglomerado na fase líquida. Este cluster cresce gradualmente ao longo do tempo, como podemos ver nas Figs. 17(b), 17(c) e Fig. 17(d), respectivamente, para  $t = 158500$ ,  $t = 160500$  e  $t = 160900$ . Nesta última, a fase líquida é percolada e ocupa quase toda a região de simulação, com exceção de uma pequena região com simetria quadrada. Em última análise, para um crescimento ainda maior no tempo, a fase líquida passa a preencher toda a caixa de simulação. Lembramos que, para temperaturas abaixo de  $T = 0.95$ , pequenos aglomerados

“líquidos” podem ser formadas, porém, são estruturas com tempo de vida limitado, ou seja, tais desordens locais acabam desaparecendo.

Para  $\rho_0 = 0.21473$ , ou seja, a densidade que minimiza a energia total da rede quadrada, uma possível dúvida é se existe valor de temperatura onde o equilíbrio termodinâmico passa a ser formado por duas fases distintas, como a fase líquida e a fase sólida. Para responder a esta pergunta, aumentamos o número de simulações para valores de temperatura em torno da temperatura crítica,  $T_m = 0.95$ . Apesar desse esforço computacional, não foi observada uma coexistência estável das fases líquida e sólida.

### 4.3.3 Análise de simetria local na fase líquida

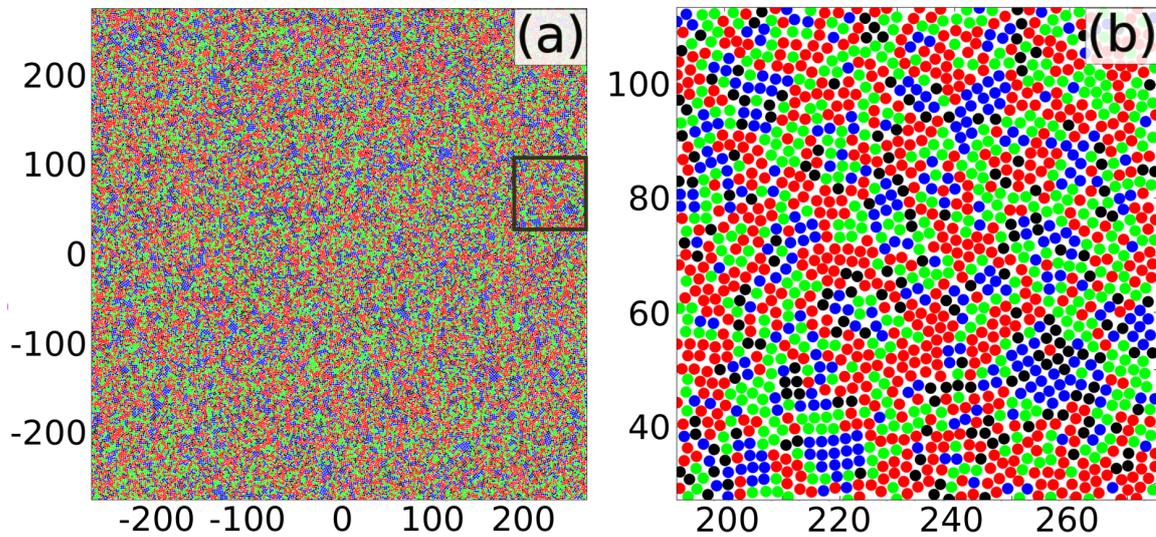
Em geral, sistemas físicos cuja ordem cristalina é triangular podem apresentar, após a fusão, uma estrutura desordenada típica da fase líquida com ocasionais aglomerados triangulares (PATASHINSKI et al., 2019). Já abordamos o processo de derretimento para um sistema de ordenação quadrada, mas ainda não falamos sobre como o sistema se comporta após o derretimento e, em particular, se há algum tipo de ordenação remanescente.

A fase em equilíbrio termodinâmico do nosso sistema na temperatura  $T = 0.95$  corresponde a um líquido, com difusão. Nessa temperatura, aparecem os três diferentes ordenamentos com as seguintes proporções:  $\langle \xi_t \rangle = 0.42$ ,  $\langle \xi_s \rangle = 0.17$  e  $\langle \xi_m \rangle = 0.31$ . A Fig. 18(a) mostra um instantâneo de uma configuração em equilíbrio termodinâmico nesta temperatura. Como podemos ver, o sistema não tem uma ordem ou orientação globalmente preferida em contraste com o que é encontrado para o sistema em  $T = 0.94$  (veja Fig. 16(a)), onde a desordem se concentra em pequenos aglomerados cercados por uma rede quadrada.

A Fig. 18(b) mostra com mais detalhes as posições das partículas localizadas dentro do contorno quadrado preto da Fig. 18(a). Visualmente, a ordem local em torno de cada partícula dentro deste líquido ocorre em muitas porções do sistema. Podemos ver regiões com muitos tipos de ordenação cristalina, variando de quadrada (como círculos azuis) e triangular (como círculos vermelhos) a mista e quadrada snub (ambos como círculos verdes). Observe, no entanto, que apenas partículas quadradas e triangulares formam aglomerados de cristal único com tamanho considerável. Devido ao aspecto dinâmico do líquido, essas ordenações mudam constantemente com o passar do tempo.

A Fig. 19(a) mostra o número de clusters com ordenação triangular e quadrada em função da temperatura,  $T$ . Para construir este gráfico, o procedimento que consideramos para realizar

Figura 18 – (a) mostra um instantâneo para o sistema em equilíbrio termodinâmico a uma temperatura de  $T = 0.95$ . (b) mostra a configuração de partículas da região dentro do contorno do quadrado preto em (a). Os círculos são coloridos como na Fig. 16.



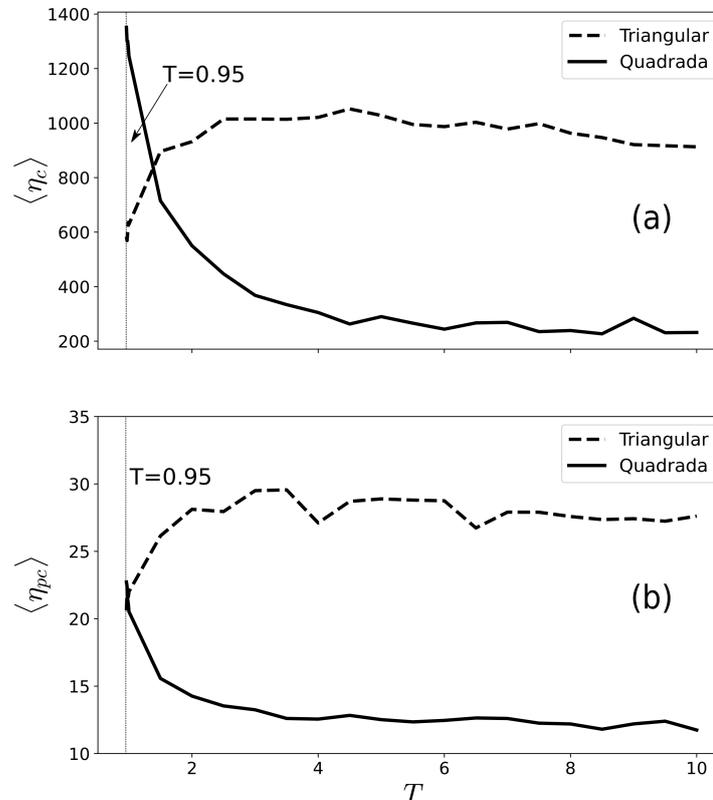
Fonte: O autor (2023)

a separação de clusters é dado a seguir. Primeiro, classificamos todas as partículas de acordo com seu valor de  $\xi_i$ , conforme descrito no final da Sec. 4.2, e então agrupamos partículas vizinhas (ou seja, partículas separadas por uma distância menor do que  $r_c = 2.7$ ) que possuem a mesma ordem local. Assim, obtemos grupos formados por duas ou mais partículas de mesma ordem onde cada uma é vizinha de pelo menos outra partícula do grupo. Um cluster é composto pelas partículas de um grupo como este e todas as suas vizinhas. Note que os menores aglomerados quadrados e triangulares possíveis possuem 8 e 10 partículas, respectivamente, pois compreendem um grupo de duas partículas vizinhas de mesma ordem e suas vizinhas.

Logo após a transição, em  $T = 0.95$ , o número médio de clusters com ordenação triangular e quadrada é de aproximadamente 583 e 1351, respectivamente. À medida que a temperatura aumenta, ocorre uma variação significativa no número de clusters, o que pode ser visto na Fig. 19(a). O aumento da temperatura leva, em última análise, à predominância de aglomerados com ordenação triangular. Este último fato está de acordo com o comportamento observado, anteriormente, analisando os parâmetros de ordem orientacional (ver Fig. 14(a)).

Para  $T = 10$ , a Fig. 19(a) mostra que o número médio de clusters com ordenação triangular e quadrada é de aproximadamente 900 e 250, respectivamente. Isso mostra que o número de clusters com ordenação triangular torna-se quase quatro vezes maior que os de ordenação quadrada. No entanto, devemos apontar algo peculiar para o sistema atual: o número de clusters com ordenação quadrada, mesmo em altas temperaturas, ainda permanece significativo.

Figura 19 – (a) Número médio de clusters,  $\langle \eta_c \rangle$ , com ordenação quadrada (pontos quadrados) e triangular (pontos triangulares) em função da temperatura,  $T$ . (b) Número médio de partículas,  $\langle \eta_{pc} \rangle$ , em aglomerados com simetrias quadradas (pontos quadrados) e triangulares (pontos triangulares) em função da temperatura,  $T$ .



Fonte: O autor (2023)

Portanto, a fase líquida do sistema é composta por clusters triangulares e quadrados. Tal tipo de líquido, apresentando aglomerados com dois ordenamentos cristalinos locais distintos, até onde sabemos, ainda não foi descrito na literatura.

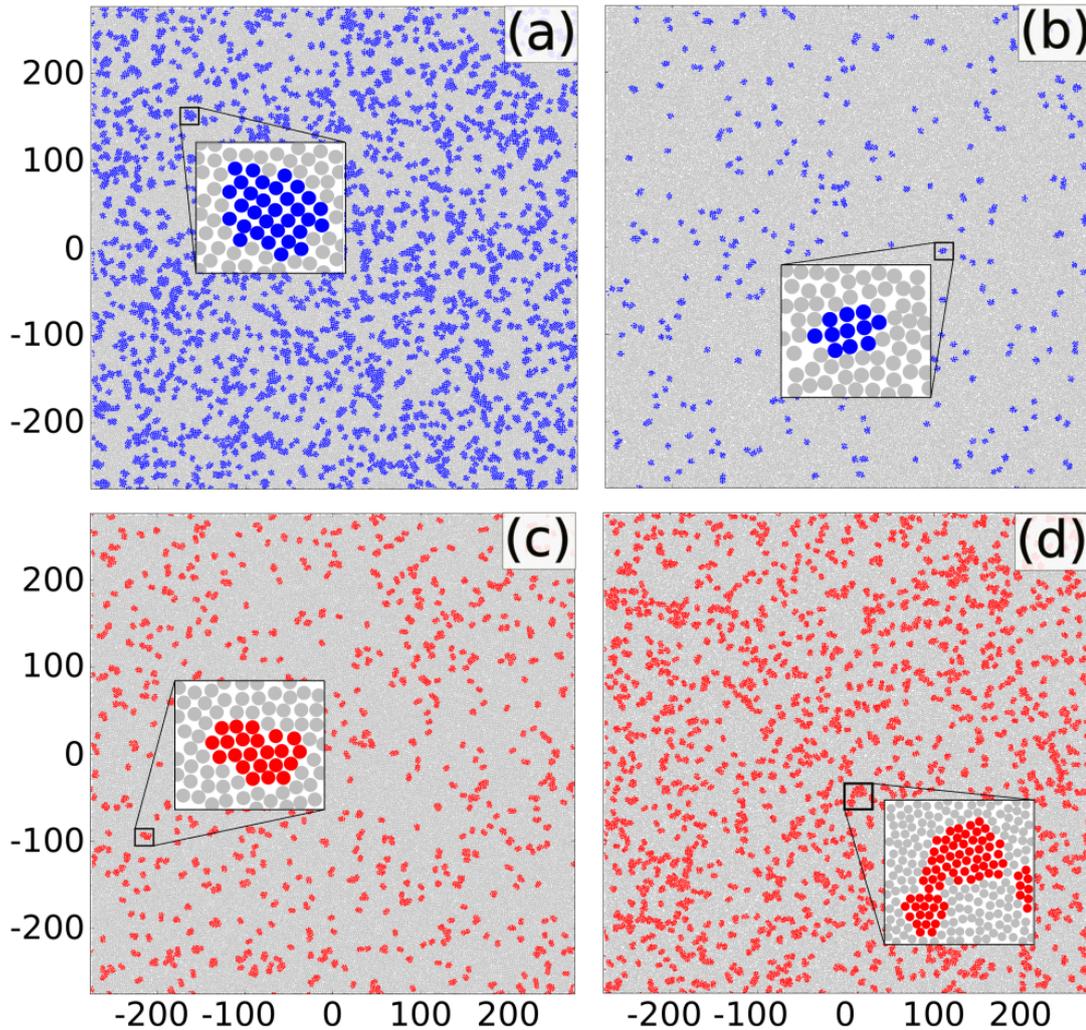
O aumento da temperatura não afeta apenas o número de clusters no sistema, mas também seu tamanho. A Fig. 19(b) apresenta o número médio de partículas por cluster,  $\langle \eta_{pc} \rangle$ , em função da temperatura, para clusters com ordem triangular (linhas tracejadas) e quadrada (linhas sólidas). Logo após a transição, ou seja, para  $T = 1.0$ , vemos que os dois tipos de clusters possuem aproximadamente o mesmo número médio de partículas,  $\langle \eta_{pc} \rangle = 26$ . No entanto, como podemos ver na Fig. 19(b), o aumento da temperatura leva ao aumento do número médio de partículas em clusters de ordem triangular e, ao contrário, à redução daqueles com ordem quadrada. Para grandes valores de temperatura,  $\langle \eta_{pc} \rangle$ , aproxima-se de valores em torno de 27 e 13, respectivamente, para clusters com ordenação triangular e quadrada.

A mudança da ordem dominante dos aglomerados com o aumento da temperatura se deve à diminuição da relevância relativa do poço do potencial de interação. A parte repulsiva da lei

de potência do potencial na Eq. (4.1), quando considerado sozinho em densidade fixa, induz uma ordenação triangular (KAPFER; KRAUTH, 2015). Quando a parte atrativa é adicionada, com  $\alpha = 1.4$ , uma certa quantidade de partículas próximas tendem a ficar presas no poço do potencial, induzindo uma ordenação quadrada (CAMPOS; SILVA; APOLINARIO, 2012). Logo após o derretimento, o poço potencial ainda é relevante e muitos aglomerados quadrados aparecem. À medida que a temperatura aumenta, a profundidade do poço torna-se pequena quando comparada com a energia cinética. Nesse caso, as partículas vizinhas não ficam mais presas no poço e sua ordenação é induzida pela repulsão da lei de potência, preferindo formar aglomerados triangulares.

Para melhorar a visualização dos clusters com simetrias triangulares e quadradas, os apresentamos separadamente, como segue: Figs. 20(a) e 20(c), referindo-se ao mesmo sistema em  $T = 0.95$ , mostram, respectivamente, um snapshot contendo as configurações com clusters quadrados (círculos azuis) e clusters triangulares (círculos vermelhos). Da mesma forma, as Figs. 20(b) e 20(d), que correspondem a um sistema em temperatura mais alta, ou seja,  $T = 5.0$ , apresentam instantâneos da mesma configuração mostrando, respectivamente, os aglomerados quadrados (círculos azuis) e triangulares (círculos vermelhos). Esses instantâneos demonstram mais uma vez que os aglomerados triangulares se tornam dominantes em altas temperaturas, embora a ordem quadrada permaneça presente e significativa.

Figura 20 – Instantâneos configuracionais para sistemas em equilíbrio termodinâmico, onde clusters com ordenação triangular e quadrada são apresentados separadamente. (a) e (c) correspondem a um sistema em  $T = 0,95$  enquanto (b) e (d) a um sistema em  $T = 5$ . A primeira e a segunda linhas exibem, respectivamente, apenas os clusters com ordenação quadrada (círculos azuis) e triangular (círculos vermelhos). Regiões ampliadas são mostrados para melhor visualizar alguns clusters.



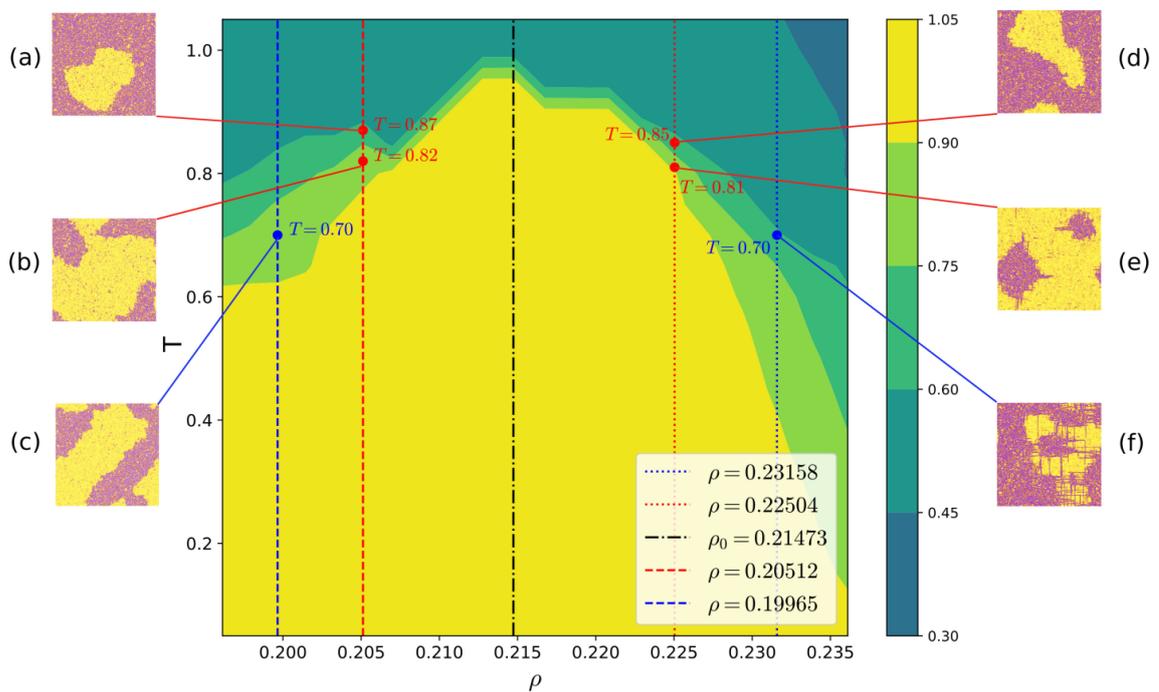
Fonte: O autor (2023)

#### 4.4 OUTRAS DENSIDADES DE REDE QUADRADA: $\rho \neq \rho_0$

É pertinente considerar densidades com valores em torno de  $\rho_0$ , pois em qualquer situação física real, o valor da densidade carrega um erro experimental. A Fig. 21 apresenta o diagrama de fases  $T \times \rho$  onde os valores do parâmetro orientacional local  $\psi_4$ , calculados a partir das configurações do sistema, são usados para fornecer as cores dos pontos. Consideramos os intervalos:  $0.19613 \leq \rho \leq 0.23611$  e  $0.05 \leq T \leq 1.05$ . A gama de cores varia de amarelo ( $0.90 < \psi_4 < 1.00$ ) a verde escuro ( $0.30 < \psi_4 < 0.45$ ). Alguns instantâneos são exibidos para os valores de densidade  $\rho = 0.19965$ ,  $0.20512$ ,  $0.22504$  e  $0.23158$  (veja as linhas verticais

usadas para destacar os locais de densidade) e temperaturas indicadas na figura. A linha preta vertical tracejada, na Fig. 21, sinaliza a região com a densidade  $\rho_0 = 0.21473$  do cristal quadrado com energia potencial mínima.

Figura 21 – Diagrama de fases  $T \times \rho$ . As cores são baseadas nos valores  $\psi_4$  calculados para o sistema. Alguns instantâneos do sistema são apresentados nas laterais do diagrama. As linhas verticais indicam, da esquerda para a direita, os seguintes valores de densidade:  $\rho = 0.19965$ ,  $0.20512$ ,  $0.21473$ ,  $0.22504$  e  $0.23158$ . O caso  $\rho_0 = 0.21473$  (linha preta tracejada) corresponde à densidade para a qual a rede quadrada tem sua menor energia. Para densidades dentro do intervalo  $0.20512 < \rho < 0.22504$ , o sistema derrete diretamente de um sólido cristalino quadrado para um líquido, conforme descrito na Sec. 4.3. Para  $\rho \leq 0.20512$  e  $\rho \geq 0.22504$ , ocorre uma coexistência das fases sólida e líquida.



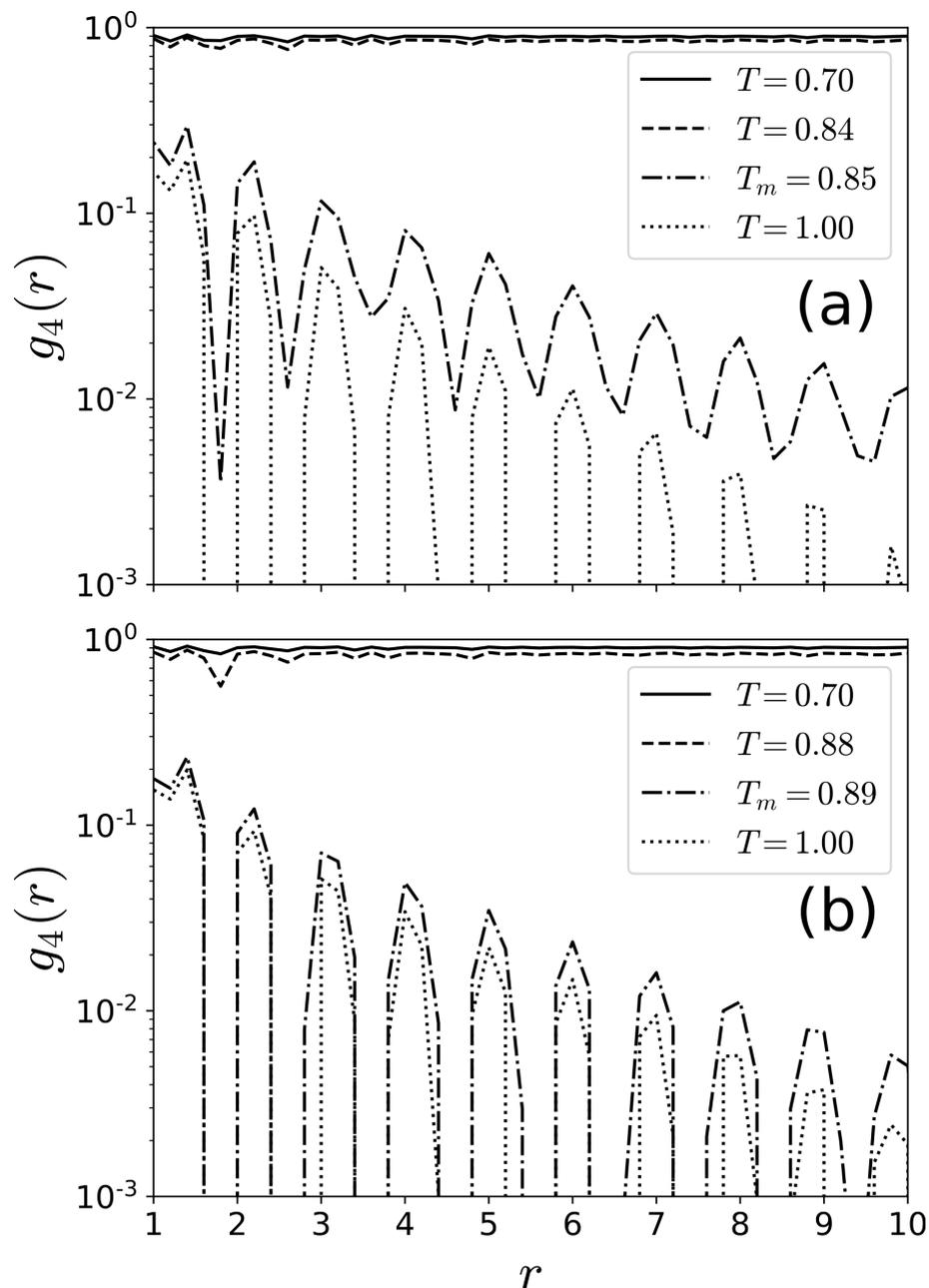
Fonte: O autor (2023)

O intervalo  $0.20512 < \rho < 0.22504$  corresponde à região central do diagrama (ver Fig. 21), que é delimitado pelas linhas verticais vermelhas tracejadas e pontilhadas. Para um valor de densidade dentro desse intervalo, descobrimos que o sistema derrete diretamente de um sólido cristalino quadrado para um líquido isotrópico. Assim, reproduzindo os mesmos cenários encontrados anteriormente para o sistema com  $\rho_0 = 0.21473$ .

As Figs. 22(a) e 22(b) apresentam a função de correlação  $g_4(r)$  em função da distância  $r$ , respectivamente, para os sistemas com os valores de densidade  $\rho = 0.20699$  e  $0.22292$ . Essas densidades estão localizadas dentro do intervalo central delimitado pelas linhas vermelhas verticais tracejadas e pontilhadas do diagrama de fases da Fig. 21. A Fig. 22 mostra que os sistemas com valores de densidade  $\rho = 0.20699$  e  $0.22292$  derretem, respectivamente, nas

temperaturas  $T_m = 0.85$  e  $0.89$ . Das Figs. 22(a) e 22(b), podemos ver que  $g_4(r)$  é aproximadamente constante, para  $T < T_m$ , e decai exponencialmente, para  $T \geq T_m$ . Assim, não observamos a ocorrência da fase tetrática, ou mesmo da fase hexática. De fato, calculamos  $g_4(r)$  e  $g_6(r)$  para vários pontos do diagrama de fases mostrado na Fig. 21 e nenhum decaimento algébrico foi observado, onde os gráficos de  $g_6(r)$  são todos semelhantes aos mostrados nas Figs. 14(d).

Figura 22 – A função de correlação orientacional,  $g_4(r)$ , para o sistema com  $N = 256^2 = 65536$  partículas coloidais e densidades: (a)  $\rho = 0.20699$ , e (b)  $\rho = 0.22292$ . Essas densidades estão dentro da região delimitada por linhas verticais vermelhas na Fig. 21.  $T_m$  é a temperatura de transição.  $g_4(r)$  tem um comportamento constante para  $T < T_m$ , e um decaimento exponencial para  $T \geq T_m$ .



Fonte: O autor (2023)

Para  $\rho \geq 0.22504$ , as fases sólida e líquida podem ocorrer simultaneamente para o sistema em equilíbrio termodinâmico. Essa coexistência é comum em simulações NVT com transições de fases de primeira ordem com diferentes densidades preferenciais.

Para temperaturas baixas (altas), a energia livre do sistema será minimizada na fase sólida (líquida), ainda que não esteja em sua densidade preferencial. Existem temperaturas intermediárias, onde as densidades de energia livre do sólido e do líquido são próximas. Nestas temperaturas, existirão configurações com presença de ambas as fases onde cada uma possa se aproximar de sua densidade preferencial de maneira a minimizar a energia livre total. As inserções (e), (f) e (d) da Fig. 21 apresentam instantâneos configuracionais contendo a coexistência de fases.

Em nosso caso, a variação da energia livre do sólido com respeito à variação de densidade é bem maior que a variação da do líquido. Em outras palavras, o líquido tem compressibilidade maior que o sólido. Portanto, o que mais influencia na aparição de coexistência é a adaptação da parte sólida do sistema à sua respectiva densidade preferencial. Desta forma, as simulações com uma caixa que tenha densidade geral próxima à densidade preferencial do sólido não apresentam coexistência, pois a diminuição de energia causada pela adaptação de densidade da parte sólida não compensa o custo energético causado pela aparição da interface entre as fases sólida e líquida.

Similarmente, a coexistência de fases também ocorre para  $\rho \leq 0.20512$ . As inserções (a), (b) e (c) da Fig. 21 ilustram esta situação. Aqui, a fase líquida é favorecida devido à diminuição da densidade e, conseqüentemente, da pressão, fazendo com que parte do sistema derreta enquanto outra permanece sólida. Ref. (CAMPOS; SILVA; APOLINARIO, 2012) considerou um sistema semelhante com  $\rho < \rho_0$ , mas ali, o foco principal foi a investigação de processos e configurações de automontagem em temperatura zero.

Apesar de interessante, a situação em que as duas fases podem coexistir em uma mesma temperatura, não é o foco do nosso trabalho. No presente trabalho, estamos principalmente interessados em entender os processos de fusão para a rede cristalina quadrada com a densidade  $\rho_0$ . Nesse sentido, é pertinente considerar densidades com valores próximos a  $\rho_0$ , pois em qualquer situação física real, o valor da densidade carrega um erro experimental.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, investigamos através de simulações NVT de dinâmica browniana o processo de derretimento de um sistema  $2D$  que à temperatura zero forma uma rede quadrada. Consideramos um potencial de interação que compreende tanto uma repulsão de núcleo duro quanto um potencial adicional de poço quadrado suavizado (amaciado).

Para a rede quadrada, a densidade que minimiza a energia potencial total é  $\rho_0 = 0.21473$ . Nossas simulações demonstraram que a rede quadrada investigada, tendo densidade  $\rho_0$ , ou um valor em torno dela, derrete sem a intermediação de uma fase tetrática, que seria análoga à hexática dada pela teoria KTHNY. Parâmetros de ordem orientacional são usados, por exemplo, para demonstrar a não ocorrência de tal fase. Assim, o sistema passa diretamente do cristal para o líquido. A coexistência é observada em altas ou baixas densidades, como mostramos em um diagrama de fases.

Realizamos uma investigação detalhada onde as diferentes frações dos ordenamentos locais foram computadas em função da temperatura. Constatou-se que, antes do derretimento, há uma proliferação de regiões não quadradas ao longo da rede quadrada inicial, que são continuamente formadas e destruídas ao longo do tempo. Apesar dessas regiões desordenadas, nenhum defeito topológico não ligado é observado. Na temperatura de transição, um desses aglomerados líquidos começa a crescer com o aumento do tempo, até que todo o sistema fique na fase líquida. Este último constitui uma transição de fase de primeira ordem sólido-líquido de um passo.

Uma característica peculiar do estado líquido revelado é a presença persistente de dois tipos distintos de aglomerados cristalinos, ou seja, aglomerados com ordenação triangular e quadrada. Localizamos e medimos os tamanhos desses aglomerados e observamos que eles são continuamente formados e destruídos ao longo do tempo. Esses agrupamentos podem ser relativamente grandes, embora a função de correlação orientacional decaia exponencialmente mesmo em distâncias curtas. As transições entre a ordem dominante dos clusters mostram a rica variedade de subfases estruturais que podem estar presentes na fase líquida.

## REFERÊNCIAS

- ABUTBUL, D.; PODOLSKY, D. Topological order in an antiferromagnetic tetratic phase. *Physical Review Letters*, APS, v. 128, n. 25, p. 255501, 2022.
- ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Studies in molecular dynamics. i. general method. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 31, n. 2, p. 459–466, 2004.
- ALMUDALLAL, A. M.; BULDYREV, S. V.; SAIKA-VOIVOD, I. Phase diagram of a two-dimensional system with anomalous liquid properties. *The Journal of Chemical Physics*, v. 137, n. 3, p. 034507, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4735093>>.
- ANDERSON, J. A.; ANTONAGLIA, J.; MILLAN, J. A.; ENGEL, M.; GLOTZER, S. C. Shape and symmetry determine two-dimensional melting transitions of hard regular polygons. *Phys. Rev. X*, American Physical Society, v. 7, p. 021001, Apr 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.7.021001>>.
- ARMAS-PÉREZ, J. C.; QUINTANA-H, J.; CHAPELA, G. A.; VELASCO, E.; NAVASCUÉS, G. Phase diagram of a square-well model in two dimensions. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 140, n. 6, p. 064503, 2014.
- BARRAT, J.-L.; BASCHNAGEL, J.; LYULIN, A. Molecular dynamics simulations of glassy polymers. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 15, p. 3430–3446, 2010.
- BEREZINSKY, V. L. Destruction of long range order in one-dimensional and two-dimensional systems having a continuous symmetry group. I. Classical systems. *Sov. Phys. JETP*, v. 32, p. 493–500, 1971.
- BERNARD, E. P.; KRAUTH, W. Two-step melting in two dimensions: First-order liquid-hexatic transition. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 107, p. 155704, Oct 2011. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.155704>>.
- BIANCHI, E.; LARGO, J.; TARTAGLIA, P.; ZACCARELLI, E.; SCIORTINO, F. Phase diagram of patchy colloids: towards empty liquids. *Physical review letters*, APS, v. 97, n. 16, p. 168301, 2006.
- BOLHUIS, P.; FRENKEL, D. Isostructural solid - solid transitions in systems with a repulsive 'shoulder' potential. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 9, n. 2, p. 381, 1997. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/9/i=2/a=006>>.
- BOLHUIS, P.; HAGEN, M.; FRENKEL, D. Isostructural solid-solid transition in crystalline systems with short-ranged interaction. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 50, p. 4880–4890, Dec 1994. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.50.4880>>.
- CAMPOS, L. Q. C.; APOLINARIO, S. W. S.; LÖWEN, H. Structural ordering of trapped colloids with competing interactions. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 88, p. 042313, Oct 2013. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.88.042313>>.
- CAMPOS, L. Q. C.; SILVA, C. C. de S.; APOLINARIO, S. W. S. Structural phases of colloids interacting via a flat-well potential. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 86, p. 051402, Nov 2012. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.86.051402>>.

- CHENG, C.-L.; ZHAO, G.-J. Steered molecular dynamics simulation study on dynamic self-assembly of single-stranded dna with double-walled carbon nanotube and graphene. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 7, p. 2301–2305, 2012.
- CLARK, B. K.; CASULA, M.; CEPERLEY, D. M. Hexatic and mesoscopic phases in a 2d quantum coulomb system. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 103, p. 055701, Jul 2009. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.055701>>.
- COFFEY, W.; KALMYKOV, Y. P.; WALDRON, J. T. *The Langevin equation: with applications to stochastic problems in physics, chemistry, and electrical engineering*. [S.l.]: World Scientific, 2004. v. 14.
- DASH, J. G. History of the search for continuous melting. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 71, p. 1737–1743, Oct 1999. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.71.1737>>.
- DENTON, A. R.; LÖWEN, H. Isostructural solid - solid transitions in square-shoulder systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 9, n. 1, p. L1, 1997. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/9/i=1/a=001>>.
- DENTON, A. R.; LÖWEN, H. Stability of colloidal quasicrystals. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 81, p. 469–472, Jul 1998. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.81.469>>.
- DESAI, R. C.; KAPRAL, R. *Dynamics of Self-organized and Self-assembled Structures*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2009.
- DEUTSCHLÄNDER, S.; PUERTAS, A. M.; MARET, G.; KEIM, P. Specific heat in two-dimensional melting. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 113, p. 127801, Sep 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.113.127801>>.
- DULLENS, R. P. A.; KEGEL, W. K. Reentrant surface melting of colloidal hard spheres. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 92, p. 195702, May 2004. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.195702>>.
- ENGEL, M.; ANDERSON, J. A.; GLOTZER, S. C.; ISOBE, M.; BERNARD, E. P.; KRAUTH, W. Hard-disk equation of state: First-order liquid-hexatic transition in two dimensions with three simulation methods. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 87, p. 042134, Apr 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.87.042134>>.
- ENGEL, M.; TREBIN, H. Self-assembly of monatomic complex crystals and quasicrystals with a double-well interaction potential. *Physical Review Letters*, APS, v. 98, n. 22, p. 225505, 2007.
- ERPENBECK, J. J.; WOOD, W. W. Molecular dynamics techniques for hard-core systems. In: *Statistical Mechanics, Part B*. [S.l.]: Plenum Press, 1977.
- FISCHER, S.; EXNER, A.; ZIELSKE, K.; PERLICH, J.; DELOUDI, S.; STEURER, W.; LINDNER, P.; FÖRSTER, S. Colloidal quasicrystals with 12-fold and 18-fold diffraction symmetry. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 108, n. 5, p. 1810–1814, 2011. Disponível em: <<http://www.pnas.org/content/108/5/1810.abstract>>.

- FOFFI, G.; DAWSON, K. A.; BULDYREV, S. V.; SCIORTINO, F.; ZACCARELLI, E.; TARTAGLIA, P. Evidence for an unusual dynamical-arrest scenario in short-ranged colloidal systems. *Physical Review E*, APS, v. 65, n. 5, p. 050802, 2002.
- FOMIN, Y. D.; GAIDUK, E. A.; TSIOK, E. N.; RYZHOV, V. N. The phase diagram and melting scenarios of two-dimensional hertzian spheres. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 116, n. 21-22, p. 3258–3270, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1464676>>.
- FRENKEL, D. Soft condensed matter. *Physica A: statistical mechanics and its applications*, Elsevier, v. 313, n. 1, p. 1–31, 2002.
- FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. [S.l.]: Academic press, 2001. v. 1.
- GASSER, U. Crystallization in three- and two-dimensional colloidal suspensions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 21, n. 20, p. 203101, apr 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/20/203101>>.
- GLOTZER, S. C.; SOLOMON, M. J.; KOTOV, N. A. Self-assembly: From nanoscale to microscale colloids. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 50, n. 12, p. 2978–2985, 2004.
- GOODWIN, J. *Colloids and interfaces with surfactants and polymers*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009.
- GOULD, H.; TOBOCHNIK, J.; CHRISTIAN, W. *An introduction to computer simulation methods: applications to physical systems*. [S.l.]: Addison-Wesley Pearson, 2007.
- GRÜNBERG, H. H. von; KEIM, P.; ZAHN, K.; MARET, G. Elastic behavior of a two-dimensional crystal near melting. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 93, p. 255703, Dec 2004. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.255703>>.
- HAILE, J. M. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. 1st. ed. New York, NY, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1992. ISBN 0471819662.
- HALPERIN, B. I.; NELSON, D. R. Theory of two-dimensional melting. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 41, p. 121–124, Jul 1978. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.41.121>>.
- HAN, Y.; HA, N. Y.; ALSAYED, A. M.; YODH, A. G. Melting of two-dimensional tunable-diameter colloidal crystals. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 77, p. 041406, Apr 2008. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.77.041406>>.
- HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry, revised and expanded*. [S.l.]: CRC Press, 1997. v. 14.
- HOUNDONUGBO, Y. A.; LAIRD, B. B.; LEIMKUHNER, B. J. A molecular dynamics algorithm for mixed hard-core/continuous potentials. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 98, n. 5, p. 309–316, 2000.
- ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular and surface forces: revised third edition*. [S.l.]: Academic press, 2011.

- JAGLA, E. A. Phase behavior of a system of particles with core collapse. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 58, p. 1478–1486, Aug 1998. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.58.1478>>.
- JUNGMANN, R. M.; PEREIRA, P. C. N.; APOLINARIO, S. W. S. 2d melting of confined colloids with a mixture of square and triangular order. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 30, n. 46, p. 465402, oct 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1361-648x/aae3c5>>.
- KALIKMANOV, V. I. Classical nucleation theory. In: *Nucleation theory*. [S.l.]: Springer, 2013. p. 17–41.
- KAPFER, S. C.; KRAUTH, W. Two-dimensional melting: From liquid-hexatic coexistence to continuous transitions. *Physical review letters*, APS, v. 114, n. 3, p. 035702, 2015.
- KARNCHANAPHANURACH, P.; LIN, B.; RICE, S. A. Melting transition in a quasi-two-dimensional colloid suspension: Influence of the colloid-colloid interaction. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 61, p. 4036–4044, Apr 2000. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.61.4036>>.
- KARPLUS, M.; PETSKO, G. A. et al. Molecular dynamics simulations in biology. *Nature*, v. 347, n. 6294, p. 631–639, 1990.
- KEIM, P.; MARET, G.; GRÜNBERG, H. H. von. Frank's constant in the hexatic phase. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 75, p. 031402, Mar 2007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.75.031402>>.
- KLEINERT, H. Gauge theory of dislocation melting. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 89, n. 6, p. 294–298, 1982.
- KLEINERT, H. Lattice defect model with two successive melting transitions. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 130, n. 8-9, p. 443–448, 1988.
- KLEPEIS, J. L.; LINDORFF-LARSEN, K.; DROR, R. O.; SHAW, D. E. Long-timescale molecular dynamics simulations of protein structure and function. *Current opinion in structural biology*, Elsevier, v. 19, n. 2, p. 120–127, 2009.
- KONING, V.; VITELLI, V. Crystals and liquid crystals confined to curved geometries. In: \_\_\_\_\_. *Fluids, Colloids and Soft Materials*. John Wiley & Sons, Ltd, 2016. cap. 19, p. 369–385. ISBN 9781119220510. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781119220510.ch19>>.
- KOSTERLITZ, J. M.; THOULESS, D. J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 6, n. 7, p. 1181, apr 1973. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/6/7/010>>.
- KRAUTH, W. *Statistical mechanics: algorithms and computations*. [S.l.]: Oxford University Press, 2006. v. 13.
- KUSNER, R. E.; MANN, J. A.; KERINS, J.; DAHM, A. J. Two-stage melting of a two-dimensional colloidal lattice with dipole interactions. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 73, p. 3113–3116, Dec 1994. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.73.3113>>.

LEKKERKERKER, H. N. W.; TUINIER, R. *Colloids and the depletion interaction*. [S.l.]: Springer, 2011. v. 833.

LIKOS, C. N.; NEMETH, Z. T.; LÖWEN, H. Density-functional theory of solid-to-solid isostructural transitions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 6, n. 50, p. 10965, 1994. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/6/i=50/a=007>>.

LIMA, E. O.; PEREIRA, P. C. N.; APOLINARIO, S. W. S. Local orderings in the melting process of a square crystal and in the resulting liquid. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 106, p. 054106, Nov 2022. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.106.054106>>.

LIN, B.-J.; CHEN, L.-J. Phase transitions in two-dimensional colloidal particles at oil/water interfaces. *The Journal of Chemical Physics*, v. 126, n. 3, p. 034706, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2409677>>.

LINDORFF-LARSEN, K.; TRBOVIC, N.; MARAGAKIS, P.; PIANA, S.; SHAW, D. E. Structure and dynamics of an unfolded protein examined by molecular dynamics simulation. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 134, n. 8, p. 3787–3791, 2012.

LIU, Y. H.; CHEW, L. Y.; YU, M. Y. Self-assembly of complex structures in a two-dimensional system with competing interaction forces. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 78, p. 066405, Dec 2008. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.78.066405>>.

LÖWEN, H. Melting, freezing and colloidal suspensions. *Physics Reports*, Elsevier, v. 237, n. 5, p. 249–324, 1994. ISSN 0370-1573. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0370157394900175>>.

LÖWEN, H. Colloidal soft matter under external control. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 13, n. 24, p. R415, 2001. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/13/i=24/a=201>>.

MALESCIO, G.; PELLICANE, G. Stripe phases from isotropic repulsive interactions. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 2, p. 97–100, 2003. ISSN 1476-1122. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nmat820>>.

MALESCIO, G.; PELLICANE, G. Stripe patterns in two-dimensional systems with core-corona molecular architecture. *Phys. Rev. E*, APS, v. 70, p. 021202, Aug 2004. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.70.021202>>.

MARCUS, A. H.; RICE, S. A. Observations of first-order liquid-to-hexatic and hexatic-to-solid phase transitions in a confined colloid suspension. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 2577–2580, Sep 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.2577>>.

MAZARS, M. The melting of the classical two-dimensional wigner crystal. *Europhysics Letters*, EDP Sciences, IOP Publishing and Società Italiana di Fisica, v. 110, n. 2, p. 26003, may 2015. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1209/0295-5075/110/26003>>.

MENDOZA, C. I.; BATTA, E. Self-assembly of binary nanoparticle dispersions: From square arrays and stripe phases to colloidal corrals. *EPL (Europhysics Letters)*, IOP Publishing, v. 85, n. 5, p. 56004, mar 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1209/0295-5075/85/56004>>.

- MERMIN, N. D.; WAGNER, H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic heisenberg models. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 17, p. 1133–1136, Nov 1966. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.17.1133>>.
- MICHELE, L. D.; VARRATO, F.; KOTAR, J.; NATHAN, S. H.; FOFFI, G.; EISER, E. Multistep kinetic self-assembly of dna-coated colloids. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 4, 2013.
- MICKEL, W.; KAPFER, S. C.; SCHRÖDER-TURK, G. E.; MECKE, K. Shortcomings of the bond orientational order parameters for the analysis of disordered particulate matter. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 138, n. 4, p. 044501, 2013.
- MOSSA, S.; SCIORTINO, F.; TARTAGLIA, P.; ZACCARELLI, E. Ground-state clusters for short-range attractive and long-range repulsive potentials. *Langmuir*, v. 20, n. 24, p. 10756–10763, 2004. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la048554t>>.
- MURRAY, C. A.; WINKLE, D. H. V. Experimental observation of two-stage melting in a classical two-dimensional screened coulomb system. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 58, p. 1200–1203, Mar 1987. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.1200>>.
- NELSON, D. R.; HALPERIN, B. I. Dislocation-mediated melting in two dimensions. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 19, p. 2457–2484, Mar 1979. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.19.2457>>.
- NORDE, W. *Colloids and interfaces in life sciences*. [S.l.]: CRC Press, 2003.
- NORIZOE, Y.; KAWAKATSU, T. Particle monte carlo simulation of string-like colloidal assembly in two and three dimensions. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 137, n. 2, p. 024904, 2012. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JCP/137/024904/1>>.
- PATASHINSKI, A. Z.; RATNER, M. A.; ORLIK, R.; MITUS, A. C. Nanofluidic manifestations of structure in liquids: A toy model. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 123, n. 27, p. 16787–16795, 2019.
- PAWAR, A. B.; KRETZSCHMAR, I. Fabrication, assembly, and application of patchy particles. *Macromolecular rapid communications*, Wiley Online Library, v. 31, n. 2, p. 150–168, 2010.
- PEIERLS, R. Quelques propriétés typiques des corps solides. In: *Annales de l'institut Henri Poincaré*. [S.l.: s.n.], 1935. v. 5, p. 177–222.
- PENG, Y.; WANG, Z.; ALSAYED, A. M.; YODH, A. G.; HAN, Y. Melting of colloidal crystal films. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 104, p. 205703, May 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.205703>>.
- PÉREZ, A.; LUQUE, F. J.; OROZCO, M. Frontiers in molecular dynamics simulations of dna. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 45, n. 2, p. 196–205, 2011.
- QI, W.; DIJKSTRA, M. Destabilisation of the hexatic phase in systems of hard disks by quenched disorder due to pinning on a lattice. *Soft Matter*, The Royal Society of Chemistry, v. 11, p. 2852–2856, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4SM02876G>>.

QI, W.; GANTAPARA, A. P.; DIJKSTRA, M. Two-stage melting induced by dislocations and grain boundaries in monolayers of hard spheres. *Soft Matter*, The Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 5449–5457, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4SM00125G>>.

RAPAPORT, D. C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, 2004. ISBN 9780521825689. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=iqDJ2hjqBMEC>>.

REICHHARDT, C. J. O.; REICHHARDT, C.; BISHOP, A. R. Structural transitions, melting, and intermediate phases for stripe- and clump-forming systems. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 82, p. 041502, Oct 2010. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.82.041502>>.

RICE, S. A. Structure in confined colloid suspensions. *Chemical Physics Letters*, v. 479, n. 1, p. 1–13, 2009. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261409008975>>.

RIGBY, D.; ROE, R.-J. Molecular dynamics simulation of polymer liquid and glass. i. glass transition. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 87, n. 12, p. 7285–7292, 1987.

RISTENPART, W. D.; AKSAY, I. A.; SAVILLE, D. A. Electrically guided assembly of planar superlattices in binary colloidal suspensions. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 90, p. 128303, Mar 2003. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.90.128303>>.

ROE, R.-J. Short time dynamics of polymer liquid and glass studied by molecular dynamics simulation. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 100, n. 2, p. 1610–1619, 1994.

ROGERS, W. B.; CROCKER, J. C. Direct measurements of dna-mediated colloidal interactions and their quantitative modeling. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 108, n. 38, p. 15687–15692, 2011.

RYZHOV, V. N.; TAREYEVA, E. E.; FOMIN, Y. D.; TSIOK, E. N. Berezinskii–kosterlitz–thouless transition and two-dimensional melting. *Physics-Uspekhi*, IOP Publishing, v. 60, n. 9, p. 857, 2017.

RYZHOV, V. N.; TAREYEVA, E. E.; FOMIN, Y. D.; TSIOK, E. N. Complex phase diagrams of systems with isotropic potentials: results of computer simulations. *Physics-Uspekhi*, IOP Publishing, v. 63, n. 5, p. 417, 2020.

SALAZAR, R. R. *Exact results and melting theories in two-dimensional systems*. Tese (Doutorado), 12 2017.

SCHLICK, T. *Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide: An Interdisciplinary Guide*. [S.l.]: Springer, 2010. v. 21.

SKIBINSKY, A.; BULDYREV, S. V.; SCALA, A.; HAVLIN, S.; STANLEY, H. E. Quasicrystals in a monodisperse system. *Physical Review E*, APS, v. 60, n. 3, p. 2664, 1999. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.60.2664>>.

SNOOK, I. *The Langevin and generalised Langevin approach to the dynamics of atomic, polymeric and colloidal systems*. [S.l.]: Elsevier, 2006.

STANLEY, H. E.; KAPLAN, T. A. Possibility of a phase transition for the two-dimensional heisenberg model. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 17, p. 913–915, Oct 1966. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.17.913>>.

STRADNER, A.; SEDGWICK, H.; CARDINAUX, F.; POON, W. C. K.; EGELHAAF, S. U.; SCHURTENBERGER, P. Equilibrium cluster formation in concentrated protein solutions and colloids. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 432, n. 7016, p. 492–495, 2004. ISSN 0028-0836. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature03109>>.

STRANDBURG, K. J. Two-dimensional melting. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 60, p. 161–207, Jan 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.60.161>>.

TERRONES, M.; TERRONES, H.; BANHART, F.; CHARLIER, J.-C.; AJAYAN, P. M. Coalescence of single-walled carbon nanotubes. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 288, n. 5469, p. 1226–1229, 2000.

THORNEYWORK, A. L.; ABBOTT, J. L.; AARTS, D. G. A. L.; DULLENS, R. P. A. Two-dimensional melting of colloidal hard spheres. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 118, p. 158001, Apr 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.118.158001>>.

WAHNSTRÖM, G. Molecular-dynamics study of a supercooled two-component lennard-jones system. *Physical Review A*, APS, v. 44, n. 6, p. 3752, 1991.

WEBER, T. A.; STILLINGER, F. H. Melting of square crystals in two dimensions. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 48, p. 4351–4358, Dec 1993. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.48.4351>>.

WERDER, T.; WALTHER, J. H.; JAFFE, R. L.; HALICIOGLU, T.; KOUMOUTSAKOS, P. On the water-carbon interaction for use in molecular dynamics simulations of graphite and carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 107, n. 6, p. 1345–1352, 2003.

WILLIAMSON, A. J.; WILBER, A. W.; DOYE, J. P. K.; LOUIS, A. A. Templated self-assembly of patchy particles. *Soft Matter*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 7, p. 3423–3431, 2011.

YANG, M.; KOUTSOS, V.; ZAISER, M. Interactions between polymers and carbon nanotubes: a molecular dynamics study. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 109, n. 20, p. 10009–10014, 2005.

YOUNG, A. P. Melting and the vector coulomb gas in two dimensions. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 19, p. 1855–1866, Feb 1979. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.19.1855>>.

ZAHN, K.; LENKE, R.; MARET, G. Two-stage melting of paramagnetic colloidal crystals in two dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 82, p. 2721–2724, Mar 1999. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.2721>>.

ZAHN, K.; MARET, G. Dynamic criteria for melting in two dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 85, p. 3656–3659, Oct 2000. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.3656>>.

---

ZHANG, J. *Self-assembled nanostructures*. [S.l.]: Springer, 2003. v. 2.

ZHONG, H.; LUKES, J. R. Interfacial thermal resistance between carbon nanotubes: molecular dynamics simulations and analytical thermal modeling. *Physical Review B*, APS, v. 74, n. 12, p. 125403, 2006.

ZHU, Y.; WANG, F.; WU, H. Superheating of monolayer ice in graphene nanocapillaries. *The Journal of Chemical Physics*, v. 146, n. 13, p. 134703, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4979478>>.

ZOHDI, T. I. *An introduction to modeling and simulation of particulate flows*. [S.l.]: Siam, 2007. v. 4.

ZYKOVA-TIMAN, T.; HORBACH, J.; BINDER, K. Monte carlo simulations of the solid-liquid transition in hard spheres and colloid-polymer mixtures. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 133, n. 1, p. 014705, 2010.