



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

Matheus de Mello

**TRANSIÇÕES DE FASE EM SISTEMAS FORMADORES DE CRISTAIS
DE AGLOMERADOS**

Florianópolis
2019

Matheus de Mello

**TRANSIÇÕES DE FASE EM SISTEMAS
FORMADORES DE CRISTAIS DE AGLOMERADOS**

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

Orientador: Prof. Alejandro Mendoza Coto,
Dr.

Florianópolis
2019

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

de Mello, Matheus
Transições de fase em sistemas formadores de cristais de
aglomerados / Matheus de Mello ; orientador, Alejandro
Mendoza Coto, 2019.
66 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

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

Matheus de Mello

**TRANSIÇÕES DE FASE EM SISTEMAS FORMADORES DE CRISTAIS
DE AGLOMERADOS**

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

Prof. Lucas Nicolao, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Nilton da Silva Branco, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

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

Prof. Ivan Helmuth Bechtold, Dr.
Coordenador do Programa

Prof. Alejandro Mendoza Coto, Dr.
Orientador

Florianópolis, 30 de agosto de 2019.

Dedico este trabalho à todos que o lerem

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à minha mãe Maria de Fátima, pelo suporte incondicional durante todos os anos, aos meus irmãos Caco e Nina por cuidarem de mim desde pequenos, aos familiares mais próximos como tio Paulo e tia Cida, primos Leo e Gui e tia Nilzete.

Aos meus amigos da graduação, em especial Eduardo Quadros, Leonardo Rigon, María Martín-Rodríguez, Lucas Nascimento, Maria de Lourdes, Matheus Grossklags e Tobias Kuse, que me ajudaram muito em todas as dificuldades naturais do curso de Física, resolvendo listas, ajudando nos trabalhos de laboratório e me salvando das recuperações.

Agradeço à minha namorada Júlia Rozicki pelo carinho e apoio durante as fases que percorremos juntos.

Ao meu professor e orientador Alejandro Mendoza, que me ensinou tudo que sei sobre matéria condensada, mecânica estatística e software Mathematica. Pelas reuniões prolongadas, pela paciência e pela qualidade de seu trabalho como professor e orientador. Obrigado a banca por se disponibilizar para avaliar o trabalho.

Também agradeço aos meus amigos “*os Normais*”: Lucas Sieiro, Lucas Wunsch, Lucas Santiago, Yuri Beira, João Eduardo, Leonardo Almeida, Fernando Yamada, de Curitiba e São Paulo, pela jogatina, memes, suporte emocional e ajuda com diversos projetos pessoais.

Agradecer também aos criadores Hirohiko Araki e Eiichiro Oda das séries JoJo’s Bizarre Adventure e One Piece, por criarem obras-primas de entretenimento moderno que me motivaram em diversos aspectos, inclusive para estudar japonês.

A todos vocês que me ajudaram nessa jornada, obrigado.

*"To achieve great things, two things are needed; a plan, and not quite enough time."
Leonard Bernstein*

RESUMO

Neste trabalho apresentamos uma formulação analítica a respeito do estado fundamental de cristais bidimensionais de aglomerados para sistemas de partículas interagindo via potenciais de pares. Nosso formalismo é geral e independe da classe específica do potencial, podendo ser aplicado para casos arbitrários, desde que este seja formador de aglomerados. Construimos as energias, funções termodinâmicas e o diagrama de fases à temperatura zero para diversos valores de α para a classe de potenciais *Generalized Exponential Model* e discutimos os mecanismos responsáveis pela aglomeração em cristais com número de ocupação maior que um, apesar de estarem sobre a ação de um potencial puramente repulsivo. Em seguida, por meio de uma formulação variacional e de campo médio, estudamos as propriedades e os mecanismos da fusão do sistema bidimensional, comparando com o cenário KTHNY de transição de fase topológica. O sistema apresenta transição mediada por defeitos topológicos para as regiões de baixas densidades e temperaturas. Já para o regime de alta temperatura e densidade, a transição é de primeira ordem. Para finalizar, corroboramos nossos resultados com as simulações numéricas de grande escala presentes na literatura vigente.

Palavras-chaves: Matéria Condensada. Teoria do Funcional da Densidade. Formação de Aglomerados. Matéria Mole. Transição de Fase Topológica.

ABSTRACT

In this work, we present an analytical framework for two-dimensional particles interacting via pair-wise potentials to clusterize into multioccupied lattice sites. Our formalism can be applied to any arbitrary cluster forming potential. Through a zero-temperature analysis, we construct the ground-state energies, thermodynamic functions and phase diagrams for a variety of values of index α of the *Generalized Exponential Model* potential and we discuss the mechanism responsible for the clusterization of particles despite the interaction being purely repulsive. Then, by means of a variational theory and mean field analysis, we study the properties and mechanisms for our system to undergo melting. Following the works of the KTHNY theory, we identify that in the low-temperature and density regime, the phase transition is induced by the unbinding of disclinations and dislocations. However, for high density and temperature, the melting scenario falls outside of the KTHNY theory, being first order. To conclude, we corroborate our results with the large scale numerical simulations presented in the current literature.

Key-words: Condensed Matter Physics. Density Functional Theory. Cluster formation. Soft Matter. Topological Phase Transition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo computacional de um cristal de aglomerados. Fonte: Mdalek <i>et al.</i> [1]	15
Figura 2 – Diagrama de fases obtido por Likos <i>et al.</i> [2] para o sistema tridimensional de esferas moles modeladas pelo potencial GEM-4.	15
Figura 3 – Figuras de Dinâmica molecular do sistema de partículas moles com potencial de interação GEM-4. Números brancos representam o número de ocupação. (a) Fase de coexistência entre cristal triangular unitário e cristal de aglomerados com número de ocupação dois. Já em (b) ao aumentar a densidade de $\rho = 0,80$ para $\rho = 1,10$, o cristal se encontra na fase pura com $n = 2$. Fonte: Resultados de simulações ainda não publicados. Autoria de Rômulo Cenci.	16
Figura 4 – Fusão no sólido 3D como um processo de uma única etapa descrito pela seta azul. Fusão em 2D descrito pela teoria KTHNY em seta vermelha. Na fase cristalina, há ordem posicional e orientacional do ângulo de ligação de longo alcance (vetores amarelos). Já para a fase líquida ambas são de curto alcance, mas na fase hexática, apenas a posicional é de curto alcance. Fonte: Pal <i>et al.</i> [3]	17
Figura 5 – (a) Isotermas de van der Waals. Região vermelha representa a área de instabilidade ($\partial P/\partial V > 0$ quando $T < T_c$). (b) Construção de Maxwell para as isotermas de Van de Waals. Regiões hachuradas possuem mesma área. Imagens retiradas e editadas da referência [4]	24
Figura 6 – Representação da função energia livre do sistema para transição de fase de primeira ordem. A linha vermelha representa a energia livre de coexistência entre as fases I e II.	25
Figura 7 – Exemplo de deslocamentos e o vetor de Burgers correspondente na rede triangular (esquerda) e na rede quadrada (direita). Figura obtida de Kardar[5].	27
Figura 8 – Transformada de Fourier do potencial de interação de pares para o modelo GEM- α . Para valores de $\alpha > 2$, a transformada possui valores negativos para k e são da classe Q^\pm	31
Figura 9 – (a) Caso em que a soma $\hat{v}(k)$ possui um máximo nas vizinhanças do ponto estacionário. (b) Caso em que a soma $\hat{v}(k)$ possui um mínimo nas vizinhanças do ponto estacionário. A transição entre níveis de ocupação dos aglomerados ocorre quando $\hat{v}(k_n) = \hat{v}(k_{n+1})$	34

Figura 10 – Famílias de curvas das energias do estado fundamental para o Potencial GEM-4 com número de ocupação distintos. Neste caso, n até 10 partículas por sítio, cuja envoltória em negrito representa a mínima energia por partícula do sistema.	37
Figura 11 – Famílias de curvas da pressão para potencial GEM-4 para n distintos. Os saltos de valores finitos na pressão para as densidades de transição (linhas pontilhadas) indicam que a transição é de primeira ordem. . . .	38
Figura 12 – Famílias de curvas do potencial químico para potencial GEM-4 para n distintos. Os saltos de valores finitos no potencial químico para as densidades de transição (linhas pontilhadas) indicam que a transição é de primeira ordem.	38
Figura 13 – Pressão com a coexistência entre aglomerados para o potencial GEM-4. Linhas verdes horizontais indicam a pressão de coexistência $P_c(n)$	41
Figura 14 – Potencial químico com a coexistência entre aglomerados para o potencial GEM-4. Linhas verdes horizontais representam o valor constante do potencial químico em $\mu_c(n)$	41
Figura 15 – Gráfico da energia por partícula do estado fundamental em função da densidade para o potencial de interação GEM-4, com a coexistência entre as fases de aglomerados implementada (linhas verdes), corrigindo as divergências das funções termodinâmicas e minimizando a energia. .	42
Figura 16 – Foco na região da energia por partícula com coexistência implementada via Construção de Maxwell para dar ênfase as concavidades. As curvas em verde representam as funções energia de coexistência e corrige a divergência das derivadas da energia.	43
Figura 17 – Diagrama de fases do potencial GEM- α para diferentes valores do índice α em função da densidade. As regiões de cor sólida representam a coexistência entre os cristais com número de ocupação n e $n + 1$	43
Figura 18 – Gráfico da função $\hat{v}(k)$ para diferentes valores do índice α . Os pontos sólidos pretos indicam o valor numérico do mínimo da função.	44
Figura 19 – Diagrama de fases numérico $T \times \rho$ para o potencial GEM-4 com fases puras de aglomerados.	51
Figura 20 – Diagrama de fases $T \times \rho$ para o potencial GEM-4 comparando os resultados analíticos (linhas sólidas) com os numéricos (pontos sólidos). As diferentes cores representam as fronteiras entre os estados de cristais de aglomerados com número de ocupação n e a fase homogênea. . . .	52
Figura 21 – Diagrama de fases $T \times \rho$ completo para a análise de campo médio do potencial GEM-4. A região branca representa a fase homogênea (nas regiões de coexistência, é denotada por H). Os números de ocupação estão representados por números inseridos nas respectivas regiões. . . .	53

Figura 22 – Diagrama de fase contrastando o mecanismo de campo médio com a análise topológica para o potencial GEM-4. A curva vermelha representa o resultado de campo médio. A curva preta sólida representa a fronteira entre a fase sólida e hexática. As linhas em cor rosa representam as regiões de coexistência entre os cristais de aglomerados com diferentes números de ocupação. Por fim, a linha preta tracejada representa a densidade de transição da fase pura.	59
Figura 23 – Diagrama de fase com superposição dos resultados da coexistência de campo médio implementada em azul com a fronteira entre a fase esmética e líquida (curva preta sólida).	59
Figura 24 – Comparação dos resultados com as simulações da literatura (a) Foco na região de interesse do gráfico da figura 23 para comparar com os resultados apresentados por Prestipino <i>et al.</i> [6] (b).	60

SUMÁRIO

	Lista de figuras	9
1	INTRODUÇÃO	13
2	MÉTODOS GERAIS	19
2.1	FORMALISMO DFT	19
2.2	TRANSIÇÕES DE FASE DE PRIMEIRA ORDEM	23
2.3	TRANSIÇÃO DE FASE TOPOLOGICA	26
3	ESTADO FUNDAMENTAL	30
3.1	TEORIA GERAL	30
3.1.1	Resultados numéricos	36
3.2	COEXISTÊNCIA ENTRE AGLOMERADOS	39
3.2.1	Resultados numéricos	40
4	CAMPO MÉDIO E TEMPERATURA	45
4.1	MODELO E TEORIA GERAL	45
4.1.1	Resultados numéricos	51
4.2	COEXISTÊNCIAS	52
4.2.1	Resultados numéricos	52
4.3	FUSÃO NO CENÁRIO KTHNY	53
4.3.1	Resultados numéricos	58
5	CONCLUSÕES E DISCUSSÕES	61
	REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

A física da matéria condensada é o ramo da física que estuda as propriedades termodinâmicas e estruturais de sistemas no estado da matéria líquida e sólida bem como suas transições de fase utilizando o formalismo da termodinâmica e mecânica estatística. Em nossa vida diária, estamos acostumados a lidar com a matéria condensada e suas transformações, desde situações cotidianas como no momento em que fervemos a água para fazer chá, como em aspectos econômicos ao escolher entre uma televisão de cristal líquido ou LED orgânico[7] ou até mesmo avanços tecnológicos em painéis solares flexíveis[8] e tratamento de água com polímeros[9].

Por natureza, a física da matéria condensada é uma área de conhecimento interdisciplinar e possui relação com os campos da química, biologia, farmacologia, medicina, ciência dos materiais e engenharia. Com várias aplicações práticas na indústria[10], a compreensão teórica e os modelos matemáticos da física da matéria condensada impactam tanto em inovação tecnológica quanto em melhorias na qualidade de vida da sociedade em geral.

Inicialmente, com a descoberta do Raio-X no começo do século XX, os físicos da área de matéria condensada focavam seus estudos principalmente na estrutura dos sólidos cristalinos e seu arranjo espacial. Em cristalografia, os sistemas formam diversas estruturas periódicas, com ordem orientacional de longo alcance e simetria de translação, caracterizadas em 1850 por Auguste Bravais[11]. Em seu trabalho, Bravais mostrou que o número de estruturas possíveis são limitadas tanto em sistemas bidimensionais como tridimensionais, e que descrever a periodicidade dessas redes era apenas uma questão de encontrar relações entre dimensões e ângulos de poucos únicos vetores que as definem.

Um marco para o estudo sistemático da matéria condensada e suas propriedades, assim como as transições de fase que os sistemas físico-químicos apresentam sobre as variações de seus parâmetros termodinâmicos, foi dado por Landau[12] em 1937 e sua influência abrange diversos campos da ciência como biologia, química, ciência dos materiais, farmácia, astrofísica entre outros.

Em sua teoria fenomenológica das transições de fase, Landau as define pelo comportamento da variação da entropia do sistema. Em transições de primeira ordem como por exemplo, a transição de sólido para líquido (*melting*, fusão), há liberação de calor latente e a variação na entropia é descontínua[13]. Já em transições de segunda ordem, como no caso de metal para supercondutor, a variação da entropia do sistema é contínua, as segundas derivadas das quantidades termodinâmicas são descontínuas e o calor específico do sistema pode sofrer uma divergência no ponto crítico[14].

Essas transições de fase estão associadas com quebras de simetrias do sistema que são descritas por algum observável físico chamado normalmente de parâmetro de ordem. Exemplos de parâmetros de ordem são a magnetização M de um sistema magnético ou o

grau de orientação de um cristal líquido[5].

Dentro da matéria condensada, há diversos sistemas com naturezas aparentemente diferentes mas que possuem mesmo comportamento das funções de resposta termodinâmicas devido a compartilharem algumas propriedades físicas, como por exemplo a dimensionalidade do sistema, o alcance efetivo das interações e as simetrias do hamiltoniano e do parâmetro de ordem. Esses sistemas, possuem o mesmo expoente crítico na funcionalidade da lei de potência das funções termodinâmicas na vizinhança do ponto crítico e diz-se que fazem parte de uma mesma classe de universalidade.

Em particular, há uma interface entre física, química e biologia denominado matéria condensada mole, em que os constituintes principais do sistema físico-químico são agregados de macromoléculas de tamanho espacial entre 1 nm e 1 μ m. Estes sistemas estão presentes tanto na natureza na forma de moléculas de DNA e proteínas, como materiais criados na indústria, por exemplo polímeros sintéticos, dendrímeros e soluções coloidais[15].

A rica termodinâmica presente no estudo destes sistemas é bem diferente em comparação com sistemas cujos constituintes são modelados por interações efetivas com um núcleo rígido, como estados cristalinos usuais. Estes são modelados com potenciais *hard-core*, ou seja, significa que para as distâncias tipicamente associadas ao diâmetro das partículas, há divergências fortemente repulsivas no potencial de interação. Em sistemas com interação efetiva do tipo *soft core*, é possível que cada macromolécula se sobreponha devido a interação efetiva ser finita para curtas distâncias, permitindo a formação de aglomerados (*clusters* em inglês) de partículas[16].

Em 2001, baseando-se na análise de campo médio para fluídos complexos, Likos *et al.*[16] estabeleceu um critério matemático para dividir em duas classes os potenciais de interação efetivos do tipo *soft-core* puramente repulsivos. Os potenciais $V(\vec{r})$ cuja transformada de Fourier $\hat{V}(\vec{k})$ é positiva para todo o seu domínio em $|\vec{k}| = k$ é denominado Q^+ , exemplos desses são os modelos *Gaussian-core model* (GCM)[17] e o potencial de Hertz[18]. O fenômeno presente nesses sistemas é a fusão reentrante (*reentrant melting* em inglês)[19], uma transição de fase de primeira ordem em que o sólido cristalino ordenado sofre uma transição para a fase líquida homogênea e variando os parâmetros externos como densidade e temperatura, se cristaliza novamente.

Já para os potenciais efetivos com transformada de Fourier com regiões negativas para valores de k finitos, chamados de Q^\pm , observa-se na literatura em simulações de Dinâmica Molecular[20] e Monte Carlo[1], que ao aumentar a densidade média do sistema, as partículas se aglomeram em redes cristalinas (*lattices*) descritas por células periódicas com número de ocupação maior que um (figura 1), apesar de estarem sobre a influência de um potencial que a princípio poderia ser puramente repulsivo. Esse fenômeno é entendido como o resultado da competição entre a energia de interação repulsiva entre as partículas pertencentes aos aglomerados e seus vizinhos. Devido a superposição das partículas, há um ganho energético desfavorável pela natureza do potencial ser repulsiva, contudo, a

aglomeração permite um maior afastamento entre as partículas, reduzindo a energia total do sistema. Esse balanço energético entre a aglomeração e liberação de espaço vazio resulta em uma energia menor para o estado de aglomerados em comparação com a rede unitária, sendo assim o mecanismo da transição.

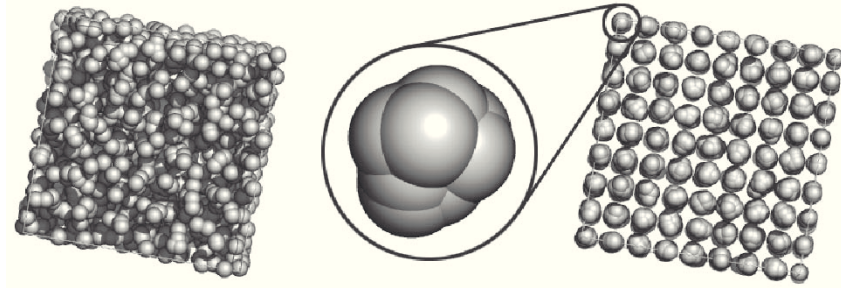


Figura 1 – Modelo computacional de um cristal de aglomerados. Fonte: Mdalek *et al*[1]

Para estudar uma variedade de sistemas da matéria condensada mole, se faz uso do potencial de interação efetivo *Generalized Exponential Model* (GEM- α) da forma $V(r) = \epsilon \exp[-(r/\sigma)^\alpha]$ em que ϵ é a escala de energia e σ é a escala de comprimento característica do sistema. Para valores de $\alpha \leq 2$, o potencial é do tipo Q^+ e exibe a fusão reentrante[16], para valores reais de $\alpha > 2$, os sistemas apresentam fase cristalina de aglomerados de partículas para certos valores de temperatura e densidade[21]. Apesar do recentes resultados de simulações encontrados na literatura, pouco se sabe sobre o estado fundamental e no que se diz respeito a coexistência entre estados destes cristais.

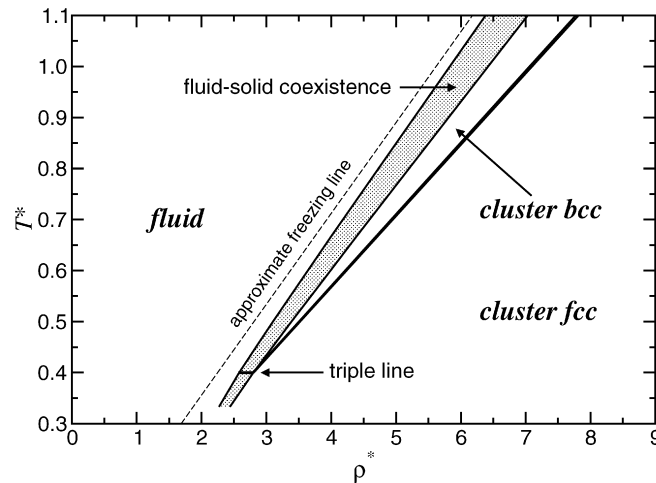


Figura 2 – Diagrama de fases obtido por Likos *et al.*[2] para o sistema tridimensional de esferas moles modeladas pelo potencial GEM-4.

Em 2007, Mladek *et al.*[21] encontraram analiticamente o diagrama de fases (figura 2) na aproximação de campo médio para o sistema tridimensional de esferas moles modelado pelo potencial GEM-4. Em sua teoria, o número de ocupação n de partículas que compartilham o mesmo aglomerado é tomado como um parâmetro variacional real e entendido como o número de ocupação médio $\langle n \rangle = N/N_s$ do sistema, onde N é o

número de partículas e N_s é o número de sítios ocupados. Essa escolha faz com que n varie continuamente ao variar a densidade, não permitindo que haja distinção entre os estados com diferentes números de ocupação inteiros. Nossa abordagem não trata n como um parâmetro variacional, já que sabemos pelos resultados de simulações numéricas que o número de ocupação é inteiro nas regiões sem coexistência entre os estados n e $n + 1$ (figura 3.). Adotar n variacional leva a uma descrição insuficiente sobre a estrutura cristalina e a separação dos estados de aglomerados, principalmente acerca do estado fundamental, que se mantém um problema em aberto. Fixar o número de ocupação como um número inteiro a priori nos permite compreender a fenomenologia associada com a transição de fase entre cristais de aglomerados com n distintos e suas coexistências.

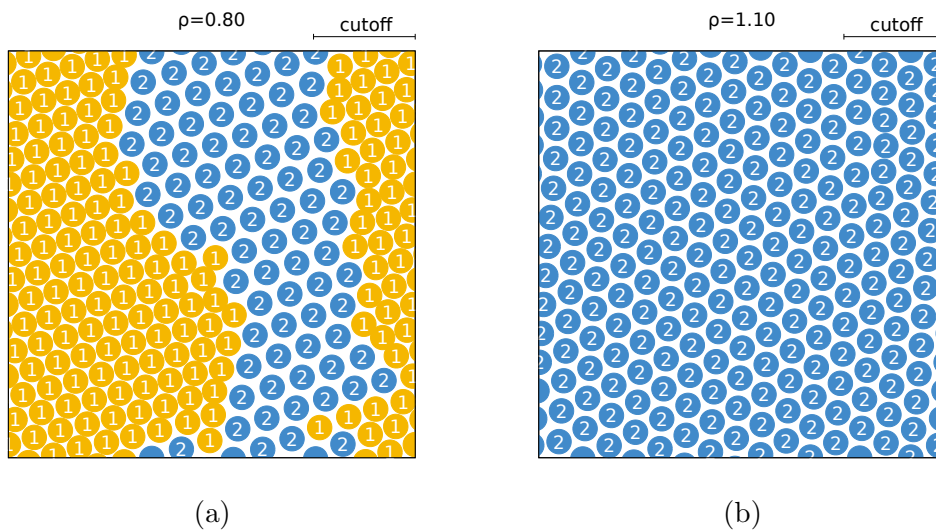


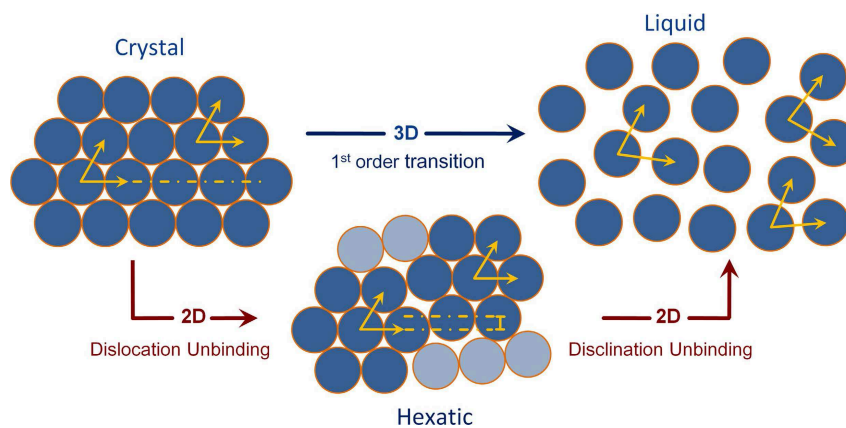
Figura 3 – Figuras de Dinâmica molecular do sistema de partículas moles com potencial de interação GEM-4. Números brancos representam o número de ocupação. (a) Fase de coexistência entre cristal triangular unitário e cristal de aglomerados com número de ocupação dois. Já em (b) ao aumentar a densidade de $\rho = 0,80$ para $\rho = 1,10$, o cristal se encontra na fase pura com $n = 2$. Fonte: Resultados de simulações ainda não publicados. Autoria de Rômulo Cenci.

Para caracterizar completamente as propriedades do sistema, devemos estudar também suas propriedades a temperatura finita. Em 1953, Edward Teller[22] apresentou o algoritmo de Monte Carlo via Cadeias de Markov para calcular numericamente a equação de estado de discos rígidos em duas dimensões. Em seu trabalho, concluiu que o sistema não apresentava uma transição de fase. Quase dez anos depois, Alder e Wainwright[23] realizaram o algoritmo de Dinâmica Molecular para o mesmo sistema de partículas rígidas confinadas em uma caixa bidimensional e identificaram uma transição de fase. Esse artigo motivou o estudo de sólidos 2D e a natureza dessa transição de fase é um problema controverso[24] desde então.

A teoria de Kosterlitz, Thouless, Halperin, Nelson e Young (teoria KTHNY)[25–30], laureada com o Prêmio Nobel em 2016, sugere que a transição sólido-líquida para o sistema bidimensional seja diferente da observada em sistemas tridimensionais (figura 4). O sólido

tridimensional demonstra ordem posicional e orientacional de longo alcance e a fusão acontece em uma única transição de fase de primeira ordem. A ordem posicional é caracterizada pela simetria de translação e a ordem orientacional diz respeito ao alinhamento direcional em torno de um eixo preferencial. Já no cenário proposto por KTHNY, para os sólidos bidimensionais, a fusão acontece em um processo de duas etapas associada aos defeitos topológicos que surgem devido aos efeitos térmicos e entrópicos. Primeiro, a dissociação de pares de deslocações na rede cristalina é responsável pela quebra da ordem posicional de quase-longo alcance (primeira seta vermelha a esquerda na figura 4), surgindo assim uma fase intermediária chamada de hexática. Esta fase se assemelha a um fluido anisotrópico caracterizado pela ordem posicional de curto alcance e ordem orientacional do ângulo de ligação de quase-longo alcance. Já para a transição da fase hexática para a líquida isotrópica (seta vermelha a direita na figura 4), a teoria sugere que a dissociação de pares de disclinações quebra a ordem orientacional de quase-longo alcance, restando assim a ordem posicional e orientacional ambas de curto alcance. Neste cenário, as transições cristal-fase hexática e fase hexática-fluída são de segunda ordem (contínuas).

Figura 4 – Fusão no sólido 3D como um processo de uma única etapa descrito pela seta azul. Fusão em 2D descrito pela teoria KTHNY em seta vermelha. Na fase cristalina, há ordem posicional e orientacional do ângulo de ligação de longo alcance (vetores amarelos). Já para a fase líquida ambas são de curto alcance, mas na fase hexática, apenas a posicional é de curto alcance. Fonte: Pal *et al.*[3]



Apesar do sucesso da teoria KTHNY em comprovar a existência da fase intermediária hexática, diversos experimentos e simulações numéricas mostram que há sistemas em que a fusão não é descrita pelo clássico cenário KTHNY. A título de exemplo, Kapfer e Krauth[31] em 2015, realizaram simulações de Monte Carlo para os cristais triangulares de discos moles modelado pelo potencial de Hertz $U(r) = \epsilon(\sigma/r)^n$ e para $n \lesssim 6$ observaram a transição no cenário típico KTHNY. Em contrapartida, para $n \gtrsim 6$, o cenário é de transição líquido-fase hexática de primeira ordem e contínua para fase hexática-sólida. Apesar desta caracterização, há poucos resultados na literatura atual sobre a fusão de potenciais formadores de cristais de aglomerado, ou seja, que são da classe Q^\pm como o *Generalized Exponential Model*[32]. Como a natureza dessa transição ainda é um problema

em aberto, iremos discutir os mecanismos responsáveis pela fusão dos sólidos bidimensionais capazes de formarem aglomerados de partículas.

Logo, neste trabalho, por meio de uma abordagem variacional, iremos construir formalmente nosso funcional de energia livre, já que este contém todas as informações termodinâmicas necessárias para a análise das transições de fase. Em seguida, relembremos os vínculos e propriedades termodinâmicas na coexistência de fases em transições de primeira ordem e detalharemos o mecanismo da fusão no cenário KTHNY. Logo após, apresentaremos nossa teoria que descreve o estado fundamental de cristais de aglomerados, já que este ainda é um problema em aberto. Iremos também corroborar os resultados analíticos com as soluções exatas construídas numericamente, assim como apresentar os diagramas de fases para diversos índices do potencial GEM- α . Para finalizar, ao permitir temperatura e entropia na teoria, iremos estudar a fusão e transição de fase topológica com as técnicas de campo médio, teoria do funcional da densidade e grupo de renormalização.

A apresentação deste trabalho é organizada da seguinte maneira: Após a introdução, na primeira seção do capítulo 2 buscamos construir, por meio de uma transformada de Legendre, a fundamentação teórica necessária para descrever o funcional de energia livre dependente da densidade. Em seguida, ilustrando com o gás de van der Waals, revisaremos os resultados da teoria de transições de primeira ordem e terminamos revisitando alguns resultados da literatura para as transições topológicas no cenário KTHNY. No capítulo 3 iremos construir analiticamente as energias para o estado fundamental de cristais bidimensionais de aglomerados superpostos e mostraremos uma série de resultados novos e exatos, de forma geral e independente da classe específica do potencial de interação interpartículas. Tomando n_c inteiro, mostraremos que as transições entre cristais com número de ocupação n_c e $n_c + 1$ pode acontecer de maneira sucessiva e infinita e calcularemos as regiões de coexistência de forma geral. No capítulo 4, em uma abordagem de campo médio, adicionaremos temperatura e entropia à teoria para estudar a separação da fase sólida e líquida. Já que consideramos n_c como inteiro, isso explica porquê nossa fronteira entre as fases sólida-líquida não é monotonicamente crescente como vista por Likos *et al.*[32], portanto, exibindo uma descrição mais rica da estrutura cristalina e da coexistência. Nossos resultados analíticos corroboram com os resultados numéricos obtidos e construiremos os diagramas de fases de maneira geral. Por fim, ao adicionarmos nossos resultados de campo médio à análise topológica, entenderemos como os dois mecanismos do derretimento competem entre si, fazendo previsões sobre o diagrama de fases topológico. Concluimos comparando nossos resultados com as simulações da literatura.

2 MÉTODOS GERAIS

Este capítulo tem o objetivo de apresentar as ferramentas teóricas e a base termodinâmica que iremos utilizar no decorrer deste trabalho. Começaremos com a construção do funcional de energia livre, para então estabelecer os critérios para que ocorra a transição de fase de primeira ordem e as regiões de coexistência. Por fim, apresentar alguns resultados da literatura sobre a fusão no cenário KTHNY.

2.1 FORMALISMO DFT

Nessa seção iremos discutir brevemente sobre o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (do inglês *Density Functional Theory - DFT*)[33–36]. Nosso objetivo no decorrer deste trabalho será compreender as propriedades termodinâmicas e construir o diagrama de fases para o sistema formador de cristais de aglomerados composto por partículas interagentes. Para isso, precisamos construir o funcional de energia livre do sistema $\mathcal{G}[\rho]$, que depende da densidade média. Isto é, queremos construir um funcional que o seu mínimo valor avaliado no parâmetro de ordem de equilíbrio seja correspondente à energia livre termodinâmica do sistema:

$$\mathcal{G}(\langle O \rangle, T) = \text{Min}(G[O, T]). \quad (2.1)$$

A função de partição é definida a partir da hamiltoniana microscópica do sistema na forma

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} \exp(-\beta H[\{\sigma\}]), \quad (2.2)$$

onde a soma por $\{\sigma\}$ conta todos os microestados do sistema e $\beta = 1/k_B T$ é o inverso da temperatura. Adicionamos agora ao sistema um campo conjugado ϕ_i acoplado ao parâmetro de ordem local O_i para obter a expressão

$$Z[\{\phi\}] = \sum_{\{\sigma\}} \exp\left(-\beta H[\{\sigma\}] + \beta \sum_i \phi_i O_i[\{\sigma\}]\right). \quad (2.3)$$

As propriedades termodinâmicas e seus observáveis são relacionadas da forma usual como derivadas da função energia livre do sistema a partir da função de partição Z :

$$F[\{\phi\}] = -\frac{1}{\beta} \ln Z[\{\phi\}]. \quad (2.4)$$

A derivação em relação ao campo conjugado nos permite obter a média no *ensemble* do parâmetro de ordem

$$\begin{aligned} \frac{\delta F}{\delta \phi_j} &= -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\delta Z}{\delta \phi_j} = -\frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma\}} \exp\left(-\beta H[\{\sigma\}] + \beta \sum_i \phi_i O_i\right) O_j \\ &= -\langle O_j \rangle, \end{aligned} \quad (2.5)$$

Essa descrição nos permitirá passar de um funcional do campo conjugado para um funcional do parâmetro de ordem do sistema, através de uma transformada de Legendre:

$$G[\langle O \rangle] = F[\{\phi\}] - \sum_j \langle O_j \rangle \phi_j \quad (2.6)$$

Em virtude de trabalharmos com partículas interagentes, nosso parâmetro de ordem do sistema será a densidade local. Logo, nos passos a seguir nos dedicaremos a encontrar o funcional $G[\rho(\vec{r})]$.

Sendo assim, sabemos que nosso sistema é composto por N partículas pontuais tal que podemos definir a distribuição de densidade local de forma que a densidade média no equilíbrio $\rho(\vec{r})$ possa ser escrita como

$$\rho(\vec{r}) = \langle \hat{\rho}(\vec{r}) \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right\rangle, \quad (2.7)$$

cujo vetor \vec{r}_i denota a posição espacial da partícula i -ésima.

O sistema é descrito pelo hamiltoniano clássico na equação 2.8 abaixo, que contém a soma das energias cinéticas individuais das partículas e a interação entre pares de partículas dada pelo potencial efetivo $V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|). \quad (2.8)$$

Na equação 2.8 podemos realizar a soma nos índices i, j sem vínculos restritivos se subtrairmos a contribuição de auto-interação $NV(0)$:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) - NV(0). \quad (2.9)$$

Ao fazermos isso, tratamos a auto-interação como uma constante de energia que apenas mudará a escala de energia, sendo irrelevante para o comportamento termodinâmico geral do sistema, já que estamos interessados em diferenças e derivadas de energia. Portanto, nos hamiltonianos que seguem no decorrer da formulação, iremos omitir o termo de auto-interação sem perda de generalidade.

Sabendo o hamiltoniano microscópico do sistema, podemos calcular a função de partição. Da mecânica estatística, sabemos que a função de partição no *ensemble* Canônico tem a forma geral

$$Z[\phi(\vec{r})] = \frac{1}{N!} \int \frac{(d\vec{r}d\vec{p})^N}{h^{3N}} \exp\left(-\beta H[\vec{r}, \vec{p}] + \beta \int d\vec{r} \phi(\vec{r}) \hat{\rho}(\vec{r})\right), \quad (2.10)$$

onde $\phi(\vec{r})$ é o campo externo generalizado acoplado à densidade.

Para nossa hamiltoniana clássica, a função de partição toma a forma

$$Z[\phi(\vec{r})] = \frac{1}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2} \times \int d\vec{r}^N \exp\left(-\frac{\beta}{2} \sum_{i,j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) + \beta \int d\vec{r} \phi(\vec{r}) \hat{\rho}(\vec{r})\right). \quad (2.11)$$

Considerando a forma do operador $\hat{\rho}(\vec{r})\hat{\rho}(\vec{r}')$ da equação 2.7, nota-se que a relação a seguir é direta

$$\sum_{i,j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \int d\vec{r}d\vec{r}' V(|\vec{r} - \vec{r}'|) \hat{\rho}(\vec{r})\hat{\rho}(\vec{r}').$$

Sendo assim, a função de partição clássica no *ensemble* canônico é

$$Z[\phi(\vec{r})] = \frac{1}{N!\Lambda^{3N}} \int d\vec{r}^N \exp\left(-\frac{\beta}{2} \int d\vec{r}d\vec{r}' V(|\vec{r} - \vec{r}'|) \times \hat{\rho}(\vec{r})\hat{\rho}(\vec{r}') + \beta \int d\vec{r} \phi(\vec{r})\hat{\rho}(\vec{r})\right), \quad (2.12)$$

onde a constante $\Lambda = h/\sqrt{2\pi mk_B T}$ é o comprimento de onda térmico.

Aqui usaremos a aproximação de campo médio, escrevendo $\hat{\rho}(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) + \delta\hat{\rho}(\vec{r})$, e desconsiderando as flutuações em ordem quadrática do operador $\delta\hat{\rho}(\vec{r})$ na equação 2.12:

$$Z[\phi(\vec{r})] = \frac{1}{N!\Lambda^{3N}} \int d\vec{r}^N \exp\left(-\frac{\beta}{2} \int d\vec{r}d\vec{r}' V(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') + \beta \int d\vec{r} \phi_e(\vec{r})\hat{\rho}(\vec{r})\right), \quad (2.13)$$

onde o potencial efetivo ϕ_e é dado pela expressão abaixo

$$\phi_e(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) - \int d\vec{r}' V(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}'),$$

Usando a equação 2.7 fica evidente que a forma final da função de partição é

$$Z[\phi(\vec{r})] = \frac{1}{N!\Lambda^{3N}} \exp\left(-\frac{\beta}{2} \int d\vec{r}d\vec{r}' V(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')\right) \times \left[\int d\vec{r} e^{\beta\phi_e(\vec{r})}\right]^N. \quad (2.14)$$

Estamos interessados em encontrar o funcional de energia livre que dependa da densidade, logo, queremos encontrar a relação de $\phi(r)$ com a densidade $\rho(r)$ para isolar a variável no funcional. Para isso, sabemos que a conexão entre o potencial aplicado e parâmetro de ordem (densidade) é dada pela relação:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= -\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\phi(\vec{r})} = \frac{1}{\beta Z} \frac{\delta Z}{\delta\phi(\vec{r})} \\ &= \frac{N}{\int d\vec{r}' e^{\beta\phi_e(\vec{r}')}} e^{\beta\phi_e(\vec{r})}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Contudo, a equação acima não possui solução algébrica direta. Desta forma, não é possível escrever explicitamente um funcional da densidade local $\rho(r)$, já que não podemos encontrar $\phi(r)$ como função explícita de $\rho(r)$. Ao utilizarmos o formalismo do *ensemble* Canônico, o número de partículas do sistema ser fixo e igual a N é um vínculo que impede essa construção. A saída é trabalhar no formalismo Grande-Canônico, já que o número de partículas totais do sistema é variável e um grau de liberdade, tornando este vínculo inexistente.

A Grande Função de Partição, de forma geral é:

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{+\infty} Z_N[\phi(r)] e^{\beta\mu N} = \\ &= \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{Z_1 e^{\beta\mu}}{\Lambda^3}\right)^N \exp\left(\frac{\beta}{2} \int d\vec{r}d\vec{r}' V(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')\right), \end{aligned} \quad (2.16)$$

onde definimos $Z_1 = \int d\vec{r} e^{\beta\phi_e(\vec{r})}$ e μ é o potencial químico.

Isso nos leva a forma final para a Grande Função de Partição abaixo

$$\Xi = \exp\left(\frac{\beta}{2} \int d\vec{r}d\vec{r}' V(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') + \frac{Z_1}{\Lambda^3} e^{\beta\mu}\right). \quad (2.17)$$

O Grande Potencial Termodinâmico é conectado com a função de partição pela relação:

$$\begin{aligned} \Omega[\phi(\vec{r})] &= -\frac{1}{\beta} \ln \Xi[\phi(\vec{r})] \\ &= -\frac{1}{2} \int d\vec{r}d\vec{r}' V(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') - \frac{1}{\beta} \frac{Z_1}{\Lambda^3} e^{\beta\mu} \\ &= -\frac{1}{2} \int d\vec{r}d\vec{r}' V(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') - \\ &\quad + \frac{1}{\beta} \frac{1}{\Lambda^3} e^{\beta\mu} \int d\vec{r} \exp(\beta\phi_e(\vec{r})) \end{aligned} \quad (2.18)$$

e a densidade média do sistema relaciona-se pelas derivadas de $\Omega[\phi(\vec{r})]$ em relação ao campo externo conjugado:

$$\rho(\vec{r}) = -\frac{\delta\Omega}{\delta\phi(\vec{r})} = \frac{1}{\Lambda^3} \exp\left(\beta(\phi(\vec{r}) + \mu - \int d\vec{r}' V(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}'))\right). \quad (2.19)$$

Ao contrário da equação 2.15, a equação 2.19 permite isolar exatamente $\phi(\vec{r})$ como função de $\rho(\vec{r})$. Assim, temos que o campo aplicado é

$$\phi(\vec{r}) = -\mu + \int d\vec{r}' V(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}') + \frac{1}{\beta} \ln(\rho(\vec{r})\Lambda^3). \quad (2.20)$$

Com a transformação de Legendre, encontramos o funcional que depende explicitamente da densidade como parâmetro de ordem:

$$G[\rho(\vec{r})] = \Omega[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r} \phi(\vec{r}) \rho(\vec{r}). \quad (2.21)$$

Substituindo as expressões que encontramos, temos então a forma geral para o Funcional da Densidade:

$$G[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int d\vec{r}d\vec{r}' V(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') - \mu \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) + \frac{1}{\beta} \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \left(\ln(\rho(\vec{r})\Lambda^3) - 1 \right). \quad (2.22)$$

Usaremos este funcional no decorrer deste trabalho para descrever as fases do nosso sistema, especificando a geometria e o perfil da densidade local. Com o funcional $G[\rho(\vec{r})]$, podemos derivar em relação à $\rho(\vec{r})$ para encontrarmos a distribuição de densidades local de equilíbrio do sistema causada pelo potencial de interação $V(|\vec{r} - \vec{r}'|)$.

$$\frac{\delta G}{\delta\rho(\vec{r})} = \int d\vec{r}' V(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}') - \mu + \frac{1}{\beta} \ln(\rho(\vec{r})\Lambda^3) = 0, \quad (2.23)$$

Ou seja, isolando a densidade obtemos a expressão que minimiza o funcional $G[\rho]$ e satisfaz a relação:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{\Lambda^3} \exp \left(\beta \left(\mu - \int d\vec{r}' V(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}') \right) \right). \quad (2.24)$$

Note que para sistemas não interagentes, o potencial de interação na equação 2.24 é nulo e recuperamos a densidade de equilíbrio termodinâmica de um gás livre no *ensemble* Grande-Canônico.

Por fim, com a equação 2.22, completamos nosso objetivo inicial de construir o funcional energia livre do sistema que depende da densidade. Isso nos permitirá calcular todas as propriedades termodinâmicas e investigar o estado de equilíbrio composto por partículas interagentes. No contexto deste trabalho, começaremos nossa análise pelas propriedades do estado fundamental, entendendo a formação de cristais de aglomerados com número de ocupação maior que um, assim como suas transições de fase. Após esta formulação, uma extensão natural do modelo é a adição de temperatura e entropia na teoria, permitindo flutuações térmicas no sistema. Desta forma, estudaremos as transições sólido-líquido no contexto das transições de primeira ordem e transições mediadas por defeitos topológicos.

2.2 TRANSIÇÕES DE FASE DE PRIMEIRA ORDEM

Como estamos interessados em construir os diagramas de fases para um sistema de partículas interagentes, nesta seção iremos relembrar alguns resultados clássicos da termodinâmica para estudar as transições de fase de primeira ordem (descontínuas) e coexistência entre as fases do sistema. Iremos discutir os vínculos impostos pela termodinâmica nas regiões de coexistência e determinar a expressão analítica para o funcional energia livre nestas regiões. Este, minimizará a energia livre total do sistema por meio da Construção de Maxwell.

A transição de primeira ordem é evidenciada se existe uma descontinuidade finita na primeiras derivadas do potencial termodinâmico apropriado[13], como por exemplo a energia livre de Gibbs, e se há calor latente na transição.

Para o sistema bidimensional no *ensemble* Canônico, a pressão generalizada é representada como a derivada da energia livre de Helmholtz em relação a área A como

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{\mu, T}, \quad (2.25)$$

e o potencial químico é

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{P, T}. \quad (2.26)$$

Dos resultados da termodinâmica, sabemos que se houver um comportamento anômalo nas funções pressão e potencial químico – como por exemplo, descontinuidades,

saltos de tamanho finito em seus valores e regiões de instabilidade – podemos inferir que o sistema passa por uma transição de fase de primeira ordem (Classificação de Ehrenfest)[37]. Sem perda de generalidade, podemos ilustrar o fenômeno de transição de primeira ordem com o gás de van der Waals.

A assinatura da transição de fase é evidenciada em regiões de instabilidade na isoterma (Figura 5a) que representam as derivadas $(\partial P/\partial V) > 0$. Nessa região, a condição de estabilidade é violada, já que com o aumento do volume, há um aumento da pressão, um fenômeno não físico e impossível. A Construção de Maxwell corrige essa região de instabilidade[38] dividindo-as em duas regiões de áreas iguais, separadas por uma reta de pressão constante P_c (Figura 5b).

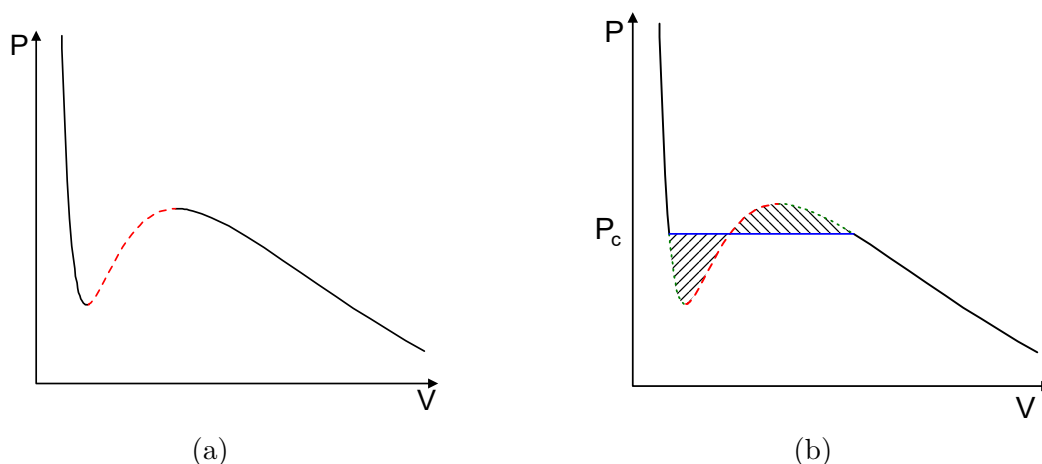


Figura 5 – (a) Isothermas de van der Waals. Região vermelha representa a área de instabilidade $(\partial P/\partial V) > 0$ quando $T < T_c$. (b) Construção de Maxwell para as isothermas de Van de Waals. Regiões hachuradas possuem mesma área. Imagens retiradas e editadas da referência [4]

Este segmento de reta de pressão constante corrige a divergência das primeiras derivadas da energia. Os pontos iniciais e finais do segmento de reta representam o início e o fim da coexistência entre as duas fases do sistema. Para o caso de van der Waals, a transição é líquido-gás, mas neste trabalho estudaremos a transição de fase sólido-líquido. Para isso, encontraremos a função energia livre de coexistência do sistema de partículas interagentes (linha vermelha na figura 6).

Nas regiões de coexistência, além do equilíbrio térmico, as fases do sistema estão em equilíbrio químico e mecânico. Logo, o potencial químico e as pressões de ambas as fases são iguais, devendo satisfazer o sistema

$$\begin{cases} \mu_I(\rho_1, T) = \mu_{II}(\rho_2, T) \\ P_I(\rho_1, T) = P_{II}(\rho_2, T), \end{cases} \quad (2.27)$$

Na região de coexistência, a pressão e o potencial químico se mantêm constante nos valores de P_c e μ_c para que a curva da energia livre correspondente, nas densidades iniciais ρ_1 e finais ρ_2 de coexistência, tenha a concavidade correta para minimizar ainda mais a energia livre do sistema, em relação as fases puras.

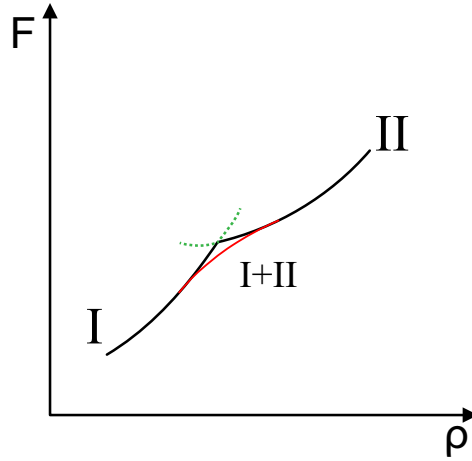


Figura 6 – Representação da função energia livre do sistema para transição de fase de primeira ordem. A linha vermelha representa a energia livre de coexistência entre as fases I e II.

Como estamos trabalhando com sistema de partículas, sabemos que a energia livre por partícula do sistema depende da densidade e temperatura como na forma

$$F_{sis} = NF_1(\rho, T) = NF_1(N/V, T), \quad (2.28)$$

onde $F_1(\rho, T)$ é a energia livre de partícula única.

Pela equação 2.25, é evidente que a pressão é

$$P(\rho, T) = \rho^2 \frac{\partial F_1(\rho, T)}{\partial \rho}, \quad (2.29)$$

Consequentemente, pela equação 2.26, o potencial químico é

$$\mu(\rho, T) = F_1(\rho, T) + \rho \frac{\partial F_1(\rho, T)}{\partial \rho}. \quad (2.30)$$

Sendo assim, podemos encontrar a função que descreve a energia livre na fase de coexistência, ou seja, F_{coex} entre as densidades iniciais ρ_1 e finais ρ_2 . Integrando a equação 2.29, com a pressão de coexistência P_c constante na região, temos a expressão analítica para a energia livre de coexistência abaixo

$$F_{coex}(\rho, T) = F(\rho_1, T) + P_c \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho} \right). \quad (2.31)$$

Iremos usar os resultados clássicos da termodinâmica mencionados acima em todo o decorrer deste trabalho, quando apresentar os diagramas de energia, pressão e potencial químico. O método numérico que iremos utilizar para encontrar os valores da pressão P_c e potencial químico μ_c de coexistência e das densidades iniciais ρ_1 e finais ρ_2 será aclarado no decorrer deste trabalho, nas seções de resultados numéricos.

2.3 TRANSIÇÃO DE FASE TOPOLÓGICA

Na seção anterior relembramos as condições para que exista a transição de fase de primeira ordem e conseqüentemente a coexistência entre os estados da matéria. Esclarecemos os vínculos termodinâmicos e encontramos a expressão analítica para a função energia livre na região de coexistência. Agora iremos descrever alguns resultados da literatura sobre a fusão da fase “cristalina” de sistemas de partículas em duas dimensões. Nosso objetivo final nesta seção é discutir alguns resultados do grupo de renormalização que serão utilizados neste trabalho.

A teoria KTHNY[28–30] é uma teoria proposta para descrever a transição da fase ordenada para a fase homogênea de um sistema de partículas na rede triangular em duas dimensões. Essa teoria prevê que nas regiões de baixas temperaturas, o sistema encontra-se em uma fase análoga à fase cristalina, já que a ordem posicional não é de longo alcance, mas sim de quase-longo alcance, devido a presença de pares de defeitos topológicos chamado de deslocamentos[24]. Além disso, a ordem orientacional nessa fase, é de longo alcance. Ao aumentar a temperatura, a proliferação dos defeitos topológicos e a quebra de seus pares, restando deslocamentos livres, produz a transição para uma fase intermediária (hexática) com ordem posicional de curto alcance e orientacional de quase-longo alcance, com correlações que decaem como leis de potência[5]. Na fase hexática, um aumento da temperatura leva à transição ao estado líquido, caracterizado por correlações posicionais e orientacionais de curto alcance, com correlações espaciais com decaimento exponencial.

Nesta teoria, podemos escrever as equações de renormalização para a resposta elástica do sistema macroscópico em cada uma das fases. No momento em que a temperatura do sistema chega à um patamar tal que a rigidez macroscópica sofre uma descontinuidade abrupta para zero, podemos identificar que houve uma transição mediada por defeitos topológicos[5]. Logo, nesta seção, iremos usar as equações do grupo de renormalização para determinar quando ocorre o derretimento da fase sólida para a fase líquida.

As deslocamentos são pontos de defeitos na rede caracterizadas pelo vetor \vec{b} de Burgers que pertence a rede de Bravais do sólido bidimensional (figura 7). A energia das deslocamentos diverge com a área A do sistema na forma $\log(A/a^2)$, onde a é o espaçamento de rede[24]. Dessa maneira, o alto custo energético dos defeitos previne a formação espontânea destes à baixas temperaturas. Contudo, a energia do sistema com muitas deslocamentos é finita se $\sum_i \vec{b}_i = 0$. Essa condição é análoga à neutralidade de cargas no gás de Coulomb[28].

Sabemos da literatura[24] que o hamiltoniano que descreve as interações entre deslocamentos é

$$H_d = \frac{-\mathcal{K}}{8\pi} \sum_{\vec{r} \neq \vec{r}'} \left(\vec{b}(\vec{r}) \cdot \vec{b}(\vec{r}') \ln \left[\frac{|\vec{r} - \vec{r}'|}{a} \right] - \frac{\vec{b}(\vec{r}) \cdot (\vec{r} - \vec{r}') \vec{b}(\vec{r}') \cdot (\vec{r}') (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} \right) + E_{des} \sum_{\vec{r}} |\vec{b}(\vec{r})|^2, \quad (2.32)$$

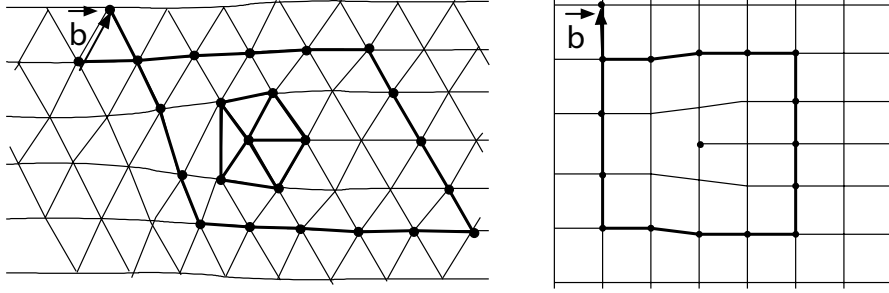


Figura 7 – Exemplo de deslocações e o vetor de Burgers correspondente na rede triangular (esquerda) e na rede quadrada (direita). Figura obtida de Kardar[5].

onde as constantes elásticas $\mathcal{K} = k_0 a_0^2$ e $k_0 = \frac{4\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda}$ tem relação com os coeficientes elásticos de Lamé (μ e λ) e a_0 é o espaçamento da rede. Por fim, E_{des} representa a energia de uma deslocação isolada.

No limite do contínuo, a equação 2.32 para o hamiltoniano assume a forma abaixo

$$H_d = \frac{-\mathcal{K}}{8\pi} \int \frac{d^2\vec{r}d^2\vec{r}'}{a^4} \left(\vec{b}(\vec{r}) \cdot \vec{b}(\vec{r}') \ln \left[\frac{|\vec{r} - \vec{r}'|}{a} \right] - \frac{\vec{b}(\vec{r}) \cdot (\vec{r} - \vec{r}') \vec{b}(\vec{r}') \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} \right) + E_{des} \int \frac{d^2\vec{r}}{a^2} |\vec{b}(\vec{r})|^2. \quad (2.33)$$

Dito isto, a representação do hamiltoniano de deslocações quando escrito no espaço de momentos é

$$H_d = \frac{1}{2} \int \frac{d^2\vec{q}}{(2\pi)^2} \sum_{i,j} \hat{b}_i(\vec{q}) \cdot \hat{b}_j(-\vec{q}) \left(\left(\frac{4\pi}{q^2} \delta_{ij} - 4\pi \frac{q_i q_j}{q^4} \right) \mathcal{K}_1 + 2E_{des1} \delta_{ij} \right), \quad (2.34)$$

com constantes $\mathcal{K}_1 = \frac{\mathcal{K}}{4\pi a^4}$ e $E_{des1} = \frac{E_{des}}{a^2}$.

Para calcularmos a energia de uma única deslocação (considerando que elas se manifestam em pares) iremos calcular primeiramente a energia de um par.

Como o vetor de Burgers descreve a quantidade necessária para fechar o caminho ao redor das deslocações, iremos escolher os vetores de Burgers antiparalelos para minimizar a energia do sistema na forma

$$\vec{b}(\vec{r}) = a_0^2 \vec{e}_1 \left(\delta \left(\vec{r} - \frac{\vec{r}_0}{2} \right) - \delta \left(\vec{r} + \frac{\vec{r}_0}{2} \right) \right), \quad (2.35)$$

onde \vec{r}_0 representa o vetor da mínima distância entre o par de deslocações. Logo, podemos obter a transformada de Fourier do vetor de Burgers

$$\vec{b}(\vec{q}) = a_0^2 \vec{e}_1 (-2i) \sin \left(\vec{q} \cdot \frac{\vec{r}_0}{2} \right). \quad (2.36)$$

Nos levando à energia da deslocação na forma

$$E_{des} = \frac{\mathcal{K}_1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} dq_x \int_{-\pi/r_0}^{\pi/r_0} dq_y \frac{4a^4}{(2\pi)^2} \sin^2 \left(\vec{q} \cdot \frac{\vec{r}_0}{2} \right) 4\pi \frac{q_y^2}{q^4}. \quad (2.37)$$

Calculando explicitamente as integrais, temos que

$$E_{des} = \frac{\mathcal{K}}{(2\pi)^2} \int d^2\vec{q} \frac{q_y^2}{q^4} \sin^2\left(\vec{q} \cdot \frac{\vec{r}_0}{2}\right) = \mathcal{K} \left(\frac{\gamma - C_i(\pi) + \ln \pi}{8\pi} \right). \quad (2.38)$$

onde $C_i(z) = \int_z^\infty dt \cos(t)/t$ é a função CosIntegral e γ é a constante de Euler.

Com essa informação, podemos calcular as equações do fluxo de renormalização para o derretimento da fase sólida.

Para a rigidez, a equação do fluxo de renormalização é

$$\frac{d\mathcal{K}}{dl} = -\mathcal{K}^2(l) \left[\frac{3}{2} \pi y^2(l) \exp(\mathcal{K}(l)/8\pi) I_0\left(\frac{\mathcal{K}(l)}{8\pi}\right) - \frac{3}{4} \pi y^2(l) \exp(\mathcal{K}(l)/8\pi) I_1\left(\frac{\mathcal{K}(l)}{8\pi}\right) \right], \quad (2.39)$$

e para a fugacidade:

$$\frac{dy}{dl} = \left(2 - \frac{\mathcal{K}(l)}{8\pi} \right) y(l) + 2\pi y^2(l) \exp(\mathcal{K}(l)/16\pi) I_0\left(\frac{\mathcal{K}(l)}{8\pi}\right) y(0). \quad (2.40)$$

As condições iniciais são expressas em funções das constantes elásticas e da energia da deslocação isolada na forma $\mathcal{K}(0) = \frac{1}{k_B T} \frac{4\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda} a_0^2$ e $y(0) = e^{-E_{des}/k_B T}$.

A solução numérica do par de equações acima nos permite detectar a transição hexática quando a rigidez do sistema muda de um valor finito para zero abruptamente no diagrama de fluxo de renormalização.

Aumentando a temperatura na fase cristalina, a teoria clássica da fusão mediada por defeitos topológicos prevê a existência da fase hexática. Essa fase, intermediária entre a fase sólida e a líquida, pode ser descrita por um hamiltoniano efetivo da forma abaixo

$$H_{ef} = \frac{K_a}{2} \int d^2\vec{r} (\vec{\nabla}\Theta)^2, \quad (2.41)$$

onde K_a é a constante de Frank efetiva. Da literatura, sabemos que o hamiltoniano efetivo de interação entre os defeitos na fase hexática (disclinações) é dado pela expressão

$$H_{dis} = \frac{K_a}{2} \frac{2\pi}{S^2} \int \frac{d^2\vec{r} d^2\vec{r}'}{a^4} \ln \left[\frac{|\vec{r} - \vec{r}'|}{a} \right] n(\vec{r}) n(\vec{r}'), \quad (2.42)$$

onde o fator de simetria $S = 6$ para a rede triangular.

Do hamiltoniano de interação acima, podemos perceber que é análogo ao hamiltoniano amplamente estudado na literatura do modelo XY [27], desta forma as equações do fluxo de renormalização para constante de Frank são conhecidas na forma abaixo:

$$\frac{d\mathcal{Q}}{dl} = -4\pi^3 \mathcal{Q}^2(l) y^2(l), \quad (2.43)$$

$$\frac{dy}{dl} = (2 - \pi \mathcal{Q}(l)) y(l), \quad (2.44)$$

onde a constante elástica inicial é $\mathcal{Q}(0) = K_a/k_B T$ e a fugacidade inicial $y(0) = e^{-E_{dis}/k_B T}$.

O valor numérico de K_a é estimado na literatura como sendo

$$K_a = 2E_{des} \left(\frac{\xi}{a} \right)^2, \quad (2.45)$$

onde a representa o *cutoff* de distâncias curtas da teoria. Na equação acima, ξ representa o comprimento de correlação posicional, obtido de resolver as equações 2.39 e 2.40 do fluxo de renormalização na fase sólida. Desta maneira, podemos estimar $\xi = ae^{l^*}$ onde l^* é o “tempo” para integrar a trajetória do fluxo de renormalização.

Agora concluímos nosso objetivo de calcular a energia de um único defeito topológico e relembremos as equações de fluxo de renormalização para a rigidez $\mathcal{K}(l)$ e fugacidade $y(l)$ em ambas as fases. Logo, como as condições iniciais $\mathcal{K}(0)$ e $y(0)$ dependem das constantes elásticas μ e λ , como também da energia da deslocação isolada E_c , iremos utilizar nossos resultados de campo médio à temperatura finita no decorrer deste trabalho para encontrar seus valores numéricos. Este procedimento nos permitirá construir o diagrama de fases $T \times \rho$ e identificar as regiões no diagrama que acontecem as transições de fase topológicas mediadas pelas disclinações e deslocações. Para chegarmos até lá, primeiro iremos nos dedicar a descrever o estado fundamental da fase cristalina com número de ocupação maior que um, para então estudar o cenário da fusão.

3 ESTADO FUNDAMENTAL

3.1 TEORIA GERAL

Muito se tem discutido na literatura atual sobre o cenário da fusão de cristais bidimensionais. Contudo, a discussão se restringe à cristais simples, isto é, com número de ocupação igual a uma partícula por sítio da rede cristalina. Apesar dos resultados de simulações preverem a existência de cristais de aglomerados em duas e três dimensões, até o momento, a descrição analítica do estado fundamental para estes cristais se mantêm um problema em aberto. Em virtude disso, neste capítulo iremos apresentar uma formulação exata por meio de uma teoria em temperatura zero, entender a fenomenologia da transição de fase entre os estados com número de ocupação distintos e compreender a coexistência entre as fases do sistema.

Começamos nossa formulação pela energia livre do sistema. No estado fundamental, a energia livre é identicamente igual a energia de interação entre partículas:

$$F = E = \frac{1}{2} \int d^2\vec{r} d^2\vec{r}' V(\vec{r} - \vec{r}') \rho(r) \rho(r') - NV(0), \quad (3.1)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é o padrão de densidades média e $NV(0)$ representa a energia da partícula no próprio referencial.

Tendo a expressão para a energia (equação 3.1), é natural se perguntar qual seria o padrão de densidade que minimizaria a energia livre do sistema. Por meio de simulações numéricas, sabemos que a configuração do padrão de densidades é triangular (Fig 3a). Isso nos permite modelar o sistema com um *ansatz* de que as partículas estão fixas em sítios na rede cristalina triangular. A diferença em relação ao cristal usual, é que o potencial *soft-core* permite a aglomeração das partículas, isto é, o número de ocupação por sítio pode ser à priori, maior que um. Para que seja possível a aglomeração das partículas, o potencial deve ser da classe Q^\pm , ou seja, deve ter transformada de Fourier negativa[16] como descritos na figura 8. Nossa formulação a seguir é geral e independe da classe específica de potenciais, podendo ser generalizada para outros sistemas modelados por potenciais capazes de formar aglomerados.

Dado o exposto, a energia total do sistema de partículas interagentes é a soma dos potenciais de interação entre os pares:

$$E = \sum_{i < j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|), \quad (3.2)$$

onde a soma acima é feita por todas as posições das partículas do sistema.

Como já esclarecemos no começo do capítulo, sabemos a partir de simulações numéricas que a rede periódica no equilíbrio é caracterizada pelos vetores em uma rede triangular definida matematicamente pelos vetores

$$\vec{r}_{nm} = a(n\vec{e}_1 + m\vec{e}_2), \quad (3.3)$$

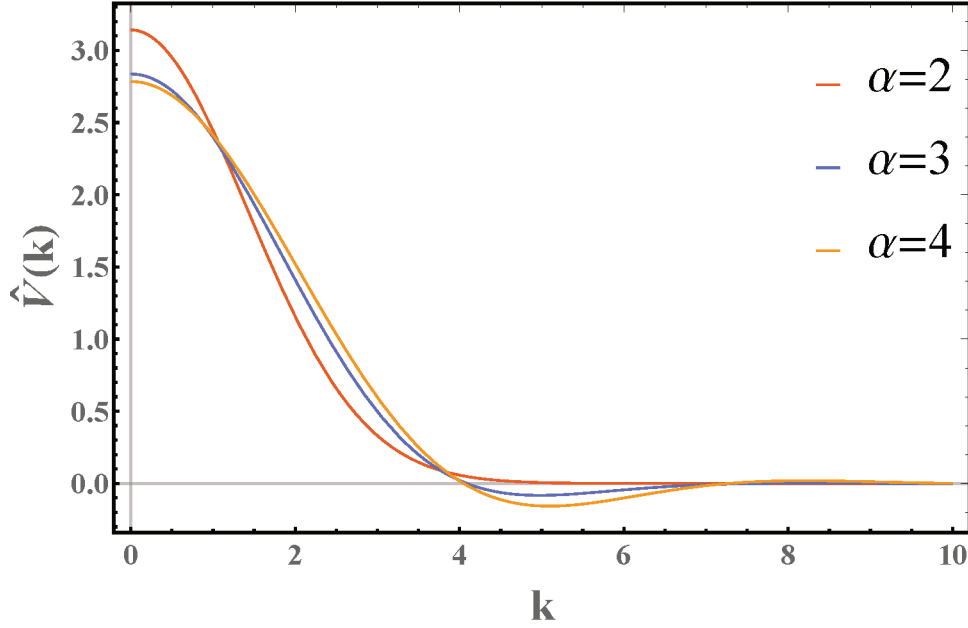


Figura 8 – Transformada de Fourier do potencial de interação de pares para o modelo GEM- α . Para valores de $\alpha > 2$, a transformada possui valores negativos para k e são da classe Q^\pm .

onde a base

$$\vec{e}_1 = (1, 0) \quad , \quad \vec{e}_2 = \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right), \quad (3.4)$$

é a geradora da rede triangular com espaçamento a e os índices n e m são números inteiros que definem as posições na rede.

A partir da equação 3.2, independentemente da família de potenciais de interação, podemos calcular a energia por partícula sem perda de generalidade. Para a rede cristalina triangular, vamos levar em conta que cada sítio esteja sendo ocupado por um aglomerado constituído de n partículas (note que agora a variável n representa o número de ocupação dos aglomerados). Desta maneira, definimos a energia de uma única partícula na origem interagindo com sua rede triangular como sendo

$$E_1 = \sum_{i \neq 0} n V(|\vec{r}_i|) + (n-1)V(0), \quad (3.5)$$

onde o índice i é somado sobre todas as partículas do sistema, excluindo a origem, e \vec{r}_i representa suas posições. O primeiro termo da equação acima representa a interação inter-aglomerados, e o segundo a interação intra-aglomerados. Finalmente, para calcularmos a energia total, basta multiplicar por todas as partículas do sistema e dividir por dois. Disto isso, a energia por partícula do cristal de aglomerados com número de ocupação n toma a forma final:

$$E_n = \frac{E_T}{N} = \frac{1}{2} \left[n \sum_{i \neq 0} V(|\vec{r}_i|) - V(0) \right]. \quad (3.6)$$

Desejamos reescrever esta expressão em termos da transformada de Fourier do potencial com o objetivo de identificar os ingredientes necessários para a transição de fase

entre cristais com número de ocupações diferentes. A soma pelos vetores do espaço real, no espaço recíproco é

$$\sum_i V(\vec{r}_i) = \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \hat{V}(\vec{k}) \sum_{n,m} \exp [i\vec{k} \cdot (n\vec{e}_1 + m\vec{e}_2)a], \quad (3.7)$$

onde a transformada de Fourier do potencial é definida da forma usual em 2D como sendo

$$\begin{aligned} \hat{V}(\vec{k}) &= \int d^2r e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) \\ \hat{V}(k) &= \int dr 2\pi r J_0(kr) V(r), \end{aligned} \quad (3.8)$$

onde $J_0(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \cos(r \cos \theta)$ é a função de Bessel de ordem zero.

Agora usamos a identidade:

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in \cdot x} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} 2\pi \delta(x - 2\pi n), \quad (3.9)$$

que nos permite escrever:

$$\sum_{n,m} \exp [i\vec{k} \cdot (n\vec{e}_1 + m\vec{e}_2)a] = (2\pi)^2 \sum_{n,m} \delta(\vec{k} \cdot \vec{e}_1 a - 2\pi n) \delta(\vec{k} \cdot \vec{e}_2 a - 2\pi m). \quad (3.10)$$

A partir disso, o termo de interação pode ser reescrito como

$$\begin{aligned} \sum_i V(\vec{r}_i) &= \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \hat{V}(\vec{k}) \sum_{n,m} (2\pi)^2 \delta(\vec{k} \cdot \vec{e}_1 a - 2\pi n) \delta(\vec{k} \cdot \vec{e}_2 a - 2\pi m) \\ &= \sum_{n,m} \frac{1}{a} \int dk_y \hat{V}\left(\frac{2\pi n}{a}, k_y\right) \delta\left(-\pi n + k_y \frac{\sqrt{3}}{2} a - 2\pi m\right) \\ &= \frac{2}{\sqrt{3}a^2} \sum_{n,m} \hat{V}\left(\frac{2\pi n}{a}, \frac{2\pi n}{\sqrt{3}a} + \frac{4\pi m}{\sqrt{3}a}\right), \end{aligned} \quad (3.11)$$

Agora, a transformada de Fourier do potencial de interação é avaliada no vetor de onda no espaço recíproco:

$$\vec{k} = \frac{2\pi n}{a} \hat{i} + \left(\frac{2\pi n}{\sqrt{3}a} + \frac{4\pi m}{\sqrt{3}a}\right) \hat{j} \quad (3.12)$$

ou reescrevendo-o para uma notação compacta:

$$\vec{k}_{nm} = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(n\hat{e}_{22} + m\hat{e}_{12}\right), \quad (3.13)$$

com vetores de base $\vec{e}_{22} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right)$, $\vec{e}_{12} = (0, 1)$.

Identicamente à energia no espaço real da equação 3.6, a energia por partícula no espaço recíproco é

$$E_n = \frac{E}{N} = \frac{1}{2} \left[\frac{2n}{\sqrt{3}a^2} \sum_{n,m} \hat{V}(k_{nm}) - V(0) \right]. \quad (3.14)$$

Como as partículas interagem via um potencial *soft-core* (da classe Q^\pm), é observado que o estado fundamental muda conforme a densidade média for aumentando de forma que o sistema apresente uma série de transições de primeira ordem entre os estados de aglomerados com diferentes números de ocupação.

A rede triangular de aglomerados de n partículas tem densidade média

$$\rho = \frac{n/2}{\frac{\sqrt{3}}{4}a_n^2} = \frac{2n}{\sqrt{3}a_n^2}, \quad (3.15)$$

isto significa que fixar uma densidade média e um número de ocupação dos aglomerados automaticamente define um parâmetro de rede

$$a_n = \sqrt{\frac{2n}{\sqrt{3}\rho}}. \quad (3.16)$$

Como esperamos as transições entre estados de aglomerados com diferentes números de ocupação, podemos inferir que a transição acontece na densidade média que satisfaz a intersecção das energias como representado na equação abaixo:

$$\begin{aligned} E(a(\rho, n), n) &= E(a(\rho, n+1), n+1) , \\ E_n &= E_{n+1}, \end{aligned} \quad (3.17)$$

onde E_n representa a energia por partícula do sistema com número de ocupação n .

Ou seja, igualando as energias como representadas na equação 3.14, temos que

$$\frac{1}{2} \left(\frac{2n}{\sqrt{3}a_n^2} \hat{v}(k_n) - V(0) \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{2(n+1)}{\sqrt{3}a_{n+1}^2} \hat{v}(k_{n+1}) - V(0) \right), \quad (3.18)$$

onde a função $\hat{v}(\vec{k})$ é definida como a soma das componentes de Fourier:

$$\hat{v}(k) = \sum_{i,j} \hat{V} \left(k |i\vec{e}_{22} + j\vec{e}_{12}| \right), \quad (3.19)$$

e o vetor de onda é:

$$k_n = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a_n}. \quad (3.20)$$

Assim, a igualdade 3.17 reduz-se à

$$\frac{n}{a_n^2} \hat{v}(k_n) = \frac{n+1}{a_{n+1}^2} \hat{v}(k_{n+1}), \quad (3.21)$$

mas $\frac{n}{a_n^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}\rho$ é a densidade média, nosso parâmetro de controle. Desta forma, a igualdade das energias dos aglomerados (eq. 3.17) com diferentes números de ocupação é

$$\hat{v}(k_n) = \hat{v}(k_{n+1}). \quad (3.22)$$

A equação 3.22 determina para quais valores de k_n o estado de aglomerados com n partículas ocupadas possui mesma energia que o estado de aglomerados com $n+1$ partículas, permitindo a transição entre os estados.

Ao mesmo tempo sabemos que os vetores de onda k_n e k_{n+1} estão relacionados com o espaçamento da rede pela expressão:

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = \frac{a_{n+1}}{a_n} = \sqrt{\frac{n+1}{n}}. \quad (3.23)$$

Isto significa que independente da densidade, a razão acima encontra-se sempre na mesma proporção. Note que as proporções vão para a unidade para números de ocupação grandes. A única forma em que aumentando o número de ocupação n a equação 3.22 se mantenha tendo soluções é que $\hat{v}(k)$ tenha um mínimo ou máximo de forma que os valores k_n e k_{n+1} na transição se acumulem ao redor do ponto estacionário.

Como $k_n > k_{n+1}$, se a função $\hat{v}(k)$ tiver um máximo local (Fig. 9a) sempre existirá um vetor de onda k_n com número de ocupação maior que minimizaria a energia, fazendo com que a transição não seja fisicamente possível, devido ao estado $n \rightarrow \infty$ ter sempre menor energia.

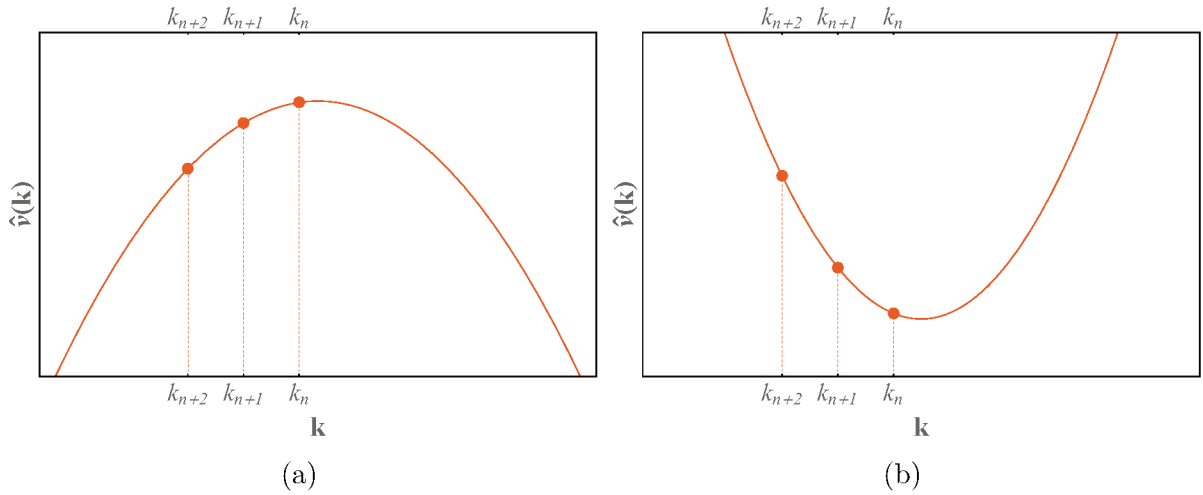


Figura 9 – (a) Caso em que a soma $\hat{v}(k)$ possui um máximo nas vizinhanças do ponto estacionário. (b) Caso em que a soma $\hat{v}(k)$ possui um mínimo nas vizinhanças do ponto estacionário. A transição entre níveis de ocupação dos aglomerados ocorre quando $\hat{v}(k_n) = \hat{v}(k_{n+1})$.

Se ao invés do cenário representado na Figura 9a, a soma das componentes da transformada de Fourier do potencial de interação possuir um mínimo local (Figura 9b), as transições entre os estados com número de ocupação distintos serão sempre ordenadas de n para $n+1$ e assim sucessivamente. Já que os vetores de onda com módulo k_n inversamente proporcionais ao espaçamento de rede a_n (equação 3.20) se deslocam para a direita do gráfico ao aumentarmos a densidade (diminuindo a_n), o vetor de onda k_{n+1} que representa o número de ocupação $n+1$ passará a ter menor energia em relação ao vetor de onda k_n , sendo assim o estado de equilíbrio.

Isto significa que para termos a série de transições descritas acima, é preciso que a função $\hat{v}(k)$ apresente um mínimo local em um valor não nulo do vetor de onda k_0 . Sendo assim, podemos estimar as densidades em que as configurações analisadas trocam a

sua posição relativa para valores de n suficientemente grandes. Neste caso, a proporção $\frac{k_n}{k_{n+1}} \rightarrow 1$, portanto os valores k_n e k_{n+1} serão próximos entre si e do mínimo da função $\hat{v}(k)$.

Desta forma, podemos aproximar o mínimo local da função $\hat{v}(k)$ por uma parábola e estabelecer o critério para a transição entre os estados de aglomerados

$$\begin{aligned} \hat{v}(k_{n+1}) &= \hat{v}(k_n), \\ \frac{1}{2}A(k_{n+1} - k_0)^2 &= \frac{1}{2}A(k_n - k_0)^2. \end{aligned} \quad (3.24)$$

onde $A = \hat{v}''(k_0)$ e k_0 representa o valor do mínimo da função $\hat{v}(k)$.

Logo, a equação 3.24 possui duas soluções:

$$k_{n+1} - k_0 = k_n - k_0, \quad (3.25)$$

$$k_{n+1} - k_0 = k_0 - k_n. \quad (3.26)$$

A primeira solução nos conduz a condição $k_{n+1} = k_n$ enquanto a segunda à $k_{n+1} + k_n = 2k_0$. Considerando que para todo número de ocupação n finito $k_{n+1} \neq k_n$ concluímos que a primeira equação não tem sentido físico.

Então a relação a seguir é imediata:

$$k_{n+1} = \sqrt{\frac{n}{n+1}} k_n, \quad (3.27)$$

em termos da solução da equação 3.26, temos que

$$\sqrt{\frac{n}{n+1}} k_n + k_n = 2k_0. \quad (3.28)$$

Relembrando que o vetor de onda k_n é relacionado com o espaçamento de rede a_n , logo, também com a densidade na forma:

$$k_n = \frac{4\pi}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\sqrt{3}\rho}{2n}} \quad (3.29)$$

mas ao mesmo tempo também satisfaz a equação 3.28:

$$k_n = \frac{2k_0}{1 + \sqrt{\frac{n}{n+1}}}, \quad (3.30)$$

onde deixamos evidente a dependência direta com o valor numérico de k_0 e o número de ocupação inteiro.

Sendo assim, a expressão para a densidade necessária para que a transição de número de ocupação n para $n + 1$ aconteça é:

$$\rho_n = \frac{\sqrt{3}k_0^2}{2\pi^2} \left(\frac{\sqrt{n+1}}{\sqrt{n+1} + \sqrt{n}} \right)^2 n. \quad (3.31)$$

No limite assintótico de número de ocupação $n \gg 1$, a densidade de transição é então:

$$\rho_n = \frac{\sqrt{3}k_0^2}{2\pi^2}n.$$

De maneira similar, podemos determinar o comportamento da energia para sistemas de aglomerados suficientemente grandes.

Da equação 3.14, nossa energia por partícula para o sistema composto de n partículas por aglomerado com a dependência explícita em termos do espaçamento de rede a_n é:

$$E = E_n = \frac{1}{2} \left(\frac{2n}{\sqrt{3}a_n^2} \hat{v} \left(\frac{4\pi}{\sqrt{3}a_n} \right) - V(0) \right), \quad (3.32)$$

e quando se é escrita em termos da densidade média, adota a forma:

$$E_n(\rho) = \frac{1}{2} \left(\rho \hat{v} \left(\frac{4\pi}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\sqrt{3}\rho}{2n}} \right) - V(0) \right). \quad (3.33)$$

Na vizinhança do mínimo local, podemos aproximar o potencial por uma parábola sem perda de generalidade.

$$\hat{v}(k) \simeq \hat{v}(k_0) + \frac{1}{2}A(k - k_0)^2. \quad (3.34)$$

Então obtemos a energia por partícula na aproximação parabólica:

$$E_n(\rho) = \frac{1}{2} \left(\rho \hat{v}(k_0) + \frac{\rho A}{2} \left(\frac{4\pi}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\sqrt{3}\rho}{2n}} - k_0 \right)^2 - V(0) \right), \quad (3.35)$$

onde k_0 é o vetor de onda do mínimo da função somada $\hat{v}(k_n)$.

Com isso, temos a descrição completa do estado fundamental de partículas moles em duas dimensões, independente da classe específica do potencial de interação. Agora podemos implementar o processo numérico para examinar com clareza o comportamento das energias, funções termodinâmicas e construir o diagrama de fases do nosso sistema.

3.1.1 Resultados numéricos

Nesta seção apresentaremos as técnicas e algoritmos que serão utilizados no decorrer deste trabalho, para construir os gráficos das famílias de energia, pressão e potencial químico como função da densidade, como também os diagramas de fases. Para ilustrar o método, vamos escolher a classe específica de potenciais de interação do tipo GEM-4, utilizado para modelar dendrímeros e sistemas coloidais de partículas[21]. Utilizando o software *Mathematica*, construímos as transformadas de Fourier $\hat{V}(k)$ do potencial de maneira numérica para precisão suficientemente grande, assim como a soma $\hat{v}(k)$, para então determinar as energias fixando o número de ocupação n e variando as densidade ρ .

Dito isto, para a formulação exata da energia por partícula da equação 3.14, construímos o gráfico da energia por partícula para diferentes números de ocupação

$n = 1, 2, 3, \dots$ inteiros, tendo assim uma família de curvas E_n que podem ser observadas na Figura 10. A transição de fase entre os estados com n diferentes ocorre quando as energias resolvem a identidade 3.17, e a mínima energia por partícula do sistema é a envoltória em negrito.

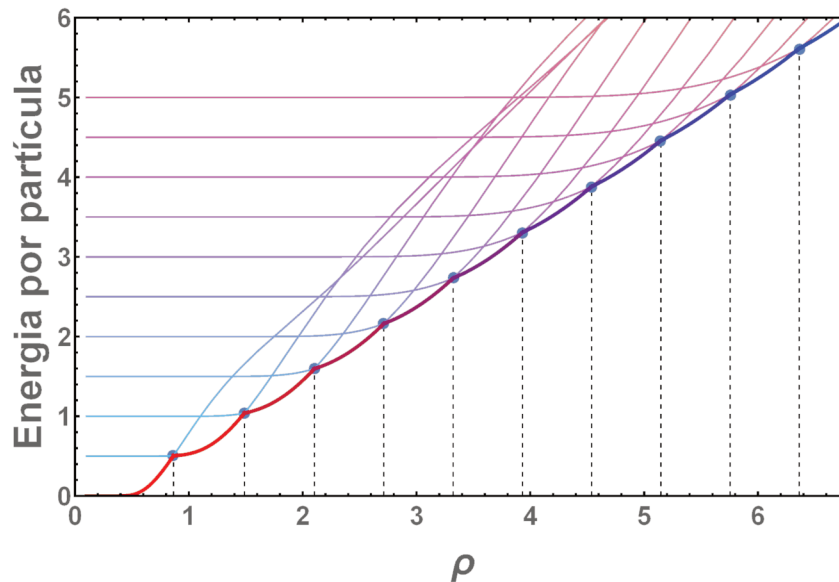


Figura 10 – Famílias de curvas das energias do estado fundamental para o Potencial GEM-4 com número de ocupação distintos. Neste caso, n até 10 partículas por sítio, cuja envoltória em negrito representa a mínima energia por partícula do sistema.

Com o gráfico da Figura 10, notamos que a energia por partícula possui pontos angulosos nas densidades de transição entre os aglomerados com números de ocupação n e $n + 1$. Isso implica que as primeiras derivadas da energia possuem valores numéricos diferentes à esquerda e à direita nas densidades de transição. Esse comportamento evidencia uma transição de primeira ordem. Com isso, podemos esperar que haja saltos de tamanho finitos nos valores numéricos das funções termodinâmicas que são representadas como primeiras derivadas da energia, como por exemplo a pressão e o potencial químico.

De maneira similar ao método da construção numérica da energia do sistema, construímos o gráfico para as famílias de curvas da pressão para número de ocupação inteiros distintos. Da equação 2.29, como estamos no estado fundamental, a pressão adota a forma:

$$P(\rho, T = 0) = P_n = \rho^2 \frac{\partial E(a(\rho, n))}{\partial \rho}, \quad (3.36)$$

Assim, construímos o gráfico na figura 11 para n distintos e observamos que de fato há saltos de tamanhos finitos nos valores da pressão quando há a variação no número de ocupação. Novamente, comprovando a natureza da transição de primeira ordem entre os estados de aglomerados de n e $n + 1$. Contudo, nossa descrição até o momento se torna insuficiente, já que o comportamento da pressão descrito acima é fisicamente impossível. Para corrigir esta descrição, na próxima seção implementaremos a coexistência entre os estados de aglomerados.

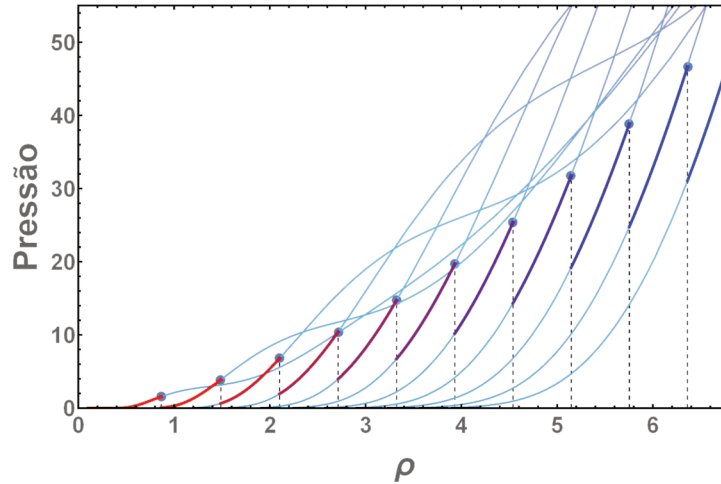


Figura 11 – Famílias de curvas da pressão para potencial GEM-4 para n distintos. Os saltos de valores finitos na pressão para as densidades de transição (linhas pontilhadas) indicam que a transição é de primeira ordem.

O mesmo comportamento não-físico é observado para o potencial químico, já que também é uma derivada de primeira ordem da energia do sistema. Da equação 2.26 o potencial químico para n distintos no estado fundamental é:

$$\mu(\rho, T = 0) = \mu_n = E(a(\rho, n)) + \rho \frac{\partial E(a(\rho, n))}{\partial \rho}; \quad (3.37)$$

Similarmente à pressão, construímos o gráfico do potencial químico ilustrando com o potencial GEM-4 na figura 12.

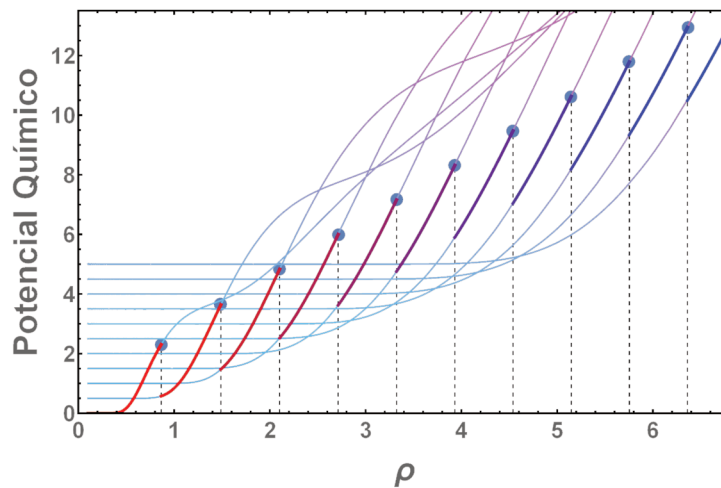


Figura 12 – Famílias de curvas do potencial químico para potencial GEM-4 para n distintos. Os saltos de valores finitos no potencial químico para as densidades de transição (linhas pontilhadas) indicam que a transição é de primeira ordem.

Como identificamos que de fato as transições entre cristais com números de ocupação distintos acontecem sucessivamente e é de primeira ordem, a descrição do estado fundamental até o momento está parcialmente incompleta. Nós mostramos que as funções termodinâmicas como pressão e potencial químico possuem saltos de tamanhos finitos

no momento da transição de fase, logo representam cenários não físicos. Contudo, para corrigir esse cenário, iremos aprimorar os resultados acima implementando a coexistência entre os estados de aglomerados. A coexistência entre as fases do sistema é característica de uma transição de primeira ordem, e os vínculos termodinâmicos foram lembrados no capítulo 2. Na seção seguinte, utilizando a Construção de Maxwell, iremos construir as funções pressão e potencial químico nas regiões de coexistência, assim como a energia.

3.2 COEXISTÊNCIA ENTRE AGLOMERADOS

Até o momento, na literatura atual sobre a descrição teórica dos cristais de aglomerados, assumiam-se que o número de ocupação fosse um parâmetro variacional escolhido pelo sistema para minimizar a energia livre[32]. Essa abordagem impossibilita a descrição de estados com números de ocupações diferentes, apesar de observarmos em simulações da literatura fases de cristais puras com $n = 1, 2, 3, \dots$ e coexistências entre elas. Como nossa abordagem não assume que o número de ocupação n é um parâmetro variacional a ser escolhido pelo sistema e minimizado junto ao funcional, conseguimos descrever de maneira exata e analítica, o estado de fases puras de cristais de aglomerados. Contudo, pela natureza da transição entre aglomerados ser de primeira ordem evidenciada pela análise detalhada das funções termodinâmicas descritas na seção anterior, podemos concluir que há regiões de coexistência entre os estados n e $n + 1$.

No capítulo 2, relembramos as condições matemáticas para que haja a coexistência entre as duas fases. Reescrevendo os vínculos termodinâmicos com outra notação a fim de evidenciar o número de ocupação das duas fases, temos que

$$P_n(\rho_{1n}) = P_{n+1}(\rho_{2n}), \quad (3.38)$$

$$\mu_n(\rho_{1n}) = \mu_{n+1}(\rho_{2n}). \quad (3.39)$$

Com o conjunto de equações para a pressão e potencial químico nas densidades do começo e fim da coexistência entre o estado com número de ocupação n e $n + 1$, denotadas pelas variáveis ρ_{1n} e ρ_{2n} respectivamente, podemos calcular as densidades de coexistência procurando a solução do sistema abaixo:

$$\begin{cases} \rho_{1,n}^2 E'_n(\rho_{1,n}) = \rho_{2,n}^2 E'_{n+1}(\rho_{2,n}) \\ E_n(\rho_{1,n}) + \rho_{1,n} E'_n(\rho_{1,n}) = E_{n+1}\rho_{2,n} + \rho_{2,n} E'_n(\rho_{2,n}). \end{cases} \quad (3.40)$$

Agora, podemos buscar soluções numéricas ou analíticas para o sistema acima. De maneira geral, para potenciais arbitrários, o sistema de equações 3.40 não possui solução algébrica. Contudo, podemos fazer uma expansão em ordem n tal que:

$$\rho_{1,n} = a_0 n + a_1 + \frac{a_2}{n} + \dots, \quad (3.41)$$

$$\rho_{2,n} = b_0 n + b_1 + \frac{b_2}{n} + \dots, \quad (3.42)$$

E resolvemos o sistema termo a termo. Para chegarmos até a ordem $O(1/n)$, temos que considerar termos até ordem cúbica na expansão da soma $\hat{v}(k) = \hat{v}(k_0) + \frac{A}{2}(k - k_0)^2 + \frac{B}{2}(k - k_0)^3 + \dots$ e encontramos os coeficientes da expansão:

$$\begin{aligned} a_0 = b_0 &= \frac{\sqrt{3}k_0^2}{8\pi^2}, \\ a_1 &= \frac{\sqrt{3}k_0^2 \hat{v}(k_0)}{2\pi^2(Ak_0^2 + 8\hat{v}(k_0))}, \\ b_1 &= \frac{\sqrt{3}k_0^2(Ak_0^2 + 4\hat{v}(k_0))}{8\pi^2(Ak_0^2 + 8\hat{v}(k_0))}, \\ a_2 = b_2 &= -\frac{k_0^2 \hat{v}(k_0)^2 (9A + Bk_0)(3Ak_0^2 + 8\hat{v}(k_0))}{2\sqrt{3}\pi^2 A(Ak_0^2 + 8\hat{v}(k_0))^3}. \end{aligned} \quad (3.43)$$

As expressões acima nos permite comparar os resultados analíticos aproximados por meio da expansão com os numéricos exatos. A precisão é suficiente já para números de ocupação próximos de dez. Na próxima seção, resolveremos numericamente o sistema de equações 3.40, computando as densidades do início e do fim da coexistência entre os estados de aglomerados com n distintos e finalmente corrigir a descrição para a energia e suas funções termodinâmicas utilizando a Construção de Maxwell.

3.2.1 Resultados numéricos

Utilizando a Construção de Maxwell elaborada anteriormente no capítulo 2, podemos determinar analiticamente a forma da função energia livre de coexistência que minimiza a energia livre total do sistema. Como estamos no estado fundamental, a equação 2.31 se torna:

$$\begin{aligned} F_{coex}(\rho, T = 0) &= E_{coex}(\rho) \\ &= E(\rho_{1,n}) + P_c \left(\frac{1}{\rho_{1,n}} - \frac{1}{\rho} \right), \end{aligned} \quad (3.44)$$

onde $\rho_{1,n}$ representa a densidade inicial de coexistência para um determinado número de ocupação e $P_c(n)$ a pressão de coexistência, que assume valores constantes durante a região para cada respectivo valor de n .

Buscando a solução do sistema de equações 3.40, podemos encontrar as densidades iniciais e finais de coexistência tanto como a pressão, de forma numérica exata ou analítica

com precisão suficientemente grande para aprimorar os gráficos das figuras 10,11 e 12 para exibir a fenomenologia de coexistência entre as fases de aglomerados com n e $n + 1$. Com a curva de energia livre de coexistência da equação 3.44, corrigimos os pontos angulosos da energia nas densidades de transição. Isso nos permite implementar a correção da coexistência para a pressão e o potencial químico. Sabemos que na região de coexistência, a pressão mantém seu valor constante em $P_c(n)$ (linhas verdes na figura 13) e agora já não possui mais saltos em seu valor numérico na transição de n para $n + 1$, tendo o comportamento crescente esperado.

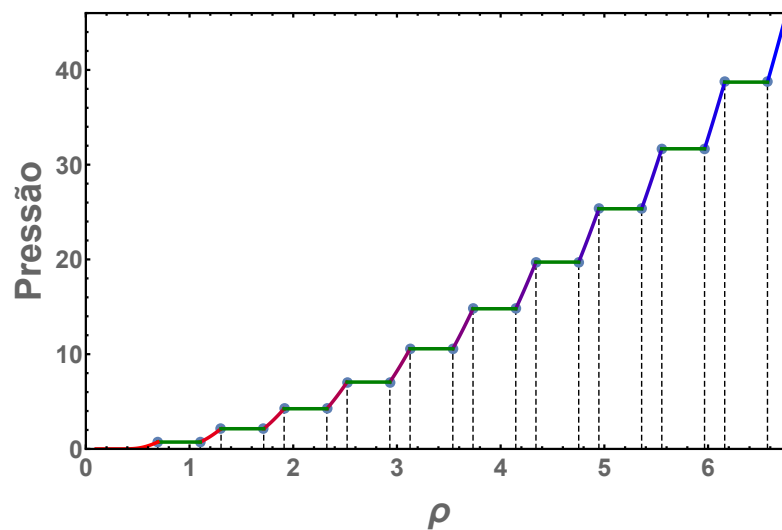


Figura 13 – Pressão com a coexistência entre aglomerados para o potencial GEM-4. Linhas verdes horizontais indicam a pressão de coexistência $P_c(n)$.

Já para o potencial químico, de maneira similar à pressão, também mantém seu valor constante em $\mu_c(n)$ (linhas verdes na figura 14) durante a região de coexistência.

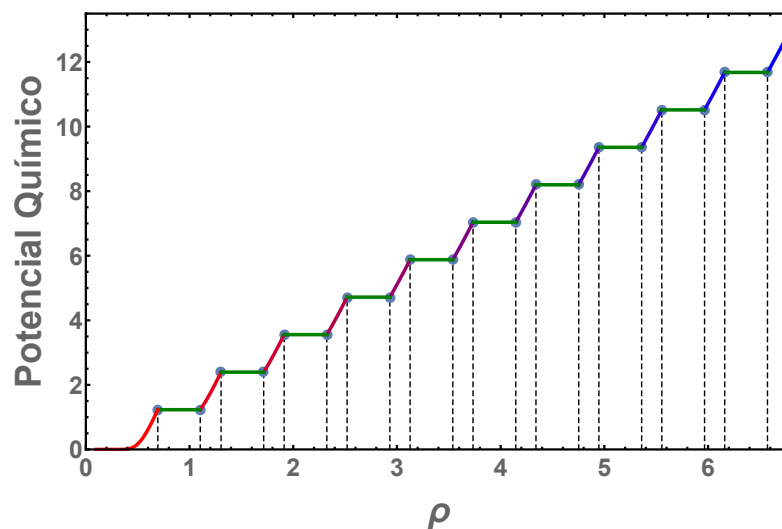


Figura 14 – Potencial químico com a coexistência entre aglomerados para o potencial GEM-4. Linhas verdes horizontais representam o valor constante do potencial químico em $\mu_c(n)$

Para a energia por partícula, ao construir numericamente o gráfico na figura 15, fica evidente que ao implementarmos o mecanismo da coexistência pela Construção de Maxwell, a energia de coexistência (curvas em verde na figura abaixo) minimiza ainda mais a energia do sistema em relação a energia das fases puras.

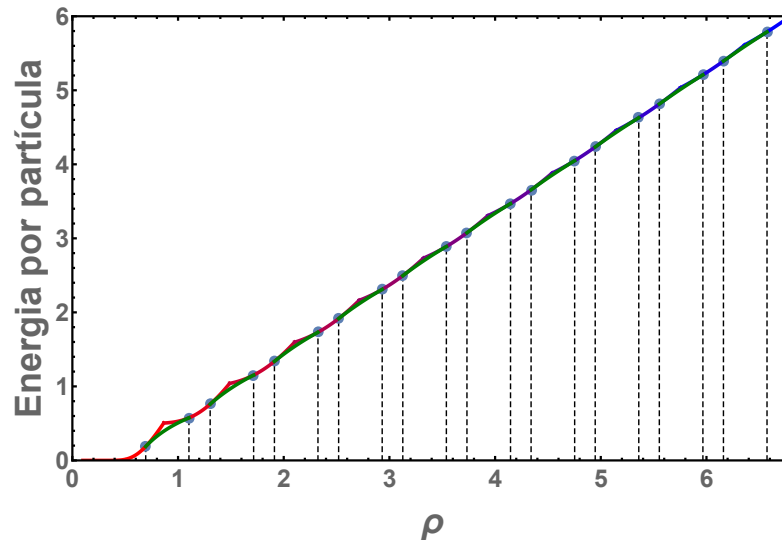


Figura 15 – Gráfico da energia por partícula do estado fundamental em função da densidade para o potencial de interação GEM-4, com a coexistência entre as fases de aglomerados implementada (linhas verdes), corrigindo as divergências das funções termodinâmicas e minimizando a energia.

De maneira mais clara, podemos verificar com um foco na região de interesse da energia, na figura 16, que a curva de energia de coexistência (equação 3.44, representada em verde) possui a concavidade necessária para corrigir os pontos angulosos da energia e por consequência, os saltos de valores numéricos nas funções termodinâmicas. Os pontos sólidos azuis representam as densidades iniciais e finais de coexistência

Por fim, nossa construção numérica dos diagramas de energia, pressão e potencial químico podem ser generalizadas para quaisquer valores de $\alpha > 2$ da família de potenciais da classe GEM- α , já que estes são formadores de aglomerados. Como diferentes sistemas físicos da matéria condensada mole podem ser modelados por diferentes índices do potencial de interação, é interessante construir o diagrama de fases $\alpha \times \rho$ com o objetivo de estudar como muda o estado fundamental conforme a variação do índice α do potencial de interação.

Na figura acima, as curvas sólidas de cor cinza representam a região de coexistência entre aglomerados de n e $n+1$. As regiões brancas representam as fases puras de aglomerados (n inteiros). Começando pela rede triangular unitária à esquerda, o número de ocupação cresce para a direita ao aumentar a densidade do sistema, até $n = 11$ partículas por sítio. As fronteiras representam o começo e o fim da coexistência entre as fases com número de ocupação distintos.

Para a análise do diagrama de fases acima, estudaremos como o valor numérico da

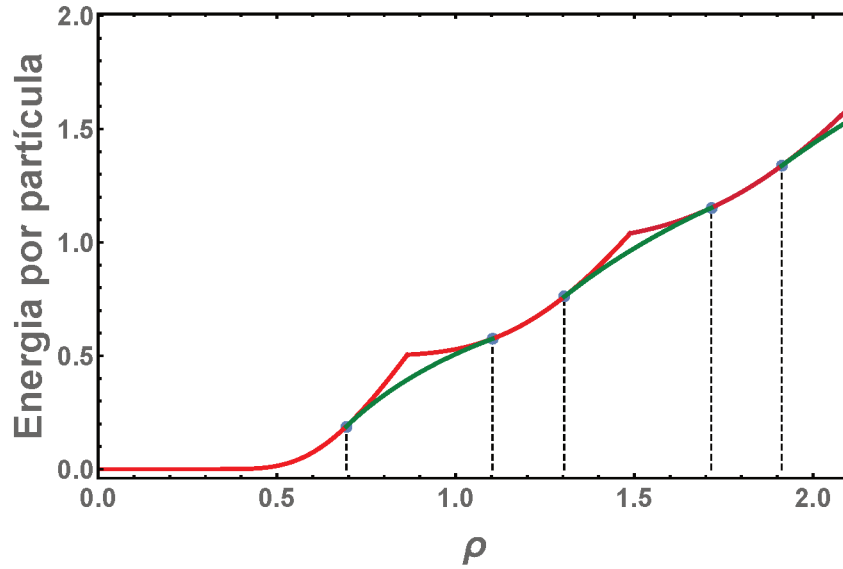


Figura 16 – Foco na região da energia por partícula com coexistência implementada via Construção de Maxwell para dar ênfase às concavidades. As curvas em verde representam as funções energia de coexistência e corrige a divergência das derivadas da energia.

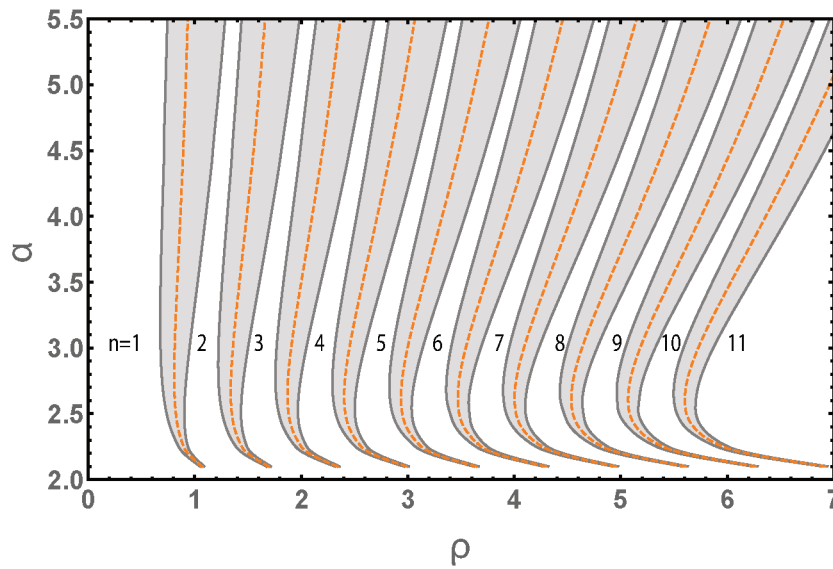


Figura 17 – Diagrama de fases do potencial GEM- α para diferentes valores do índice α em função da densidade. As regiões de cor sólida representam a coexistência entre os cristais com número de ocupação n e $n + 1$.

soma $\hat{v}(k_0)$ e do mínimo k_0 variam conforme a escolha do valor do índice α , ou seja, da classe específica de potencial. Podemos analisar o comportamento do gráfico na figura 17 com o auxílio dos coeficientes da expansão analítica a_0, b_0 que dependem do valor numérico de k_0 e dos coeficientes de primeira ordem a_1, b_1 na equação 3.43, que dependem do valor de $\hat{v}(k_0)$.

Com a figura 18, podemos perceber que o valor numérico de k_0 possui um mínimo em aproximadamente $\alpha \approx 2,6$, logo, esse comportamento explica a região côncava no diagrama de fase nos valores de $2 < \alpha < 3$. Já no limite do índice $\alpha \rightarrow \infty$, o potencial

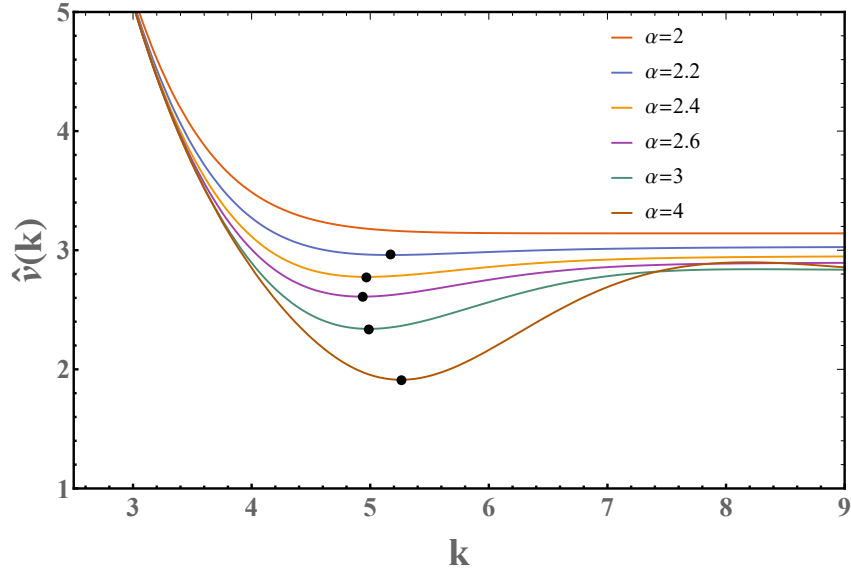


Figura 18 – Gráfico da função $\hat{v}(k)$ para diferentes valores do índice α . Os pontos sólidos pretos indicam o valor numérico do mínimo da função.

de interação se torna cada vez mais parecido com um potencial do tipo degrau em $r = 1$, fazendo com que o comportamento das diferentes quantidades associadas ao potencial, como k_0 e $\hat{v}(k_0)$, variem pouco a medida que α varie, tornando as fronteiras de coexistência retas paralelas ao eixo das ordenadas.

Para os valores do índice $\alpha \leq 2$, não existe a formação de aglomerados e o cristal se mantém sempre na rede cristalina unitária, independentemente da densidade. Esse resultado é esperado já que a classe específica do potencial não é do tipo Q^\pm . Por fim, podemos perceber no diagrama de fases que a distância relativa entre as densidades do começo e do fim da coexistência se torna cada vez menor quando o valor do índice $\alpha \rightarrow 2^+$. Em outras palavras, a diferença relativa entre as regiões é

$$\rho_{2,n} - \rho_{1,n} = b_1 - a_1 = \frac{\sqrt{3}k_0^4 A}{8\pi^2(Ak_0^2 + 8\hat{v}(k_0))} \quad (3.45)$$

e para valores $\alpha \gtrsim 2$, o valor k_0 do mínimo da função diverge, enquanto $\hat{v}(k_0)$ se mantém limitada. Contudo, a curvatura $A(\alpha)$ tende à zero mais rapidamente que a divergência do valor do mínimo da função, ou seja,

$$A(\alpha)k_0^4(\alpha) \rightarrow 0, \quad (3.46)$$

quando $\alpha \rightarrow 2^+$. Esse comportamento explica o afunilamento que ocorre no diagrama de fases para valores do índice α do potencial quando este se aproxima de dois.

4 CAMPO MÉDIO E TEMPERATURA

4.1 MODELO E TEORIA GERAL

Até o momento, obtivemos uma descrição completa do estado fundamental para o sistema de cristais de aglomerados com números de ocupação distintos. Dito isto, uma extensão natural do modelo para partículas interagentes é a adição de temperatura à nossa teoria. Em especial, pouco se tem discutido na literatura atual sobre o cenário da transição de fase do estado ordenado para o estado homogêneo em sistemas formadores de cristais de aglomerados, principalmente no aspecto teórico. Em 1968, Mermim[39] provou em seu teorema que sólidos bidimensionais à temperatura zero não possuem defeitos topológicos, já que o ingrediente para a formação de disclinações e deslocções é a flutuação térmica. Portanto, ao incluirmos temperatura, estes efeitos tornam-se relevantes para o estudo da fusão da fase sólida (esmética) para a fase líquida. Como discutido anteriormente, a teoria KTHNY sugere que a fusão em sólidos de duas dimensões acontece em duas etapas, à temperaturas diferentes, devido a dissociação de pares de deslocções e disclinações presentes no sistema. As deslocções são tipos de defeitos topológicos que destroem a ordem posicional de longo alcance que representa o cristal bidimensional, transformando-o na fase intermediária hexática, que possui ordem posicional de curto alcance. Com o aumento da energia térmica, a ordem orientacional de longo alcance na fase hexática é quebrada pelas disclinações e então transforma-se no líquido isotrópico com ordem orientacional e posicional de curto alcance.

Apesar desta teoria ser bastante aceita, ainda há outras que a confrontam[40–42], sugerindo transições de fase de primeira ordem para as transições intermediárias sólido-hexática e hexática-líquido. Contudo, a fusão dos cristais bidimensionais ainda é um problema em aberto e bastante discutido. Em 2011, Bernard e Krauth[43], assim como Kapner e Krauth em 2015[31] mostraram que algumas classes de potenciais como $U(r) = (\sigma/r)^n$ para partículas moles em 2D não apresentam a fusão no cenário KTHNY para $n > 6$, e sim, passam por uma transição sólido-hexática contínua e de primeira ordem para a transição hexática-líquida. Já para os potenciais do tipo $U(r) = U_0/(1 + r^6)$, Wang *et al.*[42] mostraram por meio de simulações de Monte Carlo que a transição da fase líquida para a fase de cristais de aglomerados acontece em um único processo e é de primeira ordem.

Em particular, estamos interessados em discutir a natureza da transição de fase e comparar os mecanismos responsáveis pela fusão para os potenciais da classe *Generalized Exponential Model- α* , já que até o momento, os resultados teóricos da literatura se concentraram apenas em cristais simples[30]. Sabemos que para $\alpha > 2$, pela interação entre partículas ser finita à curtas distâncias e a transformada de Fourier ter domínios negativos, há a formação de cristais de aglomerados, com número de ocupação maior que um.

Para descrever a natureza da transição, iremos apresentar uma formulação de campo médio para abordar a transição dos estados cristalinos de aglomerados para o estado líquido homogêneo. Logo depois, usaremos os resultados da literatura, como as equações do grupo de renormalização, para identificar o momento da transição topológica e comparar com o mecanismo de fusão na abordagem de campo médio. Por fim, iremos corroborar nossos resultados com as simulações numéricas presentes na literatura atual.

Retomando o desenvolvimento do Funcional da Densidade no capítulo 2, iremos descrever a forma do Funcional da Densidade na fase ordenada (cristal triangular com n aglomerados) e na fase homogênea (líquida isotrópica) com o propósito de construir o diagrama de fases. Para isso, iremos minimizar os funcionais mencionados para encontrar as funções energias livres termodinâmicas. Comparando cada energia livre, construiremos as fronteiras entre as fases correspondentes, para cada par de valores de temperatura e densidade. Nossa abordagem a seguir é geral e independente da classe específica de potenciais. O único vínculo presente é que o potencial deve ser da classe Q^\pm para permitir a formação de aglomerados de partículas.

O Funcional da Densidade obtido no capítulo 2 escrito com dependência da densidade em sua forma geral é:

$$G[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int d^2r d^2r' V(\vec{r} - \vec{r}') \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') - NV(0) - \mu \int d^2r \rho(\vec{r}) + \frac{1}{\beta} \int d^2r \rho(\vec{r}) \{ \ln(\rho(\vec{r}) \Lambda^2) - 1 \}, \quad (4.1)$$

onde o termo $-NV(0)$ aparece mais uma vez para tomar conta de excluir a própria interação das partículas. Dito isto, iremos omitir esse fator na discussão que segue, já que contribui apenas como uma constante que muda a escala de energia.

De maneira similar à teoria do estado fundamental, usaremos um perfil de densidade local $\rho(\vec{r})$ com simetria triangular, mas podemos inferir que a temperatura causará flutuações no sistema. Estas flutuações térmicas serão responsáveis por desvios em torno das posições de equilíbrio das partículas da rede. Para temperaturas suficientemente baixas esperamos que os desvios sejam pequenos, já que a flutuação térmica será fraca o suficiente. Dessa maneira, o padrão de densidade local do sistema deve se assemelhar ao de temperatura zero nesse regime de temperatura finita. A seguir, descreveremos esse *ansatz* de maneira matemática, refletindo sobre a forma do perfil da densidade. A posição das partículas na rede cristalina triangular é definida pelos vetores:

$$\vec{R}_i = a(n\vec{e}_1 + m\vec{e}_2), \quad (4.2)$$

onde a representa o espaçamento característico da rede e os vetores de base \vec{e}_1 e \vec{e}_2 geram a rede triangular como na formulação do estado fundamental do capítulo 3 (equação 3.4). O *ansatz* consiste em distribuições de densidades locais $f(\vec{r})$ em torno das posições de equilíbrio \vec{R}_i na forma de distribuições gaussianas com variação σ representadas

matematicamente como:

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-r^2/2\sigma^2}, \quad (4.3)$$

definindo o perfil de densidade local do aglomerado com número de ocupação n como

$$\rho(\vec{r}) = n \sum_i f(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad (4.4)$$

onde índice i -ésimo conta todas as partículas.

Assim como anteriormente, ao fixarmos uma densidade média ρ à priori, o parâmetro de rede a_n é escolhido como

$$a_n = \sqrt{\frac{2n}{\sqrt{3}\rho}}, \quad (4.5)$$

onde a densidade média é o número de partículas por área na célula unitária triangular.

A transformada de Fourier do perfil de densidade local é

$$\hat{\rho}(\vec{k}) = n \sum_{n,m} \hat{f}_1(\vec{k})(2\pi)^2 \delta(\vec{k} \cdot \vec{e}_1 a - 2\pi n) \delta(\vec{k} \cdot \vec{e}_2 a - 2\pi m), \quad (4.6)$$

sendo $\hat{f}_1(\vec{k}) = e^{-\frac{k^2\sigma^2}{2}}$ a transformada de Fourier da distribuição local de densidades de partícula única. Assim como em nosso estudo do estado fundamental, estamos interessados em escrever a energia em termos da transformada de Fourier do potencial. Usando os resultados acima, fica evidente que

$$\frac{E}{A} = \frac{1}{2}\rho \left(\frac{2n}{\sqrt{3}a^2} \sum_{n,m} \hat{V}(|\vec{k}_{nm}|) f_1^2(\vec{k}_{nm}) - V(0) \right), \quad (4.7)$$

onde os vetores de onda \vec{k}_{nm} são os mesmos representados na equação 3.13 do capítulo anterior. Agora, para encontrar a forma final do Funcional da Densidade na rede triangular, nos resta calcular a contribuição entrópica presente no funcional da energia livre na forma

$$-T\Delta S = \frac{1}{\beta} \int d^2r \rho(\vec{r}) (\ln(\rho(\vec{r})\lambda^2) - 1). \quad (4.8)$$

O domínio de integração acima corresponde a toda a rede cristalina, mas podemos usar as simetrias do sistema para simplificar o cálculo. O valor numérico da integral por todo o espaço pode ser calculada dividindo-a em integrais sobre a célula primitiva triangular, e multiplicar pelo número de células totais da rede:

$$-T\Delta S = N_{\Delta} \int_{\Delta} d^2r \frac{1}{\beta} \rho(\vec{r}) (\ln(\rho(\vec{r})\lambda^2) - 1). \quad (4.9)$$

Simplificando e dividindo pela área temos

$$\frac{-T\Delta S}{A} = \frac{1}{\frac{\sqrt{3}}{4}a_n^2} \int_{\Delta} d^2r \frac{1}{\beta} \rho(\vec{r}) (\ln(\rho(\vec{r})\lambda^2) - 1). \quad (4.10)$$

Com o intuito de encontrar soluções numéricas e construir os diagramas de fases, iremos adimensionalizar as variáveis do nosso sistema, reescalando as distâncias \vec{r} e \vec{R}_i e a variação

σ em unidades do comprimento característico da rede. O padrão de densidade local de distribuições gaussianas para os aglomerados em sua expressão adimensional é

$$\rho(\vec{r}) = \frac{n}{a_n^2} \sum_i \frac{1}{2\pi\tilde{\sigma}^2} \exp \left[-\frac{(\vec{r} - \vec{R}_i)^2}{2\tilde{\sigma}^2} \right]. \quad (4.11)$$

Dessa forma, usamos os resultado acima para escrever a contribuição entrópica em variáveis adimensionais como

$$\frac{-T\Delta S}{A} = \frac{2\rho}{\beta} \int_{\Delta_1} d^2\vec{r} \rho_1(\vec{r}) \ln(\rho_1(\vec{r})) + \frac{\rho}{\beta} \left[\ln \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \rho \lambda^2 \right) - 1 \right], \quad (4.12)$$

onde $\rho_1(\vec{r}) = \frac{a_n^2}{n} \rho(\vec{r})$ é a densidade local adimensional para uma partícula e ρ é a densidade média. Note que por usarmos as simetrias para calcular o valor numérico da integral e reescalamos as distâncias do sistema, agora a região de integração é sobre o triângulo Δ_1 com parâmetro de rede unitário.

Finalmente, ao substituírmos a expressão do termo entrópico encontrado acima, o Funcional da Densidade resulta em

$$G = \frac{\rho}{2} \left(\rho \sum_{n,m} \hat{V}(|\vec{k}_{nm}|) f_1^2(\vec{k}_{nm}) - V(0) \right) - \mu\rho + \frac{2}{\beta} \rho \int_{\Delta_1} d^2\vec{r} \rho_1(\vec{r}) \ln(\rho_1(\vec{r})) + \frac{\rho}{\beta} \left[\ln \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \rho \lambda^2 \right) - 1 \right], \quad (4.13)$$

com vetor de onda $k_{nm} = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} (n\vec{e}_{22} + m\vec{e}_{12})$, densidade média ρ e espaçamento de rede a_n .

O Funcional da Densidade para o estado cristalino agora depende dos parâmetros livres densidade média ρ e desvio da posição de equilíbrio adimensional $\tilde{\sigma}$ por meio da distribuição gaussiana. Dito isso, deixamos evidente a dependência do potencial com o número de ocupação n e espaçamento de rede na forma

$$G_n(\rho, \tilde{\sigma}) = \frac{\rho}{2} \left(\rho \sum_{n,m} \hat{V}(|\vec{k}_{nm}|) f_1^2(\vec{k}_{nm}) - V(0) \right) - \mu\rho + \frac{2\rho}{\beta} S_1 \left(\frac{\sigma}{a_n(\rho)} \right) + \frac{\rho}{\beta} \left\{ \ln \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \rho \lambda^2 \right) - 1 \right\}, \quad (4.14)$$

e renomeamos a função $S_1(\tilde{\sigma}) = \int_{\Delta_1} d^2\vec{r} \rho_1(\vec{r}) \ln(\rho_1(\vec{r}))$.

Em resumo, concluímos a construção do Funcional da Densidade para o estado cristalino em variáveis adimensionais, agora a seguir iremos construir o Funcional da Densidade para a fase homogênea. Com o propósito de construir os diagramas de fases, iremos minimizar os funcionais de cada fase (fase cristalina correspondendo a fase ordenada e a fase líquida correspondendo a homogênea), em função dos parâmetros ρ e $\tilde{\sigma}$, para obter o Grande Potencial termodinâmico das respectivas fases do sistema e aplicar os métodos numéricos.

A fase fluída é caracterizada pela ordem orientacional e posicional de curto alcance, com correlações decaindo exponencialmente. O perfil de densidade nesta fase é homogêneo, com simetrias contínuas de translação e rotação. Logo, para obtermos o Funcional da Densidade para a fase líquida, podemos inferir que o desvio das posições de equilíbrio tende a infinito ($\sigma \rightarrow \infty$) na expressão geral 4.14. No limite assintótico em que a largura da gaussiana toma valores suficientemente grandes, a variável $\rho_1 = \frac{2}{\sqrt{3}}$ e substituímos estes resultados na equação 4.1 para obter o Funcional da Densidade para o estado fluído isotrópico (homogêneo):

$$G_{homo} = \frac{\rho}{2}(\rho\hat{V}(0) - V(0)) - \mu\rho + \frac{\rho}{\beta} \ln \frac{2}{\sqrt{3}} + \frac{\rho}{\beta} \left\{ \ln \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \rho \lambda^2 \right) - 1 \right\}. \quad (4.15)$$

Sabemos que no *ensemble* Grande Canônico podemos encontrar a configuração de equilíbrio minimizando o Grande Potencial Termodinâmico, o que conduz as seguintes condições:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial \rho} &= 0, \\ \frac{\partial G}{\partial \tilde{\sigma}} &= 0. \end{aligned} \quad (4.16)$$

A primeira condição conduz ao vínculo

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left(F(\rho, \tilde{\sigma}) \right) - \mu = 0, \quad (4.17)$$

Ou seja, podemos descrever o sistema no formalismo do *ensemble* Canônico, sem perda de generalidade, usando a Energia Livre F , tendo a densidade o parâmetro de controle externo e o potencial químico a ser escolhido pelo sistema.

A segunda condição nos permite encontrar a largura do padrão de densidade gaussiana de equilíbrio:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tilde{\sigma}} \left[\frac{\rho}{2} \left(\rho \sum_{n,m} \hat{V}(|\vec{k}_{nm}|) f_1^2(\vec{k}_{nm}) - V(0) \right) - \mu\rho \right. \\ \left. + \frac{2\rho}{\beta} S_1 \left(\frac{\sigma}{a_n(\rho)} \right) + \frac{\rho}{\beta} \left\{ \ln \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \rho \lambda^2 \right) - 1 \right\} \right] = 0. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Essas relações nos permitem eliminar um parâmetro variacional do sistema e minimizar o potencial termodinâmico somente em relação à $\tilde{\sigma}$. Ao minimizar o Funcional da Densidade na equação 4.18 com a densidade fixa à priori, encontramos as energias livres termodinâmicas do sistema.

Podemos aproximar a forma do funcional na equação 4.14 para obter propriedades analíticas na fronteira da transição. Os primeiros modos de Fourier contribuem de maneira mais relevante para a energia do sistema, já que o perfil de densidades \hat{f}_1 decai exponencialmente. Com isso, podemos truncar a soma no primeiro termo do funcional aproximando-o pelos seis modos fundamentais do vetor de onda que caracterizam o padrão

hexagonal. Logo, buscamos o valor de equilíbrio em $\tilde{\sigma}$ para a expressão na aproximação mencionada acima na forma:

$$\frac{\partial}{\partial \sigma} \left[\frac{\rho^2}{2} \left(\hat{V}(0) + 6\rho \hat{V} \left(\frac{4\pi}{\sqrt{3}a_n} \right) \exp \left[- \left(\frac{4\pi}{\sqrt{3}} \tilde{\sigma} \right)^2 \right] - V(0) \right) + \frac{2\rho}{\beta} S_1(\tilde{\sigma}) \right] = 0, \quad (4.19)$$

onde o primeiro é encarregado de contar a modulação de Fourier com módulo zero, e o segundo os seis primeiros vizinhos com módulo a_n . Da equação 4.19 acima, obtemos a expressão

$$6\rho \hat{V} \left(\frac{4\pi}{\sqrt{3}a_n} \right) \beta \left(\frac{4\pi}{\sqrt{3}} \right)^2 \exp \left[- \left(\frac{4\pi}{\sqrt{3}} \tilde{\sigma} \right)^2 \right] \sigma - 2S_1'(\tilde{\sigma}) = 0. \quad (4.20)$$

Esperamos que no momento da transição de fase sólido-líquido, a diferença das energias livres entre a fase homogênea e modulada seja zero. Na aproximação dos primeiros modos fundamentais temos que essa diferença é

$$\frac{\rho^2}{2} \left(\hat{V}(0) + 6\rho \hat{V} \left(\frac{4\pi}{\sqrt{3}a_n} \right) \exp \left[- \left(\frac{4\pi}{\sqrt{3}} \tilde{\sigma} \right)^2 \right] - V(0) \right) + \frac{2\rho}{\beta} (S_1(\tilde{\sigma}) - S_1(\infty)) = 0. \quad (4.21)$$

Temos agora um sistema de duas equações (equações 4.20 e 4.21) e sua solução nos fornece a equação:

$$2\tilde{\sigma} \left(\frac{4\pi}{\sqrt{3}} \right)^2 (S_1(\tilde{\sigma}) - S_1(\infty)) = -S_1'(\tilde{\sigma}). \quad (4.22)$$

Ao buscar a solução da equação 4.22 vemos que na fronteira da transição sólido-líquido, o parâmetro variacional $\tilde{\sigma}$ assume um valor universal, que independe da densidade, temperatura e potencial de interação. Analogamente, podemos relacionar o valor dessa constante, que aqui chamamos de σ_{uni} , com o critério de Lindemann[44]. Neste critério, a fusão ocorre quando o deslocamento quadrático médio $\langle u^2 \rangle$ das partículas em relação a posição de equilíbrio da rede, assume uma fração do espaçamento de rede, geralmente próximo de 10%. Ao resolvermos numericamente a equação 4.22, encontramos o valor $\sigma_{uni} = 0.137024$. Como σ representa a largura da gaussiana, interpretado como o desvio da posição de equilíbrio em unidades do espaçamento de rede, nosso resultado está em concordância com o obtido por Lindemann.

Usando o valor de σ_{uni} na identidade $F_{homo} = F_n$ para encontrar a intersecção das energias livres, conseguimos encontrar a relação para a temperatura assintótica de fusão na aproximação de campo médio, dada por

$$T_c = \frac{1}{bk_B} \rho \left| \hat{V} \left(\frac{4\pi}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\sqrt{3}\rho}{2n}} \right) \right|, \quad (4.23)$$

em que a constante $b = 0.891737$ depende de σ_{uni} . Note que a temperatura de fusão depende linearmente com a densidade. Agora concluímos nossa análise analítica de campo médio para temperatura finita. Com isso, podemos construir numericamente os diagramas de fases e estudar o cenário da fusão para o sistema de cristais de partículas superpostas.

4.1.1 Resultados numéricos

Assim como anteriormente, escolhemos o potencial de interação GEM-4 com objetivo de ilustrar o comportamento da fusão e construir os diagramas de fases. Nossa escolha é justificada para corroborar com os resultados obtidos por simulações numéricas presentes na literatura[6]. Com o software *Mathematica*, calculamos de maneira numérica as integrais da contribuição entrópica da equação 4.9 e computamos os funcionais da densidade. Para a construção numérica, usamos as variáveis adimensionais apropriadas e dividimos os funcionais da energia livre termodinâmicos pelo número de partículas totais. Então, construímos os diagramas de fases comparando as energias livres de cada fase do sistema à temperatura fixa. Ao buscarmos a solução da igualdade $F_{homog} = F_n$ das equações 4.14 e 4.15, conseguimos construir a fronteira entre a fase homogênea e condensada com número de ocupação n respectivamente. Portanto, para a fronteira entre as fases entre cristais com número de ocupação distintos, igualamos as energias livres $F_n = F_{n+1}$. Construímos o diagrama de fases na figura 19.

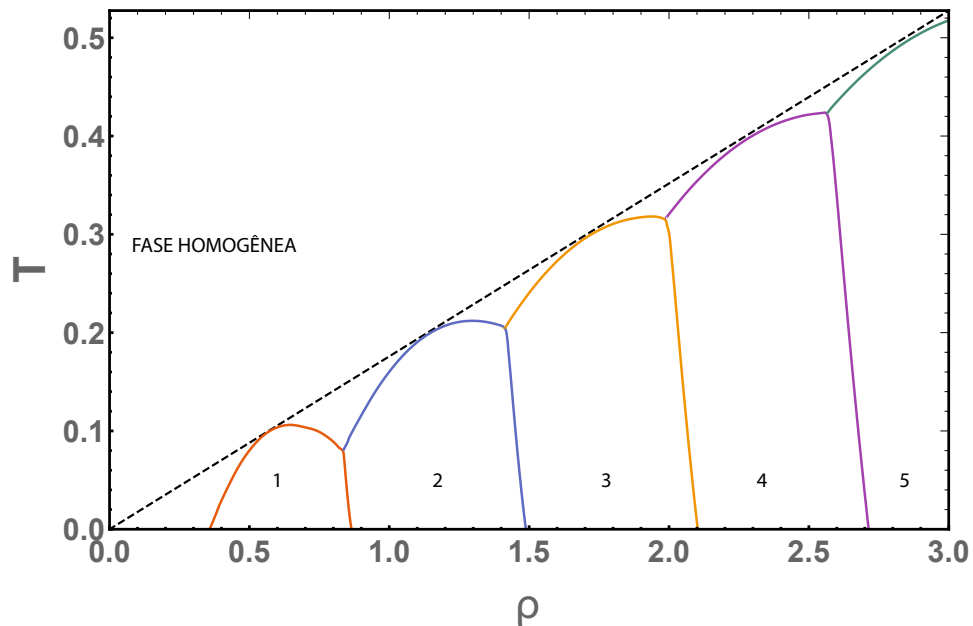


Figura 19 – Diagrama de fases numérico $T \times \rho$ para o potencial GEM-4 com fases puras de aglomerados.

No gráfico, a linha tracejada representa a fronteira de fusão analítica aproximada para temperatura de fusão na análise de campo médio (equação 4.23). As curvas coloridas representam as fronteiras entre os estados de cristais de aglomerados com número de ocupação n e fase homogênea. Nosso resultado nos mostra que a curva de fusão não é monotonicamente crescente como a encontrada por Prestipino *et al.*[6] em seu trabalho para o sistema bidimensional de partículas moles. A curva preta tracejada no diagrama de fases acima representa o comportamento assintótico e coincide com os resultados apresentados pela literatura quando assume-se n variacional. No diagrama, as fronteiras em forma de domos para diferentes números de ocupação e é proveniente de tomar n como inteiro nas

fases puras de cristais de partículas superpostas. Podemos contrastar nossos resultados numéricos exatos com os resultados da aproximação dos primeiros modos fundamentais. No gráfico da figura 20, as linhas sólidas representam as curvas de temperatura na aproximação mencionada acima. Os pontos sólidos são os resultados numéricos exatos. A aproximação é suficientemente precisa até para números de ocupação grandes.

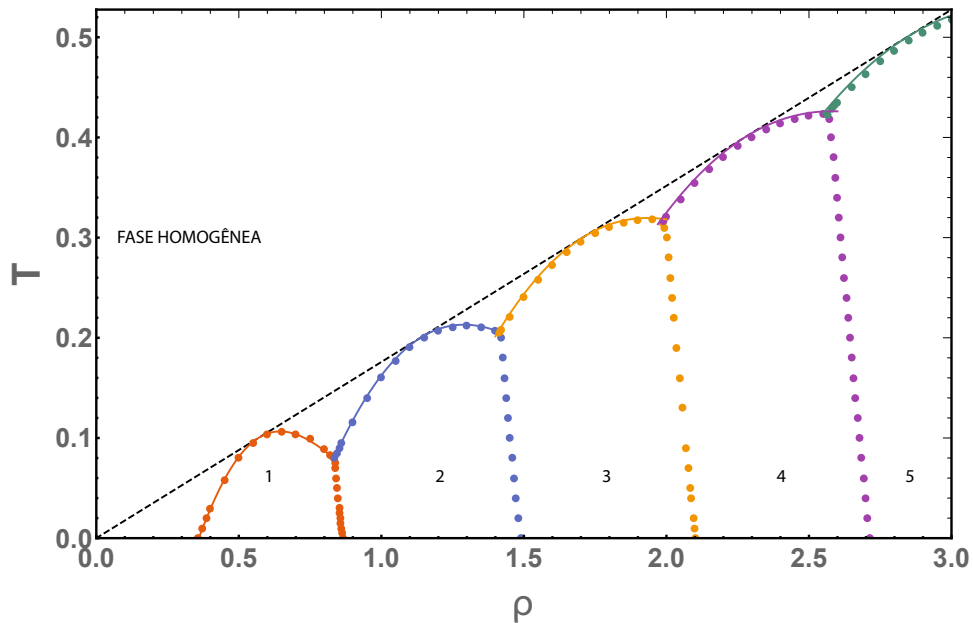


Figura 20 – Diagrama de fases $T \times \rho$ para o potencial GEM-4 comparando os resultados analíticos (linhas sólidas) com os numéricos (pontos sólidos). As diferentes cores representam as fronteiras entre os estados de cristais de aglomerados com número de ocupação n e a fase homogênea.

Até o momento, concluímos nossa análise da fase pura de aglomerados. Na próxima seção iremos implementar a coexistência entre a fase homogênea e ordenada.

4.2 COEXISTÊNCIAS

Assim como para o estado fundamental, esperamos que haja coexistência entre as fases do sistema. Usaremos a Construção de Maxwell para construir a função energia livre de coexistência e determinar as densidades iniciais e finais nesta região. Com a adição de temperatura finita à teoria, além da coexistência entre estados de aglomerados com número de ocupação diferentes, teremos também a coexistência entre a fase homogênea (estado líquido) e a fase ordenada (cristais de aglomerados).

4.2.1 Resultados numéricos

A seguir apresentamos o diagrama de fases incluindo as regiões de coexistência na análise de campo médio apresentada acima. Construimos a energia livre de coexistência por meio da Construção de Maxwell, minimizando ainda mais a energia livre do sistema,

em relação à energia das fases puras. Os vínculos termodinâmicos são impostos, igualando os potenciais químicos e pressão em ambos os lados das fases e buscamos pelo intercepto das energias livres correspondentes, à temperatura constante. Assim, para cada ponto no diagrama (par de temperatura e densidade) comparamos as energias livres e encontramos qual a fase no equilíbrio. Logo, construímos o diagrama de fases para números de ocupação até $n = 4$ abaixo. A única região em que é permitido a coexistência entre as três fases (homogênea, aglomerado n e aglomerado $n + 1$) é representada pela linha vermelha de pontos de coexistência e é proveniente do vínculo termodinâmico sobre a coexistência de fases.

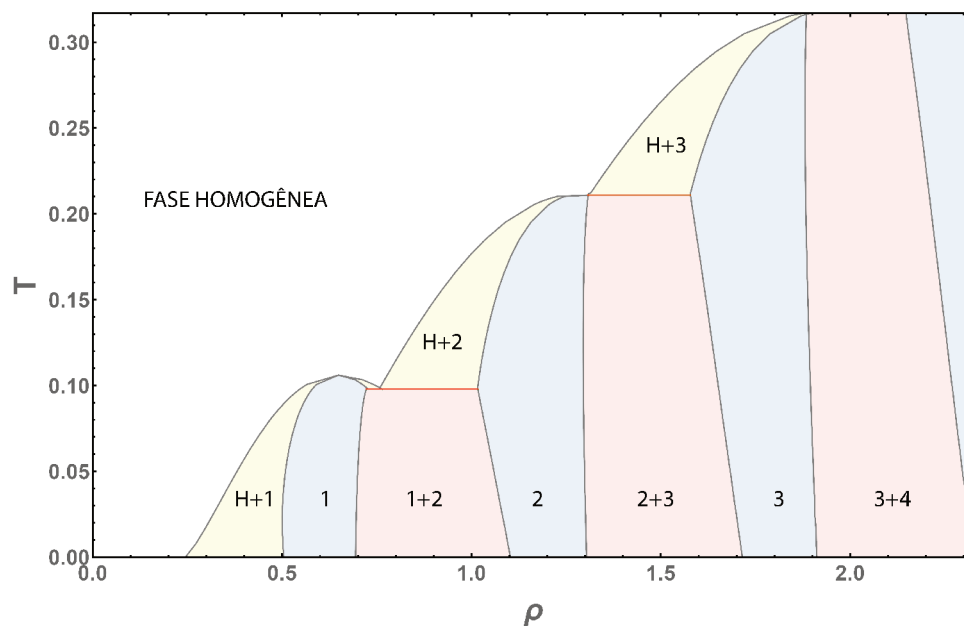


Figura 21 – Diagrama de fases $T \times \rho$ completo para a análise de campo médio do potencial GEM-4. A região branca representa a fase homogênea (nas regiões de coexistência, é denotada por H). Os números de ocupação estão representados por números inseridos nas respectivas regiões.

No gráfico acima, as regiões amarelas representam a coexistência entre a fase homogênea e a de aglomerados e as regiões azuis representam as fases puras de aglomerados com número de ocupação n . Por fim, as regiões em vermelho representam a coexistência entre as fases cristalinas com número de ocupação n e $n + 1$.

Com os resultados de campo médio descritos nesta seção, agora podemos encontrar as constantes elásticas e aplicar os resultados do grupo de renormalização, lembrados no capítulo 2, para entender como os mecanismos da fusão competem entre si.

4.3 FUSÃO NO CENÁRIO KTHNY

Estamos interessados em entender a natureza da transição da fusão para o sólido bidimensional de partículas moles, ou seja, identificar os cenários em que a transição

mediada por defeitos topológicos ou primeira ordem acontecem. Para isso, iremos aplicar os resultados da literatura no contexto da teoria KTHNY em nosso sistema, lembrados no capítulo 2, e iremos utilizar os resultados obtidos acima em nossa abordagem de campo médio para calcular as constantes elásticas renormalizadas e identificar o momento da transição topológica.

Até o momento consideramos uma energia livre de interação que dependia da densidade local. Em outras palavras, nosso funcional de energia livre tinha a forma $F[\rho]$. Para estudarmos os defeitos topológicos, usaremos uma energia livre *coarse-grained*, com termos que incluem flutuações na densidade local. Isto é, consideramos uma energia livre

$$F_d = -\frac{1}{\beta} \ln \int D\rho(\vec{r}) \exp \left(-\beta F[\rho(\vec{r} + \vec{u})] \right), \quad (4.24)$$

onde permitiremos pequenas flutuações na densidade tal que

$$F_d[\rho(\vec{r} + \vec{u})] = F[\rho_0] - \frac{1}{\beta} \int D\vec{u} \exp \left(-\beta \Delta H_e[\vec{u}] \right), \quad (4.25)$$

onde ρ_0 é a densidade local sem defeitos topológicos e $u(\vec{r})$ representa o vetor das deformações. Nosso objetivo nessa seção será calcular o hamiltoniano efetivo de interação com perturbações na densidade.

Os resultados da teoria KTHNY calculam as constantes elásticas perturbando um estado próximo do estado de temperatura zero. Esperamos aprimorar estes resultados com flutuações locais mas levando em conta o perfil de densidades com distribuições gaussianas nas posições. Para isso, usaremos o ansatz do perfil de densidade descrito no começo deste capítulo de temperatura finita, como a soma das distribuições gaussianas descritas como

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_i f(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad (4.26)$$

onde os vetores \vec{R}_i descrevem as posições na rede triangular. Dito isto, o perfil de densidades do sistema com defeitos topológicos provenientes das flutuações $\vec{u}(\vec{r})$ fica na forma

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r} - \vec{u}(\vec{r})). \quad (4.27)$$

Com transformada de Fourier no espaço de momentos na forma usual

$$\rho(\vec{k}) = \int d^2\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \rho_0(\vec{r} - \vec{u}(\vec{r})), \quad (4.28)$$

Substituindo o padrão gaussiano na equação 4.28 nos leva à expressão

$$\rho(\vec{k}) = \int d^2\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_i \int \frac{d^2\vec{q}}{(2\pi)^2} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{u}(\vec{r}-\vec{R}_i))} \hat{f}(\vec{q}). \quad (4.29)$$

Para calcular a integral acima podemos escolher uma direção preferencial sem perda de generalidade. Usamos a identidade da função delta de Dirac da equação 3.10, temos que

$$\rho(\vec{k}) = \int \frac{d^2\vec{q}}{(2\pi)^2} \hat{f}(\vec{q}) \sum_{n,m} (2\pi)^2 \delta(\vec{q}\cdot\vec{e}_1 a - 2\pi n) \delta(\vec{q}\cdot\vec{e}_2 a - 2\pi m) \int d^2\vec{r} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{u}(\vec{r})} e^{-i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{r}}. \quad (4.30)$$

Agora, expandindo a exponencial $\exp(-i\vec{q} \cdot \vec{u}(\vec{r}))$ até primeira ordem e usando a transformada de Fourier, temos que

$$\begin{aligned} \rho(\vec{k}) = & \sum_{n,m} \int \frac{d^2\vec{q}}{(2\pi)^2} \hat{f}(\vec{q}) (2\pi)^2 \delta(\vec{q} \cdot \vec{e}_1 a - 2\pi n) \delta(\vec{q} \cdot \vec{e}_2 a - 2\pi m) \\ & \times \left((2\pi)^2 \delta(\vec{k} - \vec{q}) - i\vec{q} \cdot \hat{\vec{u}}(\vec{k} - \vec{q}) \right). \end{aligned} \quad (4.31)$$

com a integral no vetor de onda \vec{q} resultando em

$$\begin{aligned} \rho(\vec{k}) = & \sum_{n,m} \hat{f}(\vec{q}) (2\pi)^2 \delta(\vec{q} \cdot \vec{e}_1 a - 2\pi n) \delta(\vec{q} \cdot \vec{e}_2 a - 2\pi m) - \\ & \sum_{n,m} i \hat{f}(\vec{q}_{nm}) \vec{q}_{nm} \cdot \hat{\vec{u}}(\vec{k} - \vec{q}_{nm}) \frac{2}{\sqrt{3}a^2}. \end{aligned} \quad (4.32)$$

De maneira similar à construção de temperatura finita no começo deste capítulo, identificamos o vetor de onda da modulação como sendo os vetores

$$\vec{q}_{nm} = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} (n\vec{e}_1 + m\vec{e}_2),$$

que nos leva ao perfil de densidades na forma abaixo

$$\rho(\vec{k}) = \rho_0(\vec{k}) - i \sum_{n,m} \hat{f}(\vec{q}_{nm}) \vec{q}_{nm} \cdot \hat{\vec{u}}(\vec{k} - \vec{q}_{nm}) \frac{2}{\sqrt{3}a^2}. \quad (4.33)$$

O hamiltoniano em sua forma geral é conhecido na forma

$$H = \frac{1}{2} \int \frac{d^2\vec{k}}{(2\pi)^2} \hat{V}(\vec{k}) \rho(\vec{k}) \rho(-\vec{k}). \quad (4.34)$$

Ou seja, é escrito como $H = H_o + \Delta H_e$, sendo H_o relacionado com os resultados que obtivemos na abordagem de campo médio. Para o hamiltoniano efetivo ΔH_e , iremos manter os termos até segunda ordem em \vec{u} e notar que os termos de primeira ordem serão zero devido a simetria do hamiltoniano. Ao substituirmos a equação 4.33 na parte do hamiltoniano efetivo da equação 4.34 acima, teremos à expressão

$$\Delta H_e = -\frac{1}{2} \int \frac{d^2\vec{k}}{(2\pi)^2} \hat{V}(\vec{k}) \sum_{n,m,\alpha,\nu} \hat{f}(\vec{q}_{nm}) \hat{f}(\vec{q}_{\alpha\nu}) \left(\frac{2}{\sqrt{3}a^2} \right)^2 \vec{q}_{nm} \cdot \hat{\vec{u}}(\vec{k} - \vec{q}_{nm}) \vec{q}_{\alpha\nu} \cdot \hat{\vec{u}}(-\vec{k} - \vec{q}_{\alpha\nu}). \quad (4.35)$$

A partir das simetrias de translação e eliminando os termos de alta energia, podemos simplificar as componentes:

$$\hat{\vec{u}}(\vec{k} - \vec{q}_{nm}) \rightarrow \hat{\vec{u}}(-\vec{k} + \vec{q}_{nm}), \quad (4.36)$$

e para o vetor de onda:

$$\vec{q}_{\alpha\nu} = -\vec{q}_{nm}, \quad (4.37)$$

Então o hamiltoniano após identificar as simetrias do sistema fica na forma

$$\Delta H = \frac{1}{2} \int \frac{d^2 \vec{k}}{(2\pi)^2} \left\{ \sum_{n,m} \hat{f}(\vec{q}_{nm}) \hat{f}(-\vec{q}_{nm}) \left(\frac{2}{\sqrt{3}a^2} \right)^2 \hat{V}(\vec{k} + \vec{q}_{nm}) \right\} \vec{q}_{nm} \cdot \hat{u}(\vec{k}) \vec{q}_{nm} \cdot \hat{u}(-\vec{k}). \quad (4.38)$$

Agora fazemos uma expansão do potencial de interação $\hat{V}(\vec{k} + \vec{q}_{nm})$ em torno do vetor de onda $\vec{k} = \vec{0}$ de tal maneira que:

$$\hat{V}(\vec{k} + \vec{q}_{nm}) = \hat{V}(\vec{q}_{nm}) + \vec{k} \vec{\nabla}_{\vec{q}} \hat{V}(\vec{q}_{nm}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\vec{\nabla}_{\vec{q}})^2 \hat{V}(\vec{q}_{nm}) \vec{k}_i \vec{k}_j. \quad (4.39)$$

Note que a expressão acima é válida somente no regime em que a função potencial $V(\vec{k})$ é analítica em $\vec{k} = \vec{0}$. O produto escalar no hamiltoniano pode ser escrito de maneira simples como:

$$\vec{q}_{nm} \cdot \hat{u}(\vec{k}) = q_{nm,x} \hat{u}_x(\vec{k}) + q_{nm,y} \hat{u}_y(\vec{k}), \quad (4.40)$$

onde $q_{nm,x}$ e $q_{nm,y}$ são as componentes x e y respectivamente.

O hamiltoniano efetivo de deformações, ao aplicar as derivadas em relação ao momento \vec{q} e expandir os termos como funções de suas componentes vetoriais possui a forma

$$\begin{aligned} \Delta H = & \int \frac{d^2 \vec{k}}{(2\pi)^2} \left(\sum_{n,m} \hat{f}(\vec{q}_{nm}) \hat{f}(-\vec{q}_{nm}) \left(\frac{2}{\sqrt{3}a^2} \right)^2 \right. \\ & \left. \left\{ \hat{V}(\vec{q}_{nm}) + k_x \partial_{q_x} \hat{V}(\vec{q}_{nm}) + k_y \partial_{q_y} \hat{V}(\vec{q}_{nm}) \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{2} \left(k_x^2 \partial_{q_x}^2 \hat{V}(\vec{q}_{nm}) + k_y^2 \partial_{q_y}^2 \hat{V}(\vec{q}_{nm}) + 2 \partial_{q_x} \partial_{q_y} k_x k_y \hat{V}(\vec{q}_{nm}) \right) \right\} \right. \\ & \left. \cdot [q_{nm,x} \hat{u}_x(\vec{k}) + q_{nm,y} \hat{u}_y(\vec{k})] \cdot [q_{nm,x} \hat{u}_x(-\vec{k}) + q_{nm,y} \hat{u}_y(-\vec{k})] \right). \end{aligned} \quad (4.41)$$

E organizando os termos para fácil identificação das constantes elásticas a seguir, temos

$$\begin{aligned} \Delta H = & \frac{1}{2} \int \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} \left\{ \sum_{n,m} \hat{f}(\vec{q}_{nm}) \hat{f}(-\vec{q}_{nm}) \left(\frac{2}{\sqrt{3}a^2} \right)^2 \right\} \times \\ & \times \left\{ \frac{1}{2} \left(\partial_{q_x}^2 \hat{V}(\vec{q}_{nm}) k_x^2 + 2 \partial_{q_x} \partial_{q_y} \hat{V}(\vec{q}_{nm}) k_x k_y + \right. \right. \\ & \left. \left. + \partial_{q_y}^2 \hat{V}(\vec{q}_{nm}) k_y^2 \right) q_{nm,x}^2 \hat{u}_x(\vec{k}) \hat{u}_x(-\vec{k}) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \left(\partial_{q_x}^2 \hat{V}(\vec{q}_{nm}) k_x^2 + 2 \partial_{q_x} \partial_{q_y} \hat{V}(\vec{q}_{nm}) k_x k_y + \right. \right. \\ & \left. \left. \partial_{q_y}^2 \hat{V}(\vec{q}_{nm}) k_y^2 \right) q_{nm,y}^2 \hat{u}_y(\vec{k}) \hat{u}_y(-\vec{k}) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \left(\partial_{q_x}^2 \hat{V}(\vec{q}_{nm}) k_x^2 + 2 \partial_{q_x} \partial_{q_y} \hat{V}(\vec{q}_{nm}) k_x k_y + \right. \right. \\ & \left. \left. + \partial_{q_y}^2 \hat{V}(\vec{q}_{nm}) k_y^2 \right) 2 q_{nm,x} q_{nm,y} \hat{u}_x(\vec{k}) \hat{u}_y(-\vec{k}) \right\}. \end{aligned} \quad (4.42)$$

No limite de grandes comprimentos de onda, identificamos as constantes elásticas como

$$\begin{aligned}\Delta H &= \frac{1}{2} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \left((2\mu + \lambda)k_x^2 + \mu k_y^2 \right) \hat{u}_x(\vec{k}) \hat{u}_x(\vec{k}) \\ &+ \frac{1}{2} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \left((2\mu + \lambda)k_y^2 + \mu k_x^2 \right) \hat{u}_y(\vec{k}) \hat{u}_y(\vec{k}) \\ &+ \frac{1}{2} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \left(2\mu + 2\lambda \right) k_x k_y \hat{u}_x(\vec{k}) \hat{u}_y(\vec{k}).\end{aligned}\quad (4.43)$$

A seguir, os resultados apresentados na seção 2 de Nelson-Halperin[30] são aplicados. Do hamiltoniano acima, ao compararmos com a equação 4.42, identificamos as constantes elásticas μ e λ como combinações de derivadas em q_x e q_y do potencial $\hat{V}(k)$ de interação. Em outras palavras:

$$2\mu + \lambda = \sum_{n,m} \hat{f}(\vec{q}_{nm}) \hat{f}(-\vec{q}_{nm}) \left(\frac{2}{\sqrt{3}a^2} \right)^2 \times \frac{1}{2} \partial_{q_x}^2 \hat{V}(\vec{q}_{nm}) \quad (4.44)$$

assim como temos

$$\mu = \sum_{n,m} \hat{f}(\vec{q}_{nm}) \hat{f}(-\vec{q}_{nm}) \left(\frac{2}{\sqrt{3}a^2} \right)^2 \times \frac{1}{2} \partial_{q_y}^2 \hat{V}(\vec{q}_{nm}) \quad (4.45)$$

Com isso, podemos calcular as constantes elásticas escolhendo a forma específica do potencial de interação e analisar o momento da transição de fase mediada por defeitos topológicos. O algoritmo que usaremos para obter os resultados numéricos será discutido na próxima seção.

4.3.1 Resultados numéricos

Após escolhermos um potencial de interação para ilustrar a construção numérica, usaremos os resultados apresentados no capítulo 2 para identificar o momento da transição topológica. A partir de nossos resultados na abordagem de campo médio apresentados no começo desta seção, podemos calcular os coeficientes elásticos μ e λ para encontrar a rigidez $\mathcal{K}(+\infty)$ e fugacidade $y(+\infty)$ renormalizada e resolver as equações do fluxo de renormalização. Ao especificarmos uma temperatura e densidade, obtemos as constantes elásticas, energias dos defeitos, assim como o espaçamento característico da rede. Desta maneira, podemos identificar o momento da transição mediada por defeitos topológicos, que é evidenciado quando a rigidez macroscópica do sistema muda de um valor finito para zero abruptamente. A seguir, construímos o diagrama de fases para o potencial de interação GEM-4.

O diagrama de fases da figura 22 nos permite analisar o cenário da fusão em nosso sistema. Na figura, a curva sólida de cor preta representa a fronteira entre a fase esmética e hexática, logo, no regime de baixas temperaturas e densidades, o sistema é caracterizado pela transição típica do cenário KTHNY. Já para densidades suficientemente altas, a temperatura da fusão de campo médio é menor que a temperatura necessária para que a transição topológica aconteça. Sabemos que a aproximação de campo médio negligencia flutuações, logo podemos esperar que a temperatura de fusão real seja ainda menor, fazendo com que a transição seja de primeira ordem. Isso indica que a união das duas metodologias usadas, campo médio e grupo de renormalização, nos mostra que há uma competição entre os mecanismos responsáveis pela fusão no sistema.

O comportamento da temperatura de fusão na abordagem de campo médio cresce linearmente com a densidade, enquanto a rigidez renormalizada cresce quadraticamente com a densidade. Dito isto, existe um momento em que há um *crossover* entre os dois cenários. Isto é, o mecanismo de fusão de campo médio domina sobre o mecanismo da fusão topológica para densidades suficientemente altas. Na figura 22 a curva sólida vermelha representa a fronteira entre o estado homogêneo e ordenado pela abordagem aproximada de campo médio. As curvas de cor rosa representam a fronteira de coexistência entre aglomerados com número de ocupação n e $n + 1$, A linha preta tracejada representa a densidade de transição das fases puras de aglomerados.

No gráfico representado na figura 23 abaixo, podemos unir os resultados obtidos em nossa abordagem de campo médio da figura 21 ao resultado da análise topológica. Desta maneira, podemos analisar como o mecanismo da coexistência entre a fase sólido-líquido proveniente da análise DFT competem com a transição esmética-hexática da teoria KTHNY. Nas regiões do diagrama onde há coexistência entre sólido e líquido na análise de campo médio, podemos esperar que os resultados da análise topológica divergirão de futuras análises de simulações numéricas, tendo em vista que o sistema já não está mais em uma fase completamente sólida com padrão de densidade triangular.

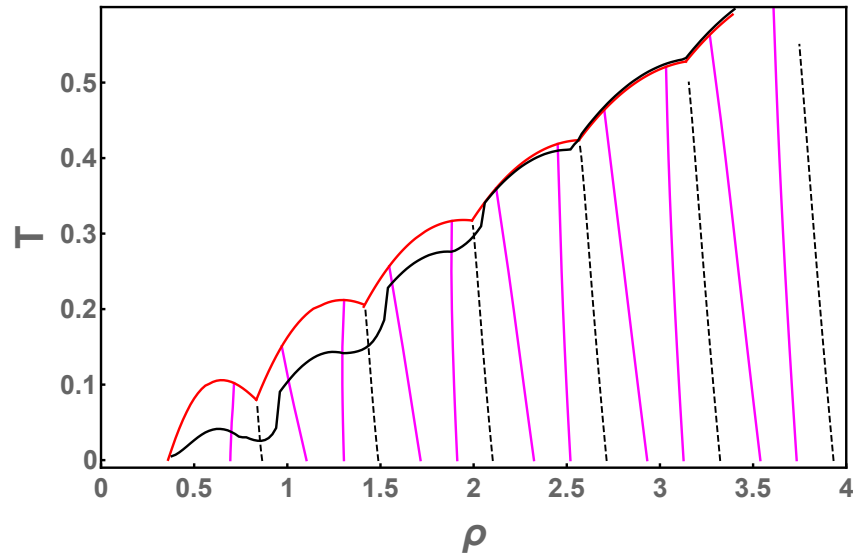


Figura 22 – Diagrama de fase contrastando o mecanismo de campo médio com a análise topológica para o potencial GEM-4. A curva vermelha representa o resultado de campo médio. A curva preta sólida representa a fronteira entre a fase sólida e hexática. As linhas em cor rosa representam as regiões de coexistência entre os cristais de aglomerados com diferentes números de ocupação. Por fim, a linha preta tracejada representa a densidade de transição da fase pura.

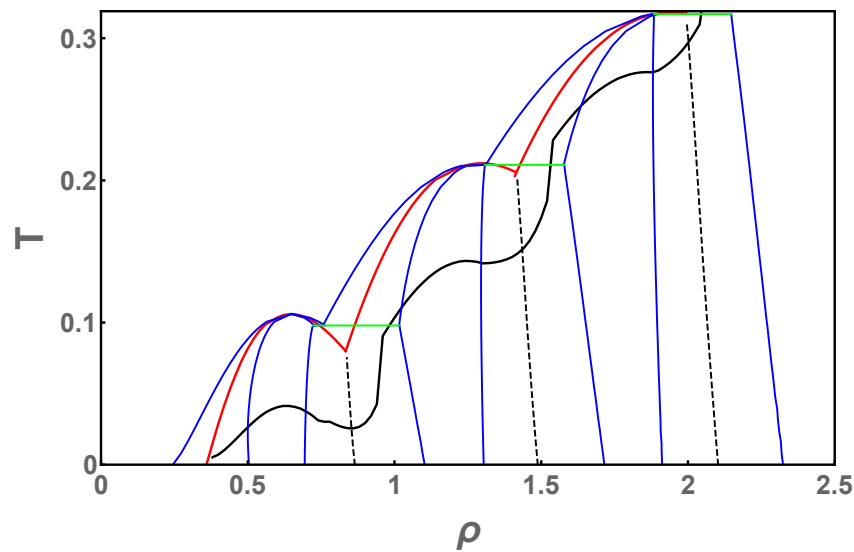


Figura 23 – Diagrama de fase com superposição dos resultados da coexistência de campo médio implementada em azul com a fronteira entre a fase esmética e líquida (curva preta sólida).

E por fim, corroboramos nossos resultados obtidos com as simulações numéricas apresentadas no trabalho de Prestipino *et al.*[6]. Nossos resultados estão de acordo, não só qualitativamente, mas também quantitativamente, com os resultados das simulações de grande escala da literatura. No diagrama apresentado na figura 24b, a fronteira inferior da curva de cor preta representa a fronteira entre a fase esmética e a fase hexática. Já a fronteira superior representa o momento da transição da fase hexática para a fluída isotrópica.

Percebemos que neste diagrama, a largura desta região é extremamente pequena. Nossos resultados preliminares da fronteira entre a fase esmética e a fase hexática indicam que a fronteira superior pertencente à fase fluída estaria ainda mais acima em relação aquela apresentada por Prestipino *et al.* Podemos inferir que este resultado é devido à aproximações que usamos no decorrer de nossa formulação, como na escolha do termo de interação $V(r)\rho(r)\rho(r')$ na teoria do funcional de densidade. Uma formulação que leva em conta o perfil da função de distribuição radial $g(r)$ poderia estimar melhores resultados. De certa maneira, podemos aprimorar os resultados usando uma abordagem auto-consistente, no sentido que em nossa construção, necessitamos dos resultados de campo médio para a análise topológica. No gráfico abaixo, focamos nosso resultado na mesma região de temperaturas e densidades que aquelas apresentadas na literatura, usando o mesmo esquema de cores.

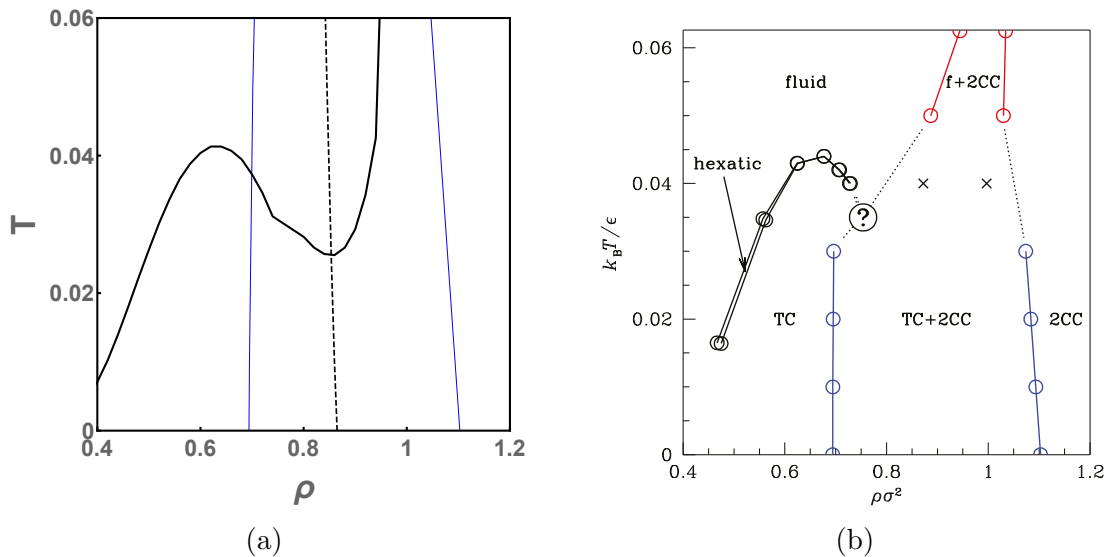


Figura 24 – Comparação dos resultados com as simulações da literatura (a) Foco na região de interesse do gráfico da figura 23 para comparar com os resultados apresentados por Prestipino *et al.*[6] (b).

5 CONCLUSÕES E DISCUSSÕES

Neste trabalho de mestrado, apresentamos um estudo analítico exato do estado fundamental de cristais de aglomerados e analisamos os cenários de fusão por meio de uma análise de campo médio e grupo de renormalização, no contexto da teoria de transições de fase topológica KTHNY.

Nós construímos um funcional da densidade que depende do parâmetro de ordem do sistema e revisitamos as propriedades termodinâmicas das transições de fase de primeira ordem e suas regiões de coexistência. Em seguida, relembremos os resultados da literatura sobre as transições de fase topológica no cenário KTHNY e abordamos o fenômeno da aglomeração de partículas em cristais com número de ocupação maior que um, para potenciais que a princípio poderiam ser puramente repulsivos.

Em nossa abordagem, tomamos o número de ocupação n como um parâmetro inteiro à priori nas fases puras, permitindo que se encontre a relação matemática entre o vetor de onda \vec{k}_{nm} e o espaçamento da rede a_n , que depende do número de ocupação inteiro. Essa relação é responsável pela distinção das fases de aglomerados fora do regime de coexistência. Desta maneira, apresentamos resultados novos sobre o estado fundamental do cristal de aglomerados com número de ocupação distintos e suas coexistências, que até o momento era um problema em aberto.

Após obter nossos resultados exatos sobre os cristais de aglomerados à temperatura zero, adicionamos temperatura em nossa teoria, permitindo a análise da transição sólido-líquido pela construção do diagrama de fases. Em nossa análise de campo médio, no limite em que a temperatura é suficientemente pequena, recuperamos os resultados exatos de temperatura zero. Ainda há a necessidade de corroborar nossos resultados de temperatura finita com simulações para o sistema bidimensional.

Nossa análise do cenário da fusão mediada por defeitos topológicos corrobora com os obtidos na literatura por Prestipino *et al.*[6] e identificamos que os mecanismos responsáveis pela fusão são diferentes dependendo do local no diagrama de fases. Para baixas densidades, obtivemos que a transição é tipicamente do cenário KTHNY, mediada por deslocamentos e disclinações termicamente induzidas. Já para densidades suficientemente altas, nossos resultados indicam que a transição sólido-líquido é de primeira ordem.

Em relação as perspectivas do trabalho, podemos implementar nossa técnica para outros tipos de potenciais formadores de aglomerados e analisar os cenários de fusão nestes. Também é possível estender nosso conhecimento para compreender os sistemas de cristais tridimensionais, já que os resultados presentes na literatura atual ainda consideram o número de ocupação como um parâmetro variacional real.

REFERÊNCIAS

- 1 MLADEK, B. M. et al. Formation of polymorphic cluster phases for a class of models of purely repulsive soft spheres. *Physical review letters*, APS, v. 96, n. 4, p. 045701, 2006.
- 2 LIKOS, C. N. et al. Why do ultrasoft repulsive particles cluster and crystallize? Analytical results from density-functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 126, n. 22, p. 224502, jun. 2007. ISSN 0021-9606, 1089-7690. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2738064>.
- 3 PAL, A.; KAMAL, M. A.; RAGHUNATHAN, V. Observation of the chiral and achiral hexatic phases of self-assembled micellar polymers. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 6, p. 32313, 2016.
- 4 CROSS, M. (Physics 127b: Statistical Mechanics). Disponível em: <http://www.cmp.caltech.edu/~mcc/Ph127/b/Lecture3.pdf>.
- 5 KARDAR, M. *Statistical physics of fields*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2007.
- 6 PRESTIPINO, S.; SAIJA, F. Hexatic phase and cluster crystals of two-dimensional GEM4 spheres. *The Journal of Chemical Physics*, v. 141, n. 18, p. 184502, nov. 2014. ISSN 0021-9606, 1089-7690. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4901302>.
- 7 CHEN, H.-W. et al. Liquid crystal display and organic light-emitting diode display: present status and future perspectives. *Light: Science & Applications*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 3, p. 17168, 2018.
- 8 LEE, C. H. et al. Peel-and-stick: Fabricating thin film solar cell on universal substrates. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 2, p. 1000, 2012.
- 9 YIN, J.; DENG, B. Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment. *Journal of membrane science*, Elsevier, v. 479, p. 256–275, 2015.
- 10 HUANG, Z.-M. et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites science and technology*, Elsevier, v. 63, n. 15, p. 2223–2253, 2003.
- 11 BRAVAIS, A. Les systemes formes par des pointes distribues regulierement sur un plan ou dans l'espace. *J.Ecole.Polytech.*, p. 1–128, 1850. Disponível em: <https://ci.nii.ac.jp/naid/10004814760/en/>.
- 12 LANDAU, L. Zur theorie der phasenumwandlungen ii. *Phys. Z. Sowjetunion*, v. 11, n. 545, p. 26–35, 1937.
- 13 CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. [S.l.]: AAPT, 1998.
- 14 KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. *Introduction to solid state physics*. [S.l.]: Wiley New York, 1976. v. 8.
- 15 MÁRQUEZ-MIRANDA, V. et al. Self-assembly of amphiphilic dendrimers: The role of generation and alkyl chain length in sirna interaction. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 6, p. 29436, 2016.

- 16 LIKOS, C. N. et al. Criterion for determining clustering versus reentrant melting behavior for bounded interaction potentials. *Physical Review E*, v. 63, n. 3, fev. 2001. ISSN 1063-651X, 1095-3787. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.63.031206>.
- 17 PRESTIPINO, S.; SAIJA, F.; GIAQUINTA, P. V. Hexatic phase in the two-dimensional gaussian-core model. *Physical review letters*, APS, v. 106, n. 23, p. 235701, 2011.
- 18 FOMIN, Y. D. et al. The phase diagram and melting scenarios of two-dimensional hertzian spheres. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 116, n. 21-22, p. 3258–3270, 2018.
- 19 PRESTIPINO, S.; SAIJA, F.; GIAQUINTA, P. V. Phase diagram of the gaussian-core model. *Physical Review E*, APS, v. 71, n. 5, p. 050102, 2005.
- 20 COSLOVICH, D.; STRAUSS, L.; KAHL, G. Hopping and microscopic dynamics of ultrasoft particles in cluster crystals. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 5, p. 2127–2137, 2011.
- 21 MLADEK, B. M. et al. Clustering in the absence of attractions: Density functional theory and computer simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 111, n. 44, p. 12799–12808, 2007.
- 22 METROPOLIS, N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics*, AIP, v. 21, n. 6, p. 1087–1092, 1953.
- 23 ALDER, B.; WAINWRIGHT, T. Phase transition in elastic disks. *Physical Review*, APS, v. 127, n. 2, p. 359, 1962.
- 24 STRANDBURG, K. J. Two-dimensional melting. *Reviews of modern physics*, APS, v. 60, n. 1, p. 161, 1988.
- 25 NELSON, D. R.; PELCOVITS, R. A. Momentum-shell recursion relations, anisotropic spins, and liquid crystals in $2 + \epsilon$ dimensions. *Physical Review B*, v. 16, n. 5, p. 2191–2199, set. 1977. ISSN 0556-2805. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.16.2191>.
- 26 NELSON, D. R. Study of melting in two dimensions. *Physical Review B*, v. 18, n. 5, p. 2318–2338, set. 1978. ISSN 0163-1829. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.18.2318>.
- 27 NELSON, D. R.; HALPERIN, B. I. Dislocation-mediated melting in two dimensions. *Physical Review B*, v. 19, n. 5, p. 2457–2484, mar. 1979. ISSN 0163-1829. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.19.2457>.
- 28 YOUNG, A. P. Melting and the vector Coulomb gas in two dimensions. *Physical Review B*, v. 19, n. 4, p. 1855–1866, fev. 1979. ISSN 0163-1829. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.19.1855>.
- 29 KOSTERLITZ, J. M.; THOULESS, D. J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 6, n. 7, p. 1181, 1973.

- 30 HALPERIN, B. I.; NELSON, D. R. Theory of Two-Dimensional Melting. *Physical Review Letters*, v. 41, n. 2, p. 121–124, jul. 1978. ISSN 0031-9007. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.41.121>.
- 31 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.
- 32 LIKOS, C. N. et al. Cluster-forming systems of ultrasoft repulsive particles: statics and dynamics. *Computer Physics Communications*, v. 179, n. 1-3, p. 71–76, jul. 2008. ISSN 00104655. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010465508000180>.
- 33 EVANS, R. *Fundamentals of inhomogeneous fluids*. [S.l.]: Dekker, New York, 1992.
- 34 EVANS, R. Density functionals in the theory of nonuniform fluids. *Fundamentals of inhomogeneous fluids*, Marcel Dekker: New York, v. 1, p. 85–176, 1992.
- 35 HANSEN, J.-P.; MCDONALD, I. R. *Theory of simple liquids*. [S.l.]: Elsevier, 1990.
- 36 EVANS, R. et al. New developments in classical density functional theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 28, n. 24, p. 240401, 2016.
- 37 REIF, F. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. [S.l.]: Waveland Press, 2009.
- 38 SALINAS, S. R. *Introdução a física estatística vol. 09*. [S.l.]: Edusp, 1997.
- 39 MERMIN, N. D. Crystalline order in two dimensions. *Physical Review*, APS, v. 176, n. 1, p. 250, 1968.
- 40 ENGEL, M. et al. Hard-disk equation of state: First-order liquid-hexatic transition in two dimensions with three simulation methods. *Physical Review E*, APS, v. 87, n. 4, p. 042134, 2013.
- 41 QI, W.; GANTAPARA, A. P.; DIJKSTRA, M. Two-stage melting induced by dislocations and grain boundaries in monolayers of hard spheres. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 30, p. 5449–5457, 2014.
- 42 WANG, W. et al. Melting of a two-dimensional monodisperse cluster crystal to a cluster liquid. *Physical Review E*, APS, v. 99, n. 4, p. 042140, 2019.
- 43 BERNARD, E. P.; KRAUTH, W. Two-step melting in two dimensions: First-order liquid-hexatic transition. *Physical review letters*, APS, v. 107, n. 15, p. 155704, 2011.
- 44 LINDEMANN, F. A. Über die berechnung molekularer eigenfrequenzen. *Phys. Z*, v. 11, p. 609–612, 1910.
- 45 SEUL, M.; ANDELMAN, D. Domain shapes and patterns: the phenomenology of modulated phases. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 267, n. 5197, p. 476–483, 1995.
- 46 ZU, M.; TAN, P.; XU, N. Forming quasicrystals by monodisperse soft core particles. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 1, p. 2089, 2017.

- 47 SHECHTMAN, D. et al. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 53, p. 1951–1953, Nov 1984. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.53.1951>.
- 48 BARKAN, K.; DIAMANT, H.; LIFSHITZ, R. Stability of quasicrystals composed of soft isotropic particles. *Physical Review B*, v. 83, n. 17, maio 2011. ISSN 1098-0121, 1550-235X. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.172201>.
- 49 DE, P.; PELCOVITS, R. A. Defect-mediated melting of pentagonal quasicrystals. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, v. 22, n. 8, p. 1167–1177, abr. 1989. ISSN 0305-4470, 1361-6447. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0305-4470/22/i=8/a=028?key=crossref.37642a1c402294b90b61f9a6ab964004>.
- 50 NAGAOKA, Y. et al. Single-component quasicrystalline nanocrystal superlattices through flexible polygon tiling rule. *Science*, v. 362, n. 6421, p. 1396–1400, dez. 2018. ISSN 0036-8075, 1095-9203. Disponível em: <http://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.aav0790>.
- 51 MAN, W. et al. Experimental measurement of the photonic properties of icosahedral quasicrystals. *Nature*, v. 436, n. 7053, p. 993–996, ago. 2005. ISSN 0028-0836, 1476-4687. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/nature03977>.
- 52 CAPRINI, L.; HERNANDEZ-GARCIA, E.; LOPEZ, C. Cluster crystals for Brownian particles with combined soft and hard-core repulsive interactions. *arXiv:1807.08172 [cond-mat]*, jul. 2018. ArXiv: 1807.08172. Disponível em: <http://arxiv.org/abs/1807.08172>.
- 53 LIKOS, C. N.; WATZLAWEK, M.; LÖWEN, H. Freezing and clustering transitions for penetrable spheres. *Physical Review E*, v. 58, n. 3, p. 3135–3144, set. 1998. ISSN 1063-651X, 1095-3787. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.58.3135>.
- 54 SHECHTMAN, D. et al. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 53, p. 1951–1953, Nov 1984. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.53.1951>.
- 55 MONTES-SARALEGUI, M.; KAHL, G.; NIKOUBASHMAN, A. On the applicability of density dependent effective interactions in cluster-forming systems. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 146, n. 5, p. 054904, 2017.
- 56 LAH, K. Japan: Economy slips to third in world. *CNN. com.*, <http://edition.cnn.com/2011/BUSINESS/02/13/japan.economy.third/index.html>, accessed, v. 26, n. 04, p. 2014, 2011.
- 57 YAMAMOTO, A. Crystallography of quasiperiodic crystals. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 52, n. 4, p. 509–560, 1996.
- 58 NAGAOKA, Y. et al. Single-component quasicrystalline nanocrystal superlattices through flexible polygon tiling rule. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 362, n. 6421, p. 1396–1400, 2018.
- 59 YIN, J.; DENG, B. Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment. *Journal of membrane science*, Elsevier, v. 479, p. 256–275, 2015.

- 60 NELSON, D. R.; PIRAN, T.; WEINBERG, S. (Ed.). *Statistical mechanics of membranes and surfaces*. 2nd ed. ed. River Edge, N.J: World Scientific Pub, 2004. OCLC: ocm56720001. ISBN 978-981-238-760-8 978-981-238-772-1.
- 61 SELINGER, J. V.; NELSON, D. R. Theory of transitions among tilted hexatic phases in liquid crystals. *Physical Review A*, v. 39, n. 6, p. 3135–3147, mar. 1989. ISSN 0556-2791. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.39.3135>.
- 62 JOSÉ, J. V. et al. Renormalization, vortices, and symmetry-breaking perturbations in the two-dimensional planar model. *Physical Review B*, v. 16, n. 3, p. 1217–1241, ago. 1977. ISSN 0556-2805. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.16.1217>.
- 63 PELCOVITS, R. A.; HALPERIN, B. I. Two-dimensional ferroelectric liquid crystals. *Physical Review B*, v. 19, n. 9, p. 4614–4620, maio 1979. ISSN 0163-1829. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.19.4614>.
- 64 FISHER, D. S.; HALPERIN, B. I.; MORF, R. Defects in the two-dimensional electron solid and implications for melting. *Physical Review B*, v. 20, n. 11, p. 4692–4712, dez. 1979. ISSN 0163-1829. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.20.4692>.
- 65 NELSON, D. R.; HALPERIN, B. I. Solid and fluid phases in smectic layers with tilted molecules. *Physical Review B*, v. 21, n. 11, p. 5312–5329, jun. 1980. ISSN 0163-1829. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.21.5312>.
- 66 NELSON, D. R. Laplacian roughening models and two-dimensional melting. *Physical Review B*, v. 26, n. 1, p. 269–283, jul. 1982. ISSN 0163-1829. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.26.269>.
- 67 JOSÉ, J. V. et al. Erratum: Renormalization, vortices, and symmetry-breaking perturbations in the two-dimensional planar model. *Physical Review B*, v. 17, n. 3, p. 1477–1477, fev. 1978. ISSN 0163-1829. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.17.1477>.