

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Instituto de Física e Matemática

Programa de Pós-Graduação em Física



Dissertação de Mestrado

Uma Análise da Transição Sólido-Fluido em Coloides Bidimensionais Polimórficos

Alexandre Vargas Ilha

Pelotas, 2023

Alexandre Vargas Ilha

**Uma Análise da Transição Sólido-Fluido em Coloides
Bidimensionais Polimórficos**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Física do Ins-
tituto de Física e Matemática como requisito
parcial para a obtenção do título de Mestre
em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Rafael Bordin

Pelotas

2023

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

I27a Ilha, Alexandre Vargas

Uma análise da transição sólido-fluido em colóides
bidimensionais polimórficos / Alexandre Vargas Ilha ; José
Rafael Bordin, orientador. — Pelotas, 2023.

89 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Física, Instituto de Física e
Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

1. Colóides. 2. Sistema 2D. 3. KTHNY. 4. Carço amolecido.
I. Bordin, José Rafael, orient. II. Título.

CDD : 541.345

Elaborada por Ubirajara Buddin Cruz CRB: 10/901

Alexandre Vargas Ilha

Uma Análise da Transição Sólido-Fluido em Coloides Bidimensionais Polimórficos

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física,
Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade
Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 02 de maio de 2023

Banca examinadora:

Documento assinado digitalmente
 JOSE RAFAEL BORDIN
Data: 08/05/2023 13:01:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. José Rafael Bordin (Orientador)
Doutor em Ciências pela Universidade
Federal do Rio Grande do Sul



Prof. Dr. Alexandre Diehl
Doutor em Ciências pela Universidade
Federal do Rio Grande do Sul

Documento assinado digitalmente
 MATHEUS JATKOSKE LAZO
Data: 10/05/2023 18:35:02-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Matheus Lazo
Doutor em Física pela Universidade de São
Paulo

Pelotas
2023

Este trabalho é dedicado:

À minha namorada, Milena

Aos meus pais, meus irmãos e sobrinhos.

AGRADECIMENTOS

Um agradecimento especial para a minha mãe Sandra e meu pai Luiz Carlos, por participarem de todos os momentos da minha vida, por me darem todo o suporte necessário para que eu possa seguir os meus sonhos.

Aos meus amigos Douglas Machado e Mateus Dutra por todo apoio durante essa jornada. Ao prof. José Rafael, pela sua orientação, paciência e dedicação durante o processo de desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus colegas Vinicius, Thiago e Alexsandra por proporcionarem momentos enriquecedores em um ambiente de aprendizado e colaboração.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFPel, e à UFPel por proporcionarem esse momento ímpar de aprendizagem. Em especial para os professores que participaram da construção desse trabalho desde o seu início ainda no TCC contribuindo de forma enriquecedora até esse momento.

À CAPES, pela concessão de bolsa de Mestrado e ao CNPq e FAPERGS pelos fomentos para pesquisa.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“A ciência é mais que um corpo de conhecimento, é uma forma de pensar, uma forma cética de interrogar o universo, com pleno conhecimento da falibilidade humana. Se não estamos aptos a fazer perguntas céticas para interrogar aqueles que nos afirmam que algo é verdade, e sermos céticos com aqueles que são autoridade, então estamos à mercê do próximo charlatão político ou religioso que aparecer.”

Carl Sagan

RESUMO

ILHA, Alexandre Vargas. **Uma Análise da Transição Sólido-Fluido em Coloides Bidimensionais Polimórficos**. 2023. 86 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

O derretimento de sólidos bidimensionais difere do observado em sistemas tridimensionais. Enquanto a transição sólido-líquido em três dimensões é uma transição descontínua, o derretimento em duas dimensões é usualmente descrito pela teoria KTHNY, onde as quebras espontâneas de simetrias levam a uma fase hexática intermediária, tal que o derretimento ocorre através de uma transição sólido-hexática contínua e uma transição hexática-líquido descontínua. Contudo, alguns coloides de caroço amolecido podem apresentar comportamentos distintos no derretimento da fase sólida triangular, onde a transição sólido-hexática é descontínua. Também, coloides de caroço amolecido possuem polimorfismo, apresentando mais de uma fase sólida. Assim, uma pergunta natural é: como a estrutura cristalina influencia no cenário do derretimento? Para compreender o cenário da transição sólido-líquido, neste trabalho analisamos o comportamento estrutural de um sistema bidimensional descrito de forma monomérica em um modelo de caroço amolecido utilizando Dinâmica Molecular. Esse material apresenta polimorfismo, apresentando fases sólidas cristalinas e amorfas. Aqui, focamos nosso estudo em simulações extensivas do derretimento e congelamento ao longo de três isóbaras, uma na fase triangular de baixa densidade, outra na fase *Stripes* e uma terceira na fase *Kagome*. Observamos a influência na simetria estrutural para o comportamento da sua transição, com indícios de transição contínuas ou descontínuas em função dos parâmetros de ordem translacional e orientacional. Observamos a histerese existente nas transições, e como a análise das curvas de congelamento e aquecimento auxiliam a observar a existência de uma fase hexática para as três simetrias estudadas. Nossos resultados indicam uma expressiva relação entre a estrutura cristalina e o comportamento do sistema, principalmente se analisado à luz da teoria KTHNY, e auxiliam na compreensão do complexo cenário do derretimento bidimensional.

Palavras-chaves: Coloides; Sistema 2D; KTHNY; Caroço Amolecido.

ABSTRACT

ILHA, Alexandre Vargas. **An Analysis for the Solid-Fluid Transition in Polymorphic Two-Dimensional Colloids**. 2023. 86 f. Master Dissertation (Master in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

The melting of two-dimensional solids differs from that observed in three-dimensional systems. While the solid-liquid transition in three dimensions is a discontinuous transition, the melting in two dimensions is usually described by the KTHNY theory, where symmetry breaks lead to a intermediate state corresponds to a hexatic phase, such that melting occurs through a solid-hexatic transition. continuous and a discontinuous hexatic-liquid transition. However, some colloidal particles with a softened core may show different behaviors in the melting of the triangular solid phase, where the solid-hexatic transition is discontinuous. Also, softened core colloids have polymorphism, having more than one solid phase. So, a natural question is: how does the crystalline structure influence the melting scenario? In order to understand the solid-liquid transition scenario, in this work we analyze the structural behavior of a two-dimensional system described in monomeric form in a softened core model using Molecular Dynamics. This material presents polymorphism, presenting solid, crystalline and amorphous phases. Here, we focus our study on extensive simulations of melting and freezing along three isobars, one in the low-density triangular phase, another in the *Stripes* phase, and a third in the *Kagome* phase. We observed the influence on the structural symmetry for the behavior of its transition, with continuous or discontinuous transition orientations depending on the translational and orientational order parameters. We observed the existing hysteresis in the transitions, and how the analysis of the freezing and heating curves helped to observe the existence of a hexatic phase for the three studied symmetries. Our results show an expressive relationship between the crystalline structure and the behavior of the system, especially if analyzed in the light of the KTHNY theory, and help to understand the complex scenario of two-dimensional melting.

Keywords: Colloids; 2D system; KTHNY; core-softened

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama pT de uma substância genérica.	16
Figura 2 – Representações introdutórias de singularidades físicas que indicam transições de fase. Para (a) e (b) teremos transições de primeira ordem, enquanto que para (c) e (d) teremos transições de segunda ordem. . . .	18
Figura 3 – Representação didática de um sistema que apresenta transição de primeira ordem.	20
Figura 4 – Representação didática de um sistema que apresenta transição de segunda ordem.	20
Figura 5 – A configuração de uma partícula i com suas seis vizinhas, onde o ângulo θ_{ij} é dado em relação a cada vizinho j	23
Figura 6 – Função de correlação (a) orientacional e (b) translacional do sistema para uma série de densidades ρ	25
Figura 7 – Representação esquemática de escalas temporais e espaciais para simulações.	28
Figura 8 – Representação esquemática de um conjunto de átomos agrupados em monômeros, diminuindo os graus de liberdade do sistema.	28
Figura 9 – Comportamento do potencial de Lennard-Jones.	35
Figura 10 – (a) Modelo efetivo para uma nanopartícula com enxertos poliméricos. (b) Exemplo de potencial efetivo tipo rampa. Utilizando como parâmetros $u_0 = 5$, $c = 1$ e $r_0/\sigma = 0.7$	36
Figura 11 – Diagrama pT para um sistema fluido bidimensional.	41
Figura 12 – Instantâneo representando as quatro fases encontradas no modelo de coloide que iremos estudar.	42
Figura 13 – Comportamento da entalpia do sistema para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c). A fase LDL apresenta uma descontinuidade na região indicada pela curva vermelha. A fase <i>Stripes</i> apresenta uma inversão na inclinação suave. A fase <i>Kagome</i> apresenta uma descontinuidade acentuada em torno da temperatura 0.13	43
Figura 14 – Comportamento do calor específico do sistema para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c).	44
Figura 15 – Comportamento do parâmetro orientacional do sistema derretendo para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c).	46
Figura 16 – Comportamento do parâmetro orientacional do sistema congelando para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c).	47

Figura 17 – Comportamento do parâmetro orientacional dominante do sistema para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c). Para a fase LDT, é apresentado um comparativo de Ψ_6 , enquanto que para a fase <i>Stripes</i> e <i>Kagome</i> é utilizado o comparativo a partir de Ψ_2	48
Figura 18 – Comportamento de G do sistema derretendo para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c).	49
Figura 19 – Comportamento de G do sistema congelando para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c).	50
Figura 20 – Comportamento de $g(r)$ do sistema derretendo para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c). As curvas pretas representam a fase sólida, as curvas azuis representam a fase hexática e as curvas vermelhas representam a fase fluida.	51
Figura 21 – Comportamento de $g(r)$ do sistema congelando para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c).	52
Figura 22 – Comportamento de τ do sistema para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c) ao longo das curvas de resfriamento e congelamento.	52
Figura 23 – Comportamento do módulo do cumulante da entropia de pares do derretimento do sistema para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c). . . .	53
Figura 24 – Comportamento do módulo do cumulante da entropia de pares do congelamento do sistema para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c). . .	54
Figura 25 – Comportamento da susceptibilidade do parâmetro de ordem orientacional do sistema para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c).	55
Figura 26 – Comportamento da susceptibilidade do parâmetro de ordem translacional do sistema para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c).	56

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1	Termodinâmica	15
2.1.1	Fases termodinâmicas	15
2.1.2	Diagrama de fase	16
2.2	Transição de fase	17
2.3	Classificação das transições de fase	18
2.4	Transição de fase bidimensional	21
2.5	Introdução à teoria KTHNY	21
2.5.1	Previsão conceitual	22
2.5.2	Parâmetro de Ordem Orientacional ψ_l	23
2.5.2.1	Função de correlação	24
2.5.3	Alguns resultados para sistemas bidimensionais	24
3	MODELO E METODOLOGIA COMPUTACIONAL	27
3.1	Modelagem computacional de sistemas físicos	27
3.2	A técnica de Dinâmica Molecular	29
3.2.1	Métodos de Integração	29
3.2.2	Termostato e barostato de Nose-Hoover	31
3.3	Unidades reduzidas	33
3.4	Modelo de interação e potencial de caroço amolecido	34
3.5	O Pacote LAMMPS	36
3.6	Ferramentas de Análise	37
3.6.1	A função de distribuição radial	37
3.6.2	A entropia de excesso de pares e seu cumulante	37
3.6.3	Parâmetro orientacional e parâmetro translacional	38
3.7	Detalhes da simulação	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1	Comportamento termodinâmico	41
4.1.1	Entalpia e calor específico	42
4.2	Resultados Estruturais	45
4.2.1	Ordem orientacional	45
4.2.1.1	Curto alcance	45
4.2.1.2	Longo alcance	48

4.2.2	Ordem translacional	50
4.2.3	Cumulante da entropia de excesso	53
4.3	Susceptibilidade	54
5	CONCLUSÕES	58
	REFERÊNCIAS	60
	 APÊNDICES	 69
	APÊNDICE A – CÓDIGOS EM PYTHON	70
A.1	Código mestre	70
A.2	Código de Freud	71
	 ANEXOS	 75
	ANEXO A – CÓDIGOS DESENVOLVIDOS PARA O LAMMPS . .	76
A.1	Biblioteca do LAMMPS utilizada	76
A.2	Modelo de código para LAMMPS	81
	ANEXO B – CÓDIGO EM FORTRAN 90	84

1 INTRODUÇÃO

Transições de fase são fenômenos que observamos no nosso dia-a-dia, e cuja compreensão nos aprofunda sobre o entendimento da Natureza que nos cerca. Desde crianças somos cercados por transições de fase: o suor que evapora, a água que congela, o gelo que derrete. Assim, é natural que o estudo de transições de fase seja apresentado logo cedo no decorrer da nossa formação. Desde o Ensino Fundamental estudamos como ocorrem as transições de fase, de modo que essa descrição torna-se cada vez mais complexa conforme nos aprofundamos mais no tema. Ainda na escola aprendemos sobre o calor latente e que as transições, incluindo o derretimento, são associados diretamente com um cenário de transição de fase descontínua, ou de primeira ordem (ZEMANSKY; DITTMAN, 1998). Transições de primeira ordem possuem como característica exatamente a existência de calor latente, que é a quantidade de calor que necessitamos adicionar ou retirar no corpo para que ele mude de fase sem que haja variação de temperatura. O efeito físico do corpo receber calor indefinidamente sem alterar a sua temperatura pode ser associado com uma noção de reordenamento estrutural que muda completamente a estrutura microscópica da substância (BINNEY et al., 1992).

Contudo, na natureza, transições de primeira ordem não são a única maneira de termos mudanças de fase em um sistema físico. Transições que não são caracterizadas como de primeira ordem, ou descontínuas, são chamadas de transições de segunda ordem ou contínuas (ZEMANSKY; DITTMAN, 1998). Transições desse tipo, além de não apresentarem calor latente, devem apresentar descontinuidades no comportamento de grandezas físicas derivadas das grandezas contínuas anteriores – as chamadas funções resposta, como calor específico ou compressibilidade.

Apesar de parecer uma tarefa fácil classificar transições, afinal são somente dois tipos, essa classificação envolve analisar diversas características termodinâmicas e estruturais do sistema para conseguirmos identificar o comportamento das fases individuais e das transições que as separam, sendo um trabalho em desenvolvimento ao longo de séculos por diversos cientistas (YEOMANS, 1992). A tarefa torna-se ainda mais complicada quando reduzimos a dimensionalidade do sistema. Num primeiro momento a fusão (derretimento) tridimensional é conhecida e amplamente descrita a partir de uma transição de fase descontínua. O problema surge ao tentarmos analisar o derretimento de sistemas bidimensionais – ou mesmo quase-bidimensionais. O estudo do derretimento de sistemas bidimensionais não surge ao acaso. Especificamente, cristais coloidais bidimensionais podem ser obtidos através de processos como litografia coloidal ou em interfaces líquido-líquido (ZHANG et al., 2010; AI et al., 2017; FERNANDEZ-RODRIGUEZ; ANTONOPOULOU; ISA, 2021).

A limitação a bidimensional (2D) pode levar a fases não convencionais, que não são observadas tridimensionalmente (CHEN; BAE; GRANICK, 2011; CONG et al., 2013; LIU et al., 2021; CHEN; BAE; GRANICK, 2011; GRILLO et al., 2020; ZU; TAN; XU, 2017), que possuem propriedades únicas com potencial para o desenvolvimento de novas tecnologias em áreas como eletrônica (UEDA; DOTERA; GEMMA, 2007; BONESCHANSCHER et al., 2014), fotônica (LIANG; DONG; HO, 2019), catálise (VOIRY; YANG; CHHOWALLA, 2016), plasmônica (VOGEL; WEISS; LANDFESTER, 2012; KASANI; CURTIN; WU, 2019; MAYER et al., 2019), sensores (MACKIN et al., 2020), e outras (ZHENG et al., 2006; KALSIN et al., 2006).

Fisicamente, a descrição do derretimento é essencial para compreendermos as simetrias e sob quais condições o sistema adquire uma organização específica. Nesta direção, o derretimento bidimensional foi durante anos um desafio conceitual por violar o teorema de Mermin-Wagner, responsável por ilustrar a impossibilidade do sistema de dimensões reduzidas transitar de uma fase sólida para uma fase fluida (MERMIN; WAGNER, 1966; HALPERIN, 2019). Naturalmente, surgiram propostas para buscar a solução desse desafio, sendo a teoria KTHNY (KOSTERLITZ; THOULESS, 1973; HALPERIN; NELSON, 1978; NELSON; HALPERIN, 1979; YOUNG, 1979) a que melhor obteve sucesso em compreender e descrever o cenário de derretimento e suas quebras espontâneas de simetria a partir de uma mudança gradual e contínua - motivo pelo qual foi laureada com o Prêmio Nobel de Física em 2016. A importância da teoria está na inclusão da fase Hexática intermediária, que permite a explicação do derretimento, sem a violação do teorema de Mermin-Wagner, a partir de duas transições de fase contínuas - em oposição a transição descontínua única para o caso tridimensional. Contudo, ainda existem casos onde um comportamento não-KTHNY é observado, deixando a descrição do derretimento 2D como um dos grandes desafios da Física da Matéria Condensada.

O estudo de estruturação bidimensional é um assunto cientificamente relevante por apresentar uma série de propriedades e aplicações interessantes, seja por existirem sistemas cuja transição de fase não segue a teoria KTHNY (KAPFER; KRAUTH, 2015) ou então por apresentar simetrias que influenciam propriedades físicas e, consequentemente, suas possíveis aplicações tecnológicas (KORSHUNOV, 2005). Nesta direção, colóides bidimensionais se apresentam como um candidato de especial interesse para esse estudo, não somente devido às muitas aplicações tecnológicas, mas por apresentar polimorfismo, que é a capacidade de uma substância cristalizar em várias formas cristalinas. De fato, o polimorfismo em materiais 2D apresenta uma paisagem fértil para projetar novos padrões, cada qual com novas funcionalidades, permitindo a construção de materiais em escala macroscópica a partir de blocos químicos fundamentais (ZHAO; MASON, 2015; BERGERON; LEBEDEV; HERSAM, 2021; ZONG; LIU; ZHAO, 2022). De fato, tentar compreender, a partir de modelagem molecular, o comportamento de colóides polimórficos é algo que motiva os cientistas desde o começo dos anos 1970, quando Hemmer e Stell (HEMMER;

STELL, 1970) observaram que podemos induzir polimorfismo suavizando criteriosamente uma interação do tipo caroço-duro, obtendo um potencial de caroço-amolecido (CS, do inglês *core-softened*). Estes potenciais e seu polimorfismo em 2D foram analisados no final dos anos 1990 nos trabalhos seminais de Jagla (JAGLA, 1998; JAGLA, 1999b; JAGLA, 1999a), a partir do qual se seguiram vários trabalhos que utilizaram diferentes potenciais CS para estudar sistemas polimórficos (XU et al., 2010; GNAN et al., 2014; XU, 2019; DASGUPTA; COLI; DIJKSTRA, 2020; LIKOS, 2001).

Esta Dissertação, então, busca esclarecer se o cenário de derretimento é sempre o mesmo para um dado fluido, independente da sua fase cristalina. Para contribuir cientificamente neste problema iremos revisitar um sistema de caroço amolecido, onde recentemente foi verificada a existência de múltiplas fases cristalinas (CARDOSO et al., 2021). De modo geral, utilizaremos simulações extensivas de Dinâmica Molecular para descrever o derretimento e o congelamento ao longo de três isóbaras, que correspondem a três fases cristalinas distintas, buscando desvendar o cenário da transição sólido-fluido para cada fase cristalina.

A estrutura desse trabalho segue a seguinte ordem. O capítulo 2 é reservado para o desenvolvimento de um referencial teórico que sirva como base para a construção de uma fundamentação para o desenvolvimento do trabalho. No capítulo 3 é feita uma apresentação do modelo utilizado, bem como as questões computacionais acerca do trabalho desenvolvido. No capítulo 4 são apresentados os resultados termodinâmicos e estruturais obtidos, além das suas discussões. Por fim, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões acerca desse trabalho de Mestrado. Os apêndices são responsáveis pela apresentação dos códigos desenvolvidos enquanto que os anexos são reservados para códigos prontos ou desenvolvidos pelo grupo de pesquisa.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo, faremos uma revisão sobre o estado da arte acerca do derretimento bidimensional.

2.1 Termodinâmica

2.1.1 Fases termodinâmicas

Analizamos as fases da matéria e suas mudanças através de diferentes olhares. Normalmente, começamos o estudo acerca desses conceitos ainda no Ensino Médio (HEWITT, 2002), passando por um primeiro contato nas disciplinas introdutórias de Física (HALLIDAY; RESNICK; KRANE, 2010), até aprofundarmos o assunto em disciplinas mais avançadas de Termodinâmica e Mecânica Estatística (ZEMANSKY; DITTMAN, 1998; SALINAS, 1997). Um dos exemplos mais simples de uma fase termodinâmica é de um sistema homogêneo, de fase única, bem misturado. Esse exemplo simplificado apresentará uma fase estável (estado de equilíbrio) que pode ser pensada como uma região na qual o sistema terá propriedades uniformes (TESTER; MODEL, 1996). Porém, para melhor descrevermos esse tipo de concepção é necessário a introdução de outras formulações mais genéricas para pensarmos as fases de forma mais universal. Na Mecânica Clássica, se soubermos a posição e a velocidade inicial de um sistema, bem como as forças (ou potencial de interação) em qualquer instante de tempo de cada corpo puntiforme, conseguimos uma descrição completa do comportamento da evolução temporal do sistema resolvendo a equação de movimento de Newton, $\vec{F} = d\vec{p}/dt$. Ao propor a utilização de uma descrição desse tipo em um sistema termodinâmico, encontramos um problema bem expressivo: se considerarmos somente um mol de matéria precisaríamos resolver a equação de Newton $6,02 \times 10^{23}$ vezes. Assim, na Termodinâmica, busca-se a determinação de comportamentos médios macroscópicos do sistema e não descrições detalhadas de cada constituinte do sistema. A partir dessa proposta, é comum projetar uma fase termodinâmica como sendo o conjunto de todos os estados dinâmicos pelos quais, a partir do movimento molecular, o sistema está passando rapidamente (FERMI, 1956).

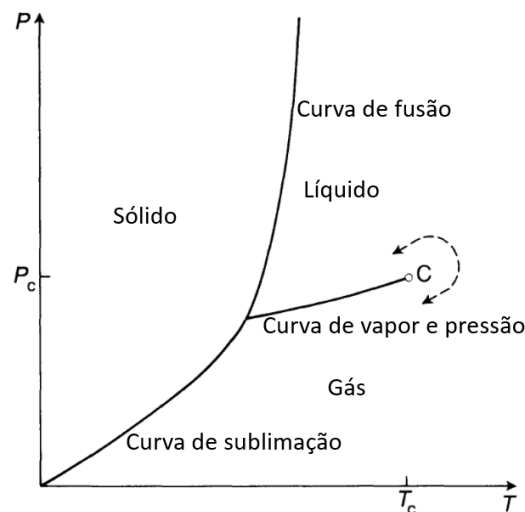
Um sistema termodinâmico é descrito a partir de uma série de propriedades físicas. Para um sistema de gás ideal, o modelo de gás mais simples que podemos pensar, a pressão, o volume e a temperatura não são quantidades independentes. Essas coordenadas termodinâmicas são relacionadas a partir de equações de estado, na qual uma das propriedades não pode ser resolvida sem as outras duas, porém, o estado do sistema pode ser totalmente determinado por qualquer duas dessas três quantidades. Arbitrariamente

escolhendo o volume e a pressão, a temperatura seria fixada no equilíbrio deixando de ser independente, implicando na existência de uma equação de estado que relacione essas coordenadas termodinâmicas. Uma das formas de representar estados desse tipo é utilizando diagramas de fase, no qual duas coordenadas termodinâmicas podem ser representadas em um diagrama. Por exemplo, nesse caso se dispormos o volume do sistema e a pressão em um plano cartesiano, podemos facilmente obter na curva conhecida como isoterma do sistema (ZEMANSKY, 1978).

2.1.2 Diagrama de fase

Expressar o comportamento de substâncias a partir de um par de coordenadas termodinâmicas torna-se conveniente para a descrição do comportamento da natureza e de suas fases termodinâmicas. Na figura 1 está representado um diagrama pT , que relaciona pressão e temperatura, para uma substância genérica.

Figura 1 – Diagrama pT de uma substância genérica.



Fonte: Figura adaptada de (YEOMANS, 1992).

Na figura 1 podemos ver o comportamento de uma substância que apresenta uma região supercrítica delimitada acima de pressão crítica e de uma temperatura crítica. O ponto C na figura representa o ponto crítico citado. As fases apresentadas são bem definidas e separadas entre si por linhas de separação de fases. Essa é uma representação esquemática e geral, uma vez que um diagrama como o da água apresentaria uma série de fases distintas com diversas transições diferentes (BROVCHENKO; OLENIKOVA, 2008), além de uma série de efeitos anômalos (MARQUES et al., 2020).

A representação termodinâmica de um diagrama de fase nos ajuda a compreender uma série de propriedades físicas importantes, como a identificação de transições de fase, a existência de pontos críticos ou de anomalias observáveis (NISHIMORI; ORTIZ, 2011). Analisar curvas de quantidades termodinâmicas ainda pode determinar uma série

de outras propriedades, regiões de coexistência de fases. Para um sistema que apresente coexistência líquido-vapor, por exemplo, a sua isoterma deve apresentar um comportamento de coexistência indicando mais de um valor de volume para uma dada pressão (KITTEL; KROEMER, 1980).

2.2 Transição de fase

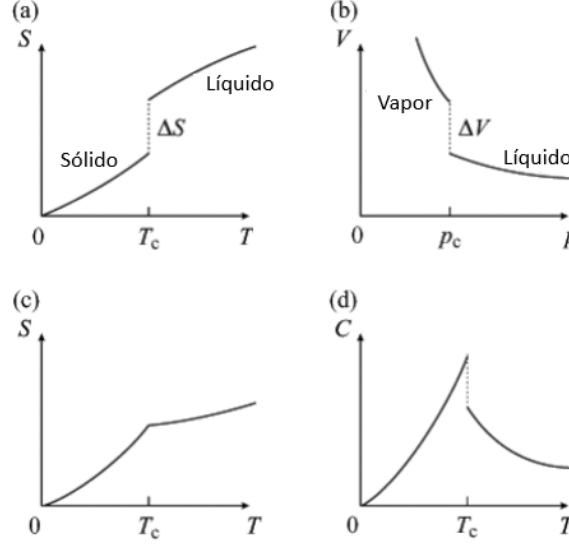
Ao submetermos uma certa quantidade de água, em uma pressão de 1 atm, a uma mudança de temperatura que eleve o sistema de temperaturas muito baixas para temperaturas acima de $273,15\text{ K}^1$, fará com que a substância mude de uma fase sólida para uma fase líquida. Esse tipo de processo físico é responsável por grandes mudanças no sistema. No caso da água, por exemplo, o sistema passa de uma estruturação sólida ordenada para uma configuração fluida sem ordenamento. Além da análise estrutural do sistema, as transições de fase podem ser analisadas a partir da termodinâmica do sistema. Propriedades dinâmicas do sistema, como compressibilidade e calor específico, são diferentes, se compararmos à água no estado sólido e no estado líquido.

O estudo de transições de fase é vastamente aplicável para diversos sistemas diferentes. Podemos pensar em sistemas com transição magnética (DIEP, 1989), transição de supercondutores (KOTEGAWA et al., 2014), transições coloidais tridimensionais (HERNANDES; MARQUES; BORDIN, 2021) e bidimensionais (NOGUEIRA; BORDIN, 2022). As transições de fase serão analisadas a partir da instabilidade das condições termodinâmicas do sistema, sendo conveniente analisar especialmente singularidades na energia livre e em suas derivadas. Para isso, um recurso importante é a utilização de diagramas de fase do sistema. Ao analisar diagramas de fase, podemos observar a existência de singularidades (não analiticidade) nas funções típicas que representam o sistema físico (PAPON; LEBLOND; MEIJER, 2002). Na figura 2 podemos observar três comportamentos termodinâmicos para um sistema genérico. As figuras 2 (a) e 2 (c) apresentam o comportamento da entropia em função da temperatura. Ambos os casos apresentam uma temperatura crítica T_c , indicando a transição de fase. Mesmo que em ambos os casos exista uma temperatura crítica e uma transição de fase, vemos que o comportamento da entropia difere nos dois casos. Em 2 (a), a entropia apresenta uma descontinuidade acentuada, enquanto que em 2 (c) o sistema apresenta uma cúspide, mas sem a descontinuidade anterior. Esses comportamentos diferentes indicam que teremos transições de fase distintas, de modo que as duas figuras superiores (a) e (b) representam uma transição, enquanto que as figuras inferiores (c) e (d) representam outra transição.

Para entendermos esse comportamento distinto, precisamos introduzir uma classificação nova. A distinção de transições é feita segundo o seu comportamento frente a

¹ Valor correspondente à temperatura de 0° Celsius.

Figura 2 – Representações introdutórias de singularidades físicas que indicam transições de fase. Para (a) e (b) teremos transições de primeira ordem, enquanto que para (c) e (d) teremos transições de segunda ordem.



Fonte: Figura adaptada de (NISHIMORI; ORTIZ, 2011).

primeira derivada do sistema em relação ao seu potencial termodinâmico. Sendo a entropia, uma derivada da energia livre de Helmholtz do sistema, o comportamento contínuo ou descontínuo da entropia indica se teremos uma transição de primeira ou segunda ordem (YEOMANS, 1992).

2.3 Classificação das transições de fase

Uma vez que a caracterização de transições de fase aprofundada exige a análise em um ponto crítico, por exemplo, não entraremos em detalhes, já que o sistema não será considerado como sendo em uma região crítica. Analisaremos as transições de fase a partir do seu comportamento frente as suas derivações da energia livre².

O potencial de Gibbs, por exemplo, pode ser escrito a partir de

$$G = F + pV = U - TS + pV, \quad (2.1)$$

sendo G o potencial termodinâmico de Gibbs, F a energia livre de Helmholtz, U a energia interna, T a temperatura, S a entropia, p a pressão e V o volume do sistema (CALLEN, 1985). Para uma transformação reversível infinitesimal, o potencial de Gibbs pode ser escrito como

$$dG = -S dT + V dp. \quad (2.2)$$

² A proposta de analisar a transição de fase a partir dos potenciais termodinâmicos foi proposta por P. Ehrenfest em 1933 (PAPON; LEBLOND; MEIJER, 2002).

Analisar unicamente o potencial de Gibbs não nos ajuda a descrever o tipo de transição que estamos trabalhando. Seguindo a definição proposta por Ehrenfest, vamos analisar as derivadas do potencial termodinâmico.

Transição Descontínua

Transições de primeira ordem, ou descontínuas, são caracterizadas por apresentarem descontinuidades nas propriedades termodinâmicas relativas às primeiras derivadas do potencial termodinâmico. Para o potencial de Gibbs, sabemos que a entropia e o volume podem ser dados por

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} \quad \text{e} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N} . \quad (2.3)$$

Para uma transição dita como de primeira ordem, analisar as propriedades de entropia e volume do sistema deve resultar em um comportamento semelhante ao observado na figura 3. Os dois gráficos superiores da figura 3 representam o comportamento do potencial de Gibbs em relação à pressão e à temperatura, respectivamente. Em ambos os casos existe uma transição em torno de uma pressão e de uma temperatura. Não é visível nenhuma descontinuidade em nenhum dos dois casos. Porém, segundo a equação (2.3), sabemos que o volume e a entropia são quantidades físicas que podem ser derivadas do potencial de Gibbs. Ao analisarmos a parte inferior da figura 3, o comportamento do volume e da entropia, respectivamente, vemos que existem descontinuidades. O volume apresenta mais de um valor para uma mesma pressão, ao passo que a entropia também apresenta uma descontinuidade no seu comportamento ao passar pela temperatura de transição.

Transição Contínua

Sendo a análise das primeiras derivadas do potencial de Gibbs não indicadoras do comportamento da transição, basta analisar as derivadas de ordem superior. Sendo a entropia uma derivada do potencial de Gibbs, como visto na equação (2.3), o calor específico a pressão constante pode ser descrito como sendo

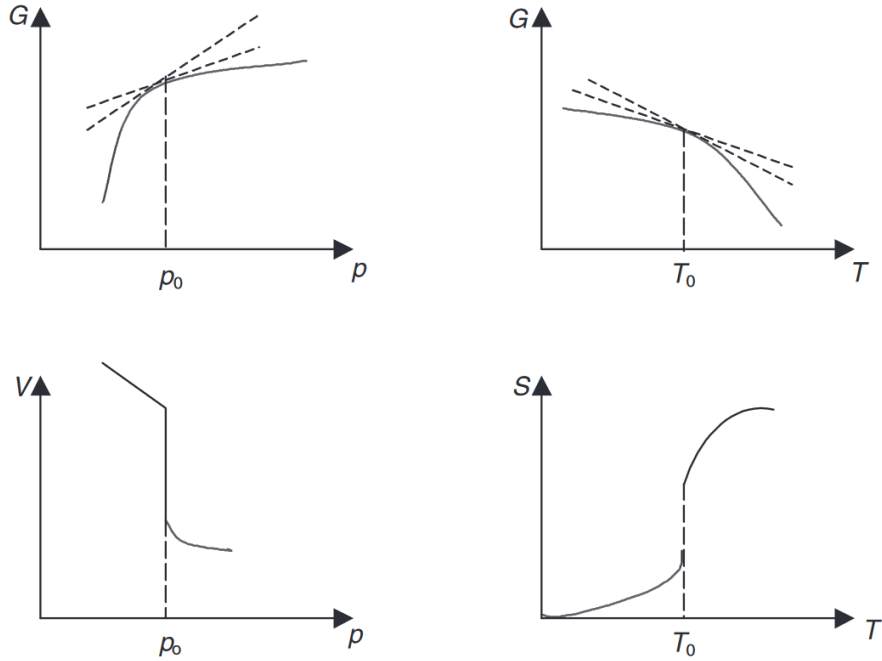
$$\frac{c_P}{T} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = - \frac{1}{N} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P , \quad (2.4)$$

onde o calor específico pode ser descrito como uma derivada segunda do potencial de Gibbs (HUANG, 1987).

O comportamento esperado não deve ser diferente do apresentado na figura 4. O potencial de Gibbs e a sua primeira derivada, a entropia, apresentam um comportamento contínuo, enquanto que o c_P apresenta um comportamento descontínuo.

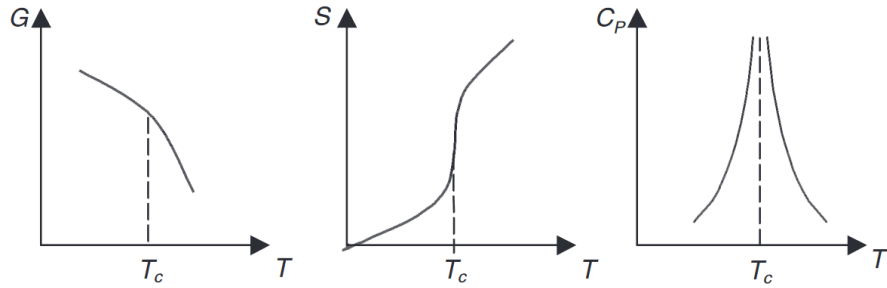
De uma forma geral, uma maneira útil de identificação do tipo de transição é analisar o calor latente de transição. As transições de primeira ordem apresentam a

Figura 3 – Representação didática de um sistema que apresenta transição de primeira ordem.



Fonte: Figura adaptada de (PAPON; LEBLOND; MEIJER, 2002).

Figura 4 – Representação didática de um sistema que apresenta transição de segunda ordem.



Fonte: Figura adaptada de (PAPON; LEBLOND; MEIJER, 2002).

existência de calor latente, porém, todas as transições sem calor latente são classificadas como contínuas.

A proposta de Ehrenfest apresenta um ferramental importante para o estudo de transições de fase. Porém, existem na natureza transições com ordem maior do que a prevista por Ehrenfest. Para ter uma noção acerca dessas transições, e um aprofundamento maior nas transições aqui descritas, é necessário a introdução da noção de parâmetros de ordem.

2.4 Transição de fase bidimensional

O fato da dimensionalidade do sistema ter um papel fundamental para o entendimento das transições não é novidade desde os trabalhos seminais de Landau (LANDAU, 1936). De fato, é amplamente argumentado que sistemas uni ou bidimensionais não podem cristalizar em estruturas periódicas de longo alcance para temperaturas diferentes de zero (DIGREGORIO, 2020). Rudolph Ernst Peierls, anterior ao trabalho de Landau, já considerava a quebra espontânea de simetria para sistemas (KAPUSTIN; SPODYNEIKO, 2022), provando que para sistemas de dimensões $d \leq 2$ a estrutura cristalina periódica apresenta problemas. Seguindo nessa proposta, foi Mermin (1968)³ que demonstra a ausência do ordenamento posicional de longo alcance. O problema foi generalizado para transições de ordenação genérica, após os trabalhos com Herbert Wagner, recebendo o nome de teorema de Mermin-Wagner (MW) (1966). Segundo o teorema, simetrias contínuas não podem ser quebradas espontaneamente para sistemas de interação de curto alcance em $d \leq 2$.

Uma breve introdução do teorema MW é necessária, uma vez que ela é central para o tema norteador. Surge naturalmente a questão: o derretimento de um sistema tridimensional é descrito da mesma maneira que para sistemas de dimensões reduzidas? Tridimensionalmente, um sistema derrete a partir de uma transição de primeira ordem, um processo termodinamicamente conhecido. Bidimensionalmente, a partir do teorema de MW, o sistema não deve apresentar um comportamento como no caso tridimensional (DUDALOV et al., 2014).

Naturalmente, surgiram maneiras de propor a descrição conceitual do derretimento bidimensional. Dentre as formulações destacamos a teoria oriunda da teoria de Kosterlitz e Thouless, a teoria KTHNY. De maneira complementar, analisaremos também o comportamento da mesma estrutura bidimensional a partir do seu congelamento. O estudo do congelamento é feito aos olhos da teoria KTHNY, carregando as mesmas predisposições e previsões sistemáticas.

2.5 Introdução à teoria KTHNY

Pode-se pensar transições de sistemas bidimensionais a partir das quebras de ordem de quase longo alcance segundo a teoria BKT⁴, proposta por Berezinskii (1971), Kosterlitz e Thouless (1973). Resumidamente, Kosterlitz e Thouless com a sua teoria bidimensional, descrevem transições de superfluidos e modelos XY baseados na proposta

³ O trabalho possui uma errata após 38 anos, corrigindo um pequeno erro nas páginas finais do trabalho (MERMIN, 2006).

⁴ A teoria BKT é também conhecida como teoria KT. Uma das razões disso é que Vadim Berezinskii faleceu em 1980 e a teoria foi laureada em 2016, agraciando John Michael Kosterlitz, David James Thouless e Duncan Haldane (RYZHOV, 2017). Em razão disso, eventualmente a teoria aparece com ou sem o B de Berezinskii.

física dos vórtices (defeitos topológicos) como cruciais nas transições desses sistemas (KOSTERLITZ; THOULESS, 1973).

Para o derretimento bidimensional surgem outras novas complicações. O sistema passa a ser caracterizado por dois parâmetros de ordem diferentes e dois tipos de defeitos topológicos. Esses fatores historicamente colocaram a teoria de transição de fase bidimensional em cheque frente ao derretimento de dimensão reduzida (STRANDBURG, 1988).

Os físicos Bertrand Halperin (1978) e David Robert Nelson (1979), de maneira independente a Allan Peter Young (1979), conseguiram as primeiras descrições do derretimento bidimensional. Eles formaram o que ficou popularmente conhecido como teoria KTHNY⁵. A teoria surge como uma proposta de solução para a problemática imposta pelo teorema de MW, utilizando o ferramental da teoria BKT (RYZHOV et al., 2017).

2.5.1 Previsão conceitual

A previsão conceitual da teoria KTHNY é baseada na proposta de uma terceira fase entre os estado sólido e líquido, a chamada fase hexática. É esta fase hexática a responsável pelo comportamento de derretimento chamado de dois passos (BERNARD; KRAUTH, 2011). A fase intermediária é caracterizada a partir de dois parâmetros de ordem: uma ordem posicional de curto alcance e uma ordem orientacional de quase longo alcance. São esses comportamentos físicos que nos permitem reconhecer a fase hexática em sistemas de interesse.

O cenário do derretimento tridimensional, por exemplo, é descrito de uma maneira direta: o sistema realiza uma transição de fase descontínua de um sólido estruturado para um fluido sem estruturação. Segundo a teoria KTHNY, o sólido realiza uma transição de fase contínua para uma fase hexática, para então realizar uma transição de fase contínua para um fluido (DUDALOV et al., 2014).

A fase hexática é especialmente importante, uma vez que ela é a responsável por intermediar o comportamento do sistema entre duas fases que conceitualmente não poderiam estar adjacentes. Reconhecer a fase hexática está fortemente relacionado com a identificação do comportamento dos parâmetros de ordem do sistema. É a partir do parâmetro de ordem orientacional ou translacional que conseguiremos analisar se o sistema está numa fase sólida, hexática ou fluida (CENCI, 2021).

⁵ Da mesma forma que a teoria KT ou BKT, a teoria KTHNY também é conhecida como BKTHNY. Aqui usaremos por padrão KTHNY, uma vez que essa é a forma mais popular para se referir ao derretimento bidimensional.

2.5.2 Parâmetro de Ordem Orientacional ψ_l

Diferentes sistemas carregam diferentes necessidades de análises. Em um ímã a variável mais importante é a direção local da magnetização. Porém, em um cristal normalmente estamos mais interessados em estudar os movimentos dos átomos em relação à rede cristalina ideal. Nesse sentido, a ideia de usar um parâmetro de ordem é obter as informações físicas importantes no sistema (SETHNA, 2021).

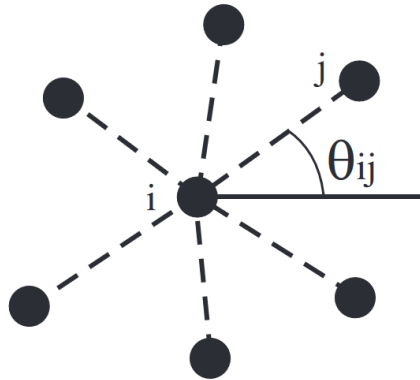
Um parâmetro de ordem especialmente útil é o orientacional. É a partir dele que temos informações de ordenamento microscópico do sistema termodinâmico. Analisar o comportamento do parâmetro orientacional é verificar como ocorre a quebra de simetria do sistema, verificando uma possível mudança de comportamentos ordenados-desordenados (NISHIMORI; ORTIZ, 2011).

Em um sistema bidimensional com simetria triangular (seis vizinhos), por exemplo, teremos uma rede semelhante ao representado na figura 5. Para um sistema assim, o parâmetro de ordem orientacional dá a noção de ordenamento segundo a equação

$$\psi_6(\mathbf{r}) = \frac{1}{n_m} \sum_{j=1}^{n_m} \exp[i6\theta_{mj}] , \quad (2.5)$$

onde ψ_6 é o parâmetro orientacional local, n_m é o número de vizinhos em uma distância $\mathbf{r}_l$ e $\theta_{mj}(\mathbf{r}_l)$ é o ângulo fixo e a ligação central que liga a partícula i com as partículas j (GRÜNBERG; KEIM; MARET, 2007).

Figura 5 – A configuração de uma partícula i com suas seis vizinhas, onde o ângulo θ_{ij} é dado em relação a cada vizinho j .



Fonte: Figura retirada de (GRÜNBERG; KEIM; MARET, 2007).

Analogamente, é natural estender a ideia para qualquer número de vizinhos. Desse modo, o parâmetro orientacional para uma partícula com l vizinhos é dado por

$$\psi_l(\mathbf{r}) = \frac{1}{n_m} \sum_{j=1}^{n_m} \exp[i l \theta_{mj}] , \quad (2.6)$$

onde para diferentes tipos de ordenamentos estruturais do sistema, diferentes valores de l devem ser mais relevantes. Para um sistema com simetria quadrangular, espera-se um ψ_4 maior, para um sistema com uma fase alinhada espressiva, espera-se um ψ_2 maior e para uma fase triangular, como já vimos, espera-se um ψ_6 maior.

2.5.2.1 Função de correlação

Conhecendo o parâmetro de ordem orientacional, podemos determinar a função de correlação orientacional do sistema. A função de correlação G_l é dada por

$$G_l(\mathbf{r}) = \langle \psi_l(\mathbf{r}) \psi_l^*(\mathbf{0}) \rangle . \quad (2.7)$$

Conhecendo o comportamento esperado da função de correlação orientacional, e conseguindo calcular segundo as equações (2.6) e (2.7), somos capazes de determinar a existência de uma fase hexática intermediária. Como já apresentado em trabalhos anteriores (ILHA, 2023), o comportamento esperado pode ser visto na tabela 1. Esse comportamento parte da previsão conceitual que pode ser comparada com resultados experimentais e computacionais.

Tabela 1 – Parâmetros de ordem segundo a teoria KTHNY.

Fase	Ordem Translacional	Ordem Orientacional
Cristalina	Quase longo alcance: $G_k(r) \propto r^{-\eta_k}$	Longo alcance: $\lim_{r \rightarrow \infty} G_6(r) \propto \text{constante}$
Hexática (fluido ansiotrópico)	Curto alcance: $G_k(r) \propto e^{-r/\xi_k}$	Quase longo alcance: $G_6(r) \propto r^{-\eta_6}$
Fluido isotrópico	Curto alcance: $G_k(r) \propto e^{-r/\xi_k}$	Curto alcance: $G_6(r) \propto e^{-r/\xi_6}$

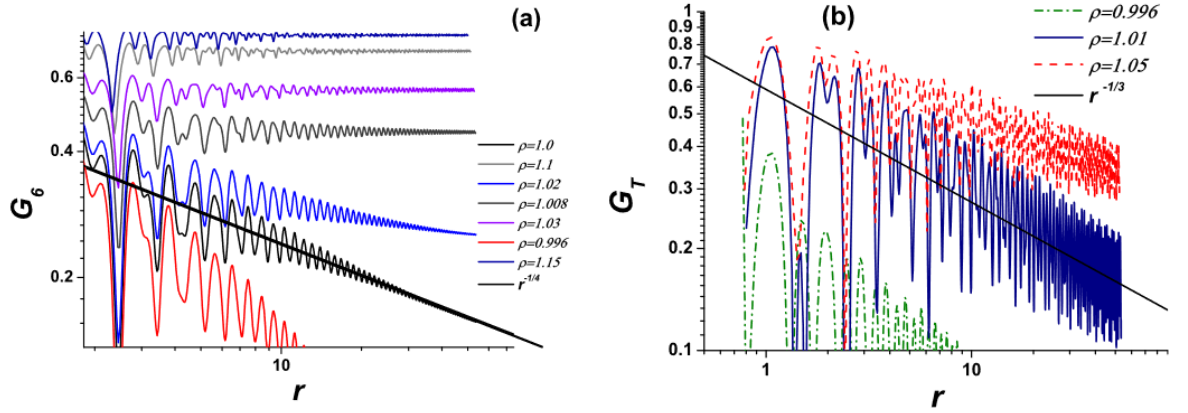
Fonte: Figura adaptada de (ILHA, 2023).

O comportamento físico esperado pode ser visto na figura 6. Analisando o comportamento da correlação orientacional, a figura 6 (a), vemos que existem densidades menores que um que apresentam um comportamento de curto alcance, uma densidade $\rho = 1$ que apresenta um decaimento de quase-longo alcance e densidades $\rho > 1.02$ que apresentam um comportamento de longo alcance. A partir dessa análise, podemos identificar o comportamento das fases somente a partir do comportamento de G_6 .

2.5.3 Alguns resultados para sistemas bidimensionais

O estudo de possíveis fases termodinâmicas bidimensionais não são tão antigos. Até pouco tempo, não se tinha conhecimento de estruturas cristalinas desse tipo que não fossem triangulares. Porém, hoje em dia sabe-se da existência de uma série de estruturas distintas triangulares ou não (MILLER; CACCIUTO, 2009). Resultados experimentais

Figura 6 – Função de correlação (a) orientacional e (b) translacional do sistema para uma série de densidades ρ .



Fonte: Figura extraída de (GAIDUK et al., 2019).

que indicam uma transição bidimensional em duas etapas são relatados a bastante tempo. Conhecemos comportamentos relacionados para sistemas de coloides carregados com blindagem coulombiana (MURRAY; WINKLE, 1987), em redes coloidais em expansão livre formada por poliestireno (TANG et al., 1989), ou até mais recentemente em sistemas biológicos de colônias de bactérias e insetos (RAMOS et al., 2008).

Ainda hoje é alvo de estudo a busca por encontrar sistemas experimentais com estruturas bidimensionais com ordenamento diferente da rede triangular. Já foi observado, por exemplo, uma fase quadrada de uma camada de átomo de ferro sobre grafite (ZHAO et al., 2014), além do gelo com simetria quadrada para água confinada em planos de grafite (ALGARA-SILLER et al., 2015). As fases bidimensionais exóticas como a fase *Kagome* e *Stripes*, por exemplo, apresentam uma série de aplicabilidade de cunho científico e tecnológico. A fase *Kagome* é de interesse para óptica não-linear (IM; HUSAKOU; HERRMANN, 2009), spintrônica (CHISNELL et al., 2015; BOYKO; SAXENA; HARALDSEN, 2020), membranas altamente seletivas (CHEN; BAE; GRANICK, 2011; SARIKAVAK-LISESIVDIN et al., 2020) ou ainda no efeito de Nernst de campo zero para um semi-metal Weyl (GUIN et al., 2019). De maneira análoga, a fase *Stripes* também apresenta uma série de aplicações como a ciência de nanoeletrônica com fios de espessura nanométrica (MENDOZA; BATTI, 2009), cristais fotônicos (TIERNO, 2014), isolantes topológicos (LOEHR et al., 2018) e questões de eficiência quanto a molhabilidade de superfícies (KAVOUSANAKIS; COLOSQUI; PAPATHANASIOU, 2013).

A indicação de uma fase hexática já foi encontrada até em sistemas estacionários de não-equilíbrio de matrizes de bolhas magnéticas acionadas por um campo magnético CA (SESHADRI; WESTERVELT, 1992), em sistemas de esferas hertzianas (GAIDUK et al., 2021). Verificamos ainda o comportamento da teoria KTHNY computacionalmente

para coloides super-paramagnéticos (ZAHN; LENKE; MARET, 1999) ou em redes de vórtices supercondutores (FRANZ; TEITEL, 1994).

A previsão da teoria KTHNY é feita com a introdução de uma fase hexática mediada por duas transições contínuas (segunda ordem), porém, resultados computacionais recentes indicam que nem sempre o sistema se comporta dessa maneira. Sabemos que transições descontínuas foram reportadas em modelos de caroço duro (BERNARD; KRAUTH, 2011), em sistemas com potencial de Lennard-Jones (PATASHINSKI et al., 2010), potenciais de Morse (TOLEDANO et al., 2021), assim como para altas pressões em modelos *Core-Softened* (DUDALOV et al., 2014), além do potencial Yukawa e o sistema de disco rígido (RYZHOV; TAREYEVA, 2002).

3 MODELO E METODOLOGIA COMPUTACIONAL

O capítulo 3 é destinado à apresentação do modelo computacional utilizado, da metodologia empregada e do ferramental necessário para análise.

3.1 Modelagem computacional de sistemas físicos

Uma das maneiras de estudar a natureza e os seus processos é a partir da simulação computacional. Sendo essa a metodologia que usaremos para estudar o sistema, se faz necessário apresentar a modelagem em si.

Uma descrição fundamental parte da proposta de um modelo baseado em conceitos de Mecânica Quântica. Para essa descrição, exigimos um poderio computacional condizente com a capacidade de resolver a evolução temporal através da equação de Schrödinger para todas as partículas do sistema. Assim, o preço para uma descrição que utilize métodos provenientes da Mecânica Quântica é de uma demanda computacional muito grande. Sistemas com descrições dessa maneira, além de demandarem muitas aproximações para se resolver a equação de Schrödinger, são usualmente compostos por dezenas de átomos - chegar a centenas ou milhares exige o uso de supercomputadores. Alternativas de melhoria de desempenho computacional são amplamente estudadas – uma das alternativas recentes seria o desenvolvimento de uma Computação Quântica (CALEFFI et al., 2022).

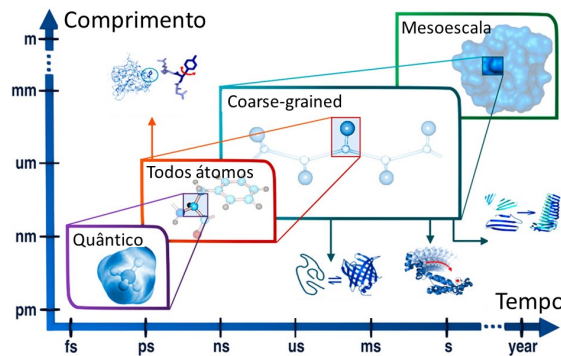
A Física computacional não se baseia exclusivamente na análise de sistemas quânticos. Eventualmente, uma visão de escala maior é suficiente para a descrição de interações que regem o comportamento macroscópico do sistema. Simular sistemas compostos de milhares de partículas é uma maneira eficiente de analisar a natureza. O termo modelagem de multiescala nos auxilia no entendimento desse processo. Se a interação pode ser representada a partir de interações de escalas maiores que a Mecânica Quântica, podemos recorrer a outros tipos de modelagem que façam uma interação atômica (molecular) do sistema.

Se o ferramental utilizado pode variar dependendo da escala de tamanho, interação e grandeza temporal desejada, podemos pensar em algo semelhante para a modelagem em si. O termo *Coarse-Grained* (CG) surge como uma maneira de diminuir graus de liberdade do sistema com o objetivo de ampliar a capacidade de ação computacional (SOKHAN; SEATON; TODOROV, 2023).

Simulações CG representam um ganho considerável no aspecto computacional,

diminuindo o tempo de simulação em diversas ordens de grandeza (FRITZ et al., 2009). Para melhor entendermos o comportamento de sistemas físicos em escalas diferentes, podemos analisar a figura 7, onde identificamos as limitações espaciais e temporais de uma série de métodos empregados para modelar sistemas.

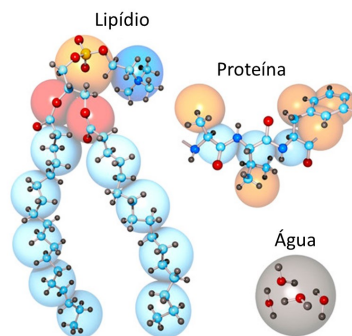
Figura 7 – Representação esquemática de escalas temporais e espaciais para simulações.



Fonte: Figura adaptada de (KMIECIK et al., 2016).

Horizontalmente, da esquerda para a direita na figura 7, temos um aumento temporal na escala das simulações. Simulações atomísticas com grande detalhamento apresentam um impedimento computacional de serem feitas para escalas temporais grandes. Porém, análises em escalas menores são utilizadas para a determinação de parâmetros para modelos utilizados na escala CG ou detalhes finos que perdemos numa aproximação mais grosseira. O mesmo se aplica para o tamanho do sistema: simular sistemas cuja escala de comprimento é da ordem de micrômetros (ou maiores) é praticamente impossível com uma descrição atomística das componentes do sistema, mas factível ao utilizarmos uma abordagem CG.

Figura 8 – Representação esquemática de um conjunto de átomos agrupados em monômeros, diminuindo os graus de liberdade do sistema.



Fonte: Figura extraída de (KMIECIK et al., 2016).

Assim, simulações do tipo CG permitem a diminuição dos graus de liberdade do sistema, diminuindo o custo computacional. Para Dinâmica Molecular, por exemplo,

utilizamos partículas esféricas que correspondem ao modelo CG de um grupo de átomos. Como podemos ver na figura 8, combinamos em um monômero um conjunto de átomos – ou mesmo de moléculas – de forma a reduzir a complexidade do sistema.

Cientificamente, é necessário certificarmos que estamos reproduzindo corretamente as propriedades termodinâmicas. A partir dessa ideia, é formulado o potencial efetivo da interação entre os monômeros. Esse potencial é o responsável por reproduzir as propriedades de interesse no sistema (MCCARTY et al., 2012).

3.2 A técnica de Dinâmica Molecular

O objetivo de estudo dentro da Dinâmica Molecular (MD, do inglês *Molecular Dynamics*) é calcular a evolução temporal de um sistema, conhecendo as posições e velocidades das partículas que o constituem, e como estas partículas interagem. Para descrever a evolução do sistema, é natural pensar em termos da solução da equação de movimento em todo instante de tempo. Uma vez que estamos em uma escala de tamanho maior que um átomo, é possível buscar a solução numérica das equações clássicas para cada uma das N partículas do sistema,

$$\mathbf{f}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i , \quad (3.1)$$

onde o subíndice i indica a i -ésima partícula. Nesta equação a derivada temporal segunda da posição é escrita como

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} , \quad (3.2)$$

onde $\ddot{\mathbf{r}}_i$ é a aceleração da i -ésima partícula. A força de interação responsável pela equação de movimento é dada por um conjunto de potenciais empíricos U_i ,

$$\mathbf{f}_i = -\nabla U_i . \quad (3.3)$$

Os potenciais que descrevem a interação entre as diferentes partículas, usualmente chamados de Campo de Força, são essenciais para a formulação da evolução temporal do sistema. Conhecendo o conjunto de potenciais de interação, a equação (3.1) pode ser integrada em um intervalo de tempo suficientemente longo. A análise em um intervalo de tempo de simulação naturalmente longo é necessária para que o sistema atinja um estado de equilíbrio, de modo que o princípio ergódico garanta que as médias temporais das grandezas físicas sejam equivalentes às médias de ensemble (ALLEN; TILDESLEY, 2017).

3.2.1 Métodos de Integração

Para resolver as equações de movimento, é natural sermos levados diretamente para a necessidade de integrar essas equações. Existem uma série de maneiras distintas de

fazer essas integrações, sendo uma das mais utilizadas o método de *velocity*-Verlet, que surge do método de Verlet (1967).

Consideremos primeiramente para entendermos o método de Verlet, um intervalo de tempo infinitesimal, que chamaremos de δt . Fazendo duas expansões de Taylor da posição $\mathbf{r}(t)$, para um instante de tempo futuro e passado, $t + \delta t$ e $t - \delta t$, respectivamente, podemos escrever estas expansões como

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2 + \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\delta t^3 + O(\delta t^4) \quad (3.4)$$

e

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2 - \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\delta t^3 + O(\delta t^4), \quad (3.5)$$

onde $\mathbf{a}(t) = d^2\mathbf{r}/dt^2$ e $\mathbf{b}(t) = d^3\mathbf{r}/dt^3$. Podemos somar as duas expressões acima e obter

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \delta t^2\mathbf{a}(t) + O(\delta t^4). \quad (3.6)$$

O algoritmo de Verlet, na sua forma básica, possui um erro da ordem de δt^4 , como pode ser visto na equação (3.6). Nas equações de movimento que são provenientes das leis de Newton cada i -ésima partícula possui uma aceleração dada por

$$\mathbf{a}_i(t) = -\frac{1}{m_i}\nabla U(r_{ij}). \quad (3.7)$$

Assim, o cálculo da força nos fornece as novas posições a partir da integração da equação de Newton. Para essa forma do algoritmo de Verlet, as velocidades não são geradas diretamente. Obter as velocidades é especialmente importante uma vez que nos permitirá determinar a energia cinética das partículas, além de auxiliar no cálculo de propriedades de transporte do sistema. O cálculo da velocidade será definido a partir da diferença das equações de $\mathbf{r}(t + \delta t)$ e $\mathbf{r}(t - \delta t)$, sendo representada como

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t} + O(\delta t^2), \quad (3.8)$$

apresentando agora um erro para o valor da velocidade da ordem de δt^2 . As equações (3.6) e (3.8) compõem o algoritmo de Verlet.

O algoritmo original de Verlet apresenta alguns problemas, como o controle pleno das velocidades e a necessidade de conhecer posições em um intervalo de tempo inicial e de $-\delta t$. Como sugestão de modificações destacamos o método de integração chamado de *velocity*-Verlet (SWOPE et al., 1982). A modificação é feita de modo que agora teremos um algoritmo que armazena posições e velocidades simultaneamente, além de minimizar erros de arredondamentos provenientes do algoritmo de Verlet.

A partir desse método de integração, teremos a liberdade para trabalhar usualmente a partir de um tempo igual a zero, obteremos as velocidades não mais a partir de uma

divisão de um número muito pequeno e conseguiremos avaliar a posição e a velocidade em simultâneo. De forma simplificada, neste método a integração ocorre em duas etapas, que são intercaladas pelo cálculo da aceleração. Na primeira etapa, conhecendo $\mathbf{a}(t)$ e $\mathbf{v}(t)$, o algoritmo calcula as novas velocidades para um tempo $t + \delta t/2$,

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \mathbf{v}(t) + \frac{\delta t}{2}\mathbf{a}(t), \quad (3.9)$$

para então atualizar as novas posições no tempo $t + \delta t$,

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2. \quad (3.10)$$

Então, as novas forças e acelerações são computadas para um tempo $t + \delta t$, usando a segunda lei de Newton, e obtêm-se as novas velocidades como

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) + \frac{\delta t}{2}\mathbf{a}\left(t + \delta t\right). \quad (3.11)$$

Essa abordagem minimiza os erros relacionados com a integração da velocidade uma vez que as novas posições e velocidades são calculadas simultaneamente para o tempo t .

3.2.2 Termostato e barostato de Nose-Hoover

O método de MD, conforme descrito até aqui, mantém a energia E do sistema constante - considerando que o volume V e o número de partículas N também permaneçam constantes ao longo da simulação. Podemos considerar que estamos no ensemble NVE , ou microcanônico. Contudo, o processo de derretimento ocorre através da troca de energia entre o sistema e o meio, onde flutuações térmicas e mesmo de volume podem ser identificadas. Por exemplo, ao colocarmos uma pedra de gelo sobre uma mesa ela estará trocando energia com um reservatório térmico a uma temperatura T e de pressão p , onde T e p seriam a temperatura e pressão ambiente. Assim, formas de controlar a temperatura e pressão através do acoplamento do sistema de interesse com um reservatório externo é de extrema importância. Para isso, utilizaremos o método de Nosé-Hoover (1984, 1985).

Especificamente, a implementação utilizada no pacote de simulação utilizado é como segue. As equações de movimento são oriundas das propostas por Shinoda, Shiga e Mikami (2004), onde existe combinação de equações hidrostáticas (MARTYNA; TOBIAS; KLEIN, 1994) com a energia de deformação da caixa¹ (PARRINELLO; RAHMAN, 1981). Não somente, o método utiliza o algoritmo de longas cadeias de Nosé-Hoover (HOOVER, 1985) aliando o controle da temperatura. O sistema utilizando o termostato e o barostato de Nosé-Hoover apresenta uma série de parâmetros ajustáveis que permite controlar

¹ Ao fixar a pressão da caixa de simulação, precisamos permitir que o volume varie. Para sistemas assim, é comum analisarmos técnicas que variem o tamanho do sistema (ANDERSEN, 1980) ou a forma da caixa de simulação (PARRINELLO; RAHMAN, 1980). Essas são formas usuais de trabalhar Dinâmica Molecular para um sistema isotérmico-isobárico (BORDIN, 2013).

pressão e temperatura do sistema, tornando possível a integração das novas equações a partir do método de *velocity*-Verlet. Nesta aproximação se assume que o sistema está em contato com um banho externo de calor, de modo que esse reservatório externo deva gerar influências na flutuação da temperatura. Desta forma, na implementação do termostato e barostato de Nosé-hoover considera-se um conjunto de equações clássicas estendidas, onde a lagrangeana do sistema considera também o banho térmico. As flutuações do parâmetro de escala temporal ocorre ao passo em que existe a troca de calor entre o banho térmico e o sistema, garantindo que tenhamos um comportamento isotérmico.

Especificamente, o método de Shinoda (2004) consiste em resolver as equações mostradas a seguir para controlar a pressão e a temperatura do sistema. Tal aproximação é de especial interesse, pois torna-se possível utilizar a integração das equações pelo método de *velocity*-Verlet, que é a abordagem utilizada pelo pacote de simulação LAMMPS (THOMPSON et al., 2022), acrônimo de “*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*”, utilizado nesse trabalho. As equações de movimento são então resolvidas para o sistema estendido, a fim de levar em conta as flutuações de energia e de volume da caixa de simulação e do reservatório de calor e pressão, como segue:

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{\mathbf{p}_g}{W_g} \mathbf{r}_i, \\
\dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}_i - \frac{\mathbf{p}_g}{W_g} \mathbf{p}_i - \frac{1}{N_f} \frac{\text{Tr}[\mathbf{p}_g]}{W_g} \mathbf{p}_i - \frac{p_\xi}{Q} \mathbf{p}_i, \\
\dot{\mathbf{h}} &= \frac{\mathbf{p}_g}{W_g} \mathbf{h}, \\
\dot{\mathbf{p}}_g &= V(\mathbf{P}_{\text{int}} - \mathbf{I}P_{\text{ext}}) - \mathbf{h} \sum \mathbf{h}^t + \left(\frac{1}{N_f} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \right) \mathbf{I} - \frac{P_{\xi_1}}{Q_1} \mathbf{p}_g, \\
\dot{\xi}_k &= \frac{P_{\xi_k}}{Q_k} \quad \text{para } k = 1, \dots, M, \\
\dot{p}_{\xi_1} &= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \frac{1}{W_g} \text{Tr}[\mathbf{p}_g^t \mathbf{p}_g] - (N_f + d^2)kT_{\text{ext}} - p_{\xi_1} \frac{P_{\xi_2}}{Q_2} \\
\dot{P}_{\xi_k} &= \left(\frac{P_{\xi_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - kT_{\text{ext}} \right) - p_{\xi_k} \frac{P_{\xi_{k+1}}}{Q_{k+1}} \quad \text{para } k = 2, \dots, M-1, \\
\dot{p}_{\xi_M} &= \left(\frac{P_{\xi_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - kT_{\text{ext}} \right). \tag{3.12}
\end{aligned}$$

Aqui $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$ são as posições e os momentos da i -ésima partícula do sistema, $\mathbf{h}$ é a matriz celular que surge do algoritmo de listas de vizinhos destinado a otimizar a integração das equações de movimento, $\mathbf{p}_g$ é a forma modular invariante do momento da célula, e $\{\xi_k, p_{\xi_k}\}$ são variáveis e seus momentos conjugados do termostato k das cadeias de Nosé-Hoover, de tamanho M , respectivamente. As constantes m_i , W_g e Q_k são a massa da partícula i , do pistão que atua como controle de pressão no barostato e a massa do acoplamento com o k -ésimo termostato da cadeia de Nosé-Hoover, respectivamente. $N_f = 3N$ é o

número de graus de liberdade do sistema e $\mathbf{I}$ é a matriz de identidade. O parâmetro T_{ext} é a temperatura externa e o parâmetro P_{ext} é a pressão hidrostática, enquanto a pressão interna $\mathbf{P}_{\text{int}}$ é definida por

$$(P_{\text{int}})_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{(\mathbf{p}_i)_{\alpha}(\mathbf{p}_i)_{\beta}}{m_i} + (\mathbf{F}_i)_{\alpha}(\mathbf{r}_i)_{\beta} - (\boldsymbol{\phi}'\mathbf{h}^t)_{\alpha\beta} \right\}, \quad (3.13)$$

onde

$$(\boldsymbol{\phi}')_{\alpha\beta} = \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, \mathbf{h})}{\partial (h)_{\alpha\beta}} \quad (3.14)$$

e a matriz Σ é definida como

$$\Sigma = \mathbf{h}_0^{-1}(\mathbf{t} - \mathbf{I}P_{\text{ext}})\mathbf{h}_0^{t-1}, \quad (3.15)$$

onde $\mathbf{t}$ é o stress aplicado sobre o sistema.

3.3 Unidades reduzidas

Corriqueiramente, simulações computacionais para sistemas microscópicos utilizam valores reais que são considerados muito pequenos. Para ilustrar a ideia podemos pensar em tratar com partículas genéricas, por exemplo, na ordem do raio de Bohr, que pode ser expresso aproximadamente por $a_0 = 5,291 \times 10^{-11}$ m. Para simulações habituais em MD, utilizamos milhares ou centenas de milhares de partículas. Utilizar valores com essa ordem de grandeza resulta na necessidade de trabalharmos computacionalmente com valores pequenos ou em alguns casos grandes demais. Além do comprimento apresentar um valor muito pequeno, outras grandezas físicas corriqueiramente apresentam valores nessa ordem de grandeza, como a energia, tempo, densidade, entre outras.

Tratar números que apresentem ordens de grandezas muito grandes ou muito pequenos resultará em uma série de complicações computacionais. Num primeiro momento estaremos exigindo alocação extra de memória computacional para armazenar uma quantidade maior de informação e, nos aprofundando na questão, introduzimos uma quantidade maior de erro de máquina do trato computacional associado ao cálculo, além de problemas associados ao arredondamento e desaparecimento de informação.

Como solução para problemas assim, uma das proposta é utilizarmos unidades reduzidas. Diversas grandezas termodinâmicas serão apresentadas de forma reduzida, de modo que elas são capazes de determinar o ponto de estado (ou um conjunto de estados) correspondentes com propriedades intimamente relacionadas. Utilizaremos como unidades reduzidas,

$$r^* \equiv \frac{r}{\sigma}, \quad t^* \equiv \left(\frac{\epsilon}{m\sigma^2} \right)^{1/2} t, \quad (3.16)$$

para distância e tempo, respectivamente. Para pressão e temperatura utilizamos.

$$p^* \equiv \frac{p\sigma^3}{\epsilon}, \quad T^* \equiv \frac{k_B T}{\epsilon}, \quad (3.17)$$

onde, σ é o parâmetro de distância, ϵ é o parâmetro de energia e m o parâmetro da massa. Dado que todos os nossos resultados são em unidades reduzidas, e estamos descrevendo um potencial efetivo capaz de descrever qualitativamente o comportamento de diferentes sistemas, utilizaremos até o final do trabalho as grandezas nessa representação sem o uso do caractere $*$.

3.4 Modelo de interação e potencial de caroço amolecido

A interação molecular é descrita pelo potencial intermolecular. Eventualmente certas proposições surgem de forma natural, como por exemplo a proibição de criar duas partículas sobrepostas em uma caixa. Uma formulação nessa linha surge na ideia comum que esses potenciais apresentam uma forte repulsão para curto alcance. Se a interação para partículas próximas é de repulsão, por outro lado, a força de atração atuante em longas distâncias varia de maneira suavizada ao longo da distância entre as partículas (HANSEN; MCDONALD, 2013). Esse comportamento é responsável por uma interação competitiva no sistema.

Um potencial interativo elementar é o potencial de Lennard-Jones (LJ). Como podemos ver na figura 9, o potencial de LJ consegue representar uma série de sistemas interagentes interessantes. Originalmente proposto para o Argônio líquido, o potencial de Lennard-Jones (RAPAPORT; RAPAPORT, 2004) segue a forma

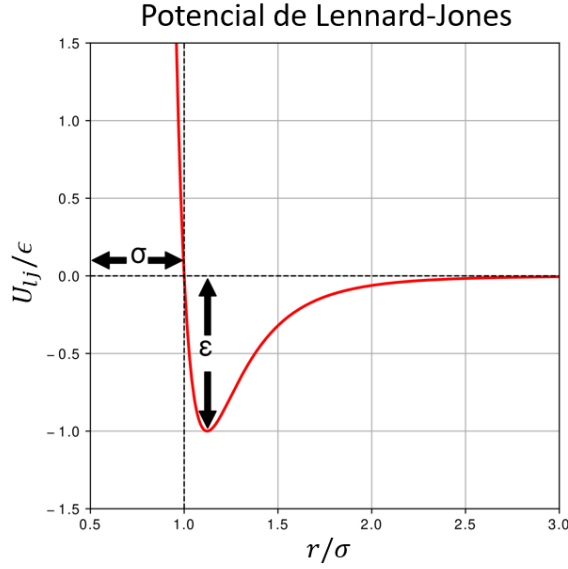
$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.18)$$

onde r_{ij} é a distância entre as partículas i e j . Os parâmetros ϵ e σ representam respectivamente a profundidade do potencial e o deslocamento do gráfico. Esses parâmetros podem ser vistos na figura 9, onde para ilustrar foi adotado os valores de 1 para σ e ϵ (RAPAPORT; RAPAPORT, 2004).

Neste trabalho estamos interessados em descrever o derretimento de sistemas coloidais caracterizados por possuir um caroço duro e uma coroa amolecida, os chamados coloides de caroço amolecido (CA). Estes são modelados por potenciais efetivos caracterizados pela existência de um núcleo rígido e uma região mais suavizada além do núcleo². Esse efeito gera interações competitivas no sistema, produzindo efeitos cientificamente intrigantes. Por exemplo, verifica-se que em sistemas cujo potencial de interação tem um núcleo duro com uma parte negativa, o sistema apresentará uma segunda transição se já

² Uma ideia próxima ao de um ovo frito. A gema seria o núcleo rígido e a clara a região externa amortecida.

Figura 9 – Comportamento do potencial de Lennard-Jones.



Fonte: o autor (2023).

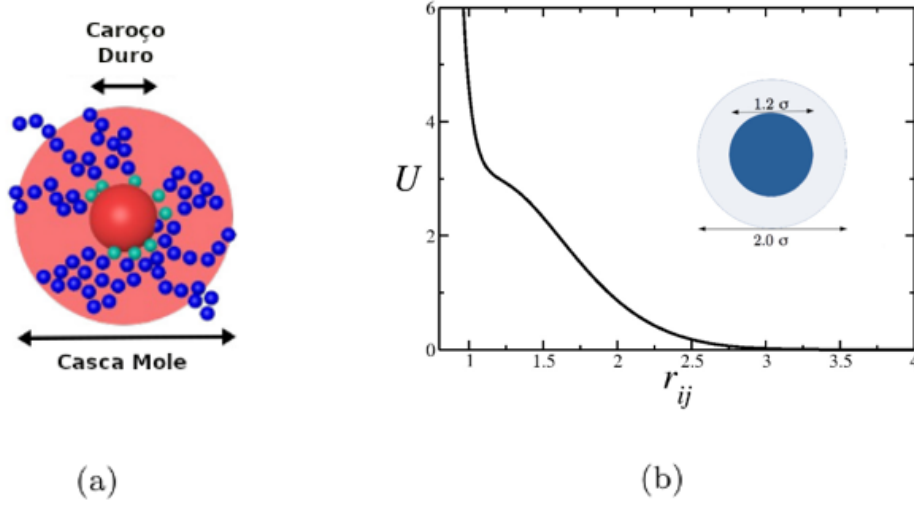
houve uma primeira transição (HEMMER; STELL, 1970). Um resultado especialmente importante para a justificativa da utilização de potenciais desse tipo é demonstrado por Marques et al. (2020), onde os autores demonstram que nanopartículas de sílica (caroço duro) com enxertos poliméricos (coroa amolecida) podem ser modelados de forma efetiva por potenciais efetivos do tipo CA (MARQUES et al., 2020). Uma ideia de enxerto polimérico pode ser visto na figura 10 (a), onde a esfera vermelha central indica o núcleo rígido e as pequenas esferas na volta indicam a região dos enxertos poliméricos da região suavizada. Potenciais do tipo CA são amplamente estudados, existindo diversos modelos propostos (VILASECA; FRANZESE, 2010). Dentre os potenciais que descrevem bem efeitos como o tipo-água, trabalharemos com o potencial do modelo de Oliveira et al. (2006)

O resultado especialmente importante é que controlando as propriedades das camadas de polímeros da figura 10 (a), podemos controlar a forma do potencial efetivo CA indicado pela figura 10 (b). O potencial da figura foi feito segundo o potencial proposto por Oliveira et al. (2006) ,

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + u_0 \exp \left[-\frac{1}{c_0^2} \left(\frac{r_{ij} - r_0}{\sigma} \right)^2 \right], \quad (3.19)$$

onde temos a soma de um potencial de Lennard-Jones com uma repulsão gaussiana de longo alcance centrada em r_0 , com profundidade e largura dadas por u_0 e c_0 , respectivamente. Na equação (3.19), $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ é a distância entre dois discos i e j quaisquer. O potencial tipo-rampa mostrado na figura 10 é obtido utilizando os parâmetros $u_0 = 5$, $c_0 = 1$ e $r_0/\sigma = 0.7$.

Figura 10 – (a) Modelo efetivo para uma nanopartícula com enxertos poliméricos. (b) Exemplo de potencial efetivo tipo rampa. Utilizando como parâmetros $u_0 = 5$, $c = 1$ e $r_0/\sigma = 0.7$.



Fonte: Modelo efetivo adaptado de (MARQUES; BORDIN, 2021). Potencial amortecido extraída de (CARDOSO et al., 2021).

3.5 O Pacote LAMMPS

O pacote de simulação utilizado para a realização da simulação molecular foi o LAMMPS, um código aberto escolhido por apresentar um amplo ferramental computacional para simulações, especialmente via MD (THOMPSON et al., 2022). As simulações aqui apresentadas foram feitas na Workstation Quindim, utilizando processamento serial em um processador i9 12th Silver Lake, com 128 GB de memória ram.

O pacote é especialmente útil no que diz respeito aos modelos de interação de partículas. No caso do nosso modelo efetivo tipo-rampa para coloides, podemos obter o potencial pela soma de diferentes potenciais disponíveis originalmente no LAMMPS, especificamente, os potenciais de Lennard-Jones e Gaussiano (MARQUES; BORDIN, 2021).

Para utilizar o pacote, é necessário a utilização de um *script* de entrada com os parâmetros desejados. Para tal, foi desenvolvido um *script* em Python para construir os arquivos de entrada para o LAMMPS. Um exemplo de código que irá gerar entradas que o LAMMPS interpretará pode ser visto no apêndice A.1. Ao utilizar esse código, garantimos que o código mestre feito em Python atualize na biblioteca utilizada no LAMMPS as novas informações físicas³. A biblioteca utilizada pode ser vista no anexo A.1.

Nesse trabalho simularemos, para três valores de pressões constantes, uma série de temperaturas que, segundo trabalhos recentes, devem apresentar uma série de fases

³ Como exemplo podemos pensar em: pressão, propriedades do potencial ou temperatura como nesse caso, por exemplo.

interessantes (CARDOSO et al., 2021). O objetivo central é revisitar o sistema anteriormente apresentado, com o objetivo de realizar uma análise mais aprofundada no sistema, observando um pouco mais de perto o comportamento das fases e das transições que o sistema apresenta.

3.6 Ferramentas de Análise

O pacote LAMMPS gera uma série de informações importantes, conforme a configuração de entrada do arquivo. Especialmente importante é a saída dos arquivos de posição das partículas a cada instante de tempo. Com esse arquivo podemos, além de observar o sistema em um instante de tempo e a evolução temporal, calcular uma série de parâmetros de interesse. A partir dessas saídas identificamos a parte gráfica do sistema e somos capazes de desenvolver a seção de pós-processamento dos arquivos de trajetórias. O código de pós-processamento foi construído em uma combinação de Fortran 90, Julia e algumas bibliotecas do Python, como Freud. Dentre as propriedades de interesse calculadas, destacamos algumas delas na sequência.

3.6.1 A função de distribuição radial

A função de distribuição radial é a probabilidade de encontrarmos uma partícula a uma distância r de uma partícula fixa. Podemos descrever isso matematicamente utilizando

$$g(r) = \frac{1}{\rho} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^{N-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle, \quad (3.20)$$

sendo ρ a densidade do sistema, N o número de partículas do sistema e δ é o delta de Dirac. A partir da função de distribuição radial somos capazes de determinar a probabilidade de encontrar um par de moléculas genéricas em relação a uma probabilidade da mesma densidade distribuída de forma aleatória⁴ (ALLEN; TILDESLEY, 2017). Esse parâmetro é especialmente útil na representação do sistema quanto ao seu ordenamento sólido ou fluido, por exemplo.

3.6.2 A entropia de excesso de pares e seu cumulante

Para conectar a estrutura e Termodinâmica, podemos calcular a entropia de excesso s_{ex} do sistema. Ela é obtida ao contarmos todas as configurações acessíveis de um fluido real e compararmos com a entropia do gás ideal (DZUGUTOV, 1996). Logo, s_{ex} é uma quantidade negativa que aumenta com a temperatura, assim como a entropia total S (DYRE, 2018; BELL; DYRE; INGEBRIGTSEN, 2020). Podemos

⁴ É como se sentássemos em uma partículas e estivéssemos analisando a posição das próximas partículas vizinhas.

expandir s_{ex} em termos das contribuições de duas partículas, três partículas, ou quantas forem necessárias (GALLIERO; BONED; FERNÁNDEZ, 2011; LASCARIS et al., 2010), escrevendo explicitamente como (KLUMOV; KHRAPAK, 2020)

$$s_{ex} = s_2 + s_3 + s_4 + \dots \quad (3.21)$$

Especificamente, a contribuição de pares pode ser escrita como (BARANYAI; EVANS, 1989),

$$\frac{s_2}{K_B} = -\frac{\rho}{2} \int [g(r) \ln g(r) - g(r) + 1] d\mathbf{r}, \quad (3.22)$$

corresponde a até 95% da entropia de excesso total em fluidos simples, sendo assim a contribuição dominante (RAVECHÉ, 1971; BARANYAI; EVANS, 1989; SHARMA; CHAKRABORTY; CHAKRAVARTY, 2006). O comportamento esperado é que para um gás ideal $s_2 = 0$, enquanto que para uma estrutura cristalina perfeita o resultado esperado é que $s_2 = \infty$, uma vez que essa informação física caracteriza a ordem translacional do sistema (KREKELBERG et al., 2008).

Para sistemas como no modelo de caroço amolecido, s_2 está relacionada com anomalias estruturais. Essa anomalia é caracterizada por um aumento na entropia de pares conforme aumentamos a pressão no sistema – o esperado seria a entropia por pares diminuir sobre compressão (ERRINGTON; TRUSKETT; MITTAL, 2006). Assim, para analisar a ordem translacional de longo alcance, utilizamos o cumulante de s_2 , dado por (KLUMOV; KHRAPAK, 2020)

$$C_{s_2}(r') = -\pi \int_0^{r'} [g(r) \ln(g(r)) - g(r) + 1] x dx, \quad (3.23)$$

onde r' é o limite superior de integração e $x = r/\Delta$, definido como sendo uma relação espacial de modo que o cumulante seja adimensional. Para C_{s_2} , esperamos que divirja para fases sólidas ordenadas e convergirá para fases fluidas e amorfas.

3.6.3 Parâmetro orientacional e parâmetro translacional

A ordem orientacional pode ser analisada a partir do parâmetro de ordem orientacional Ψ_l ,

$$\Psi_l = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N \psi_l(r_m), \quad (3.24)$$

onde ψ_l foi anteriormente definido na equação (2.6), sendo interpretado como o parâmetro de ordem orientacional da ligação local.

A correlação orientacional, vista anteriormente na equação (2.7), nos permite analisar a ordenação orientacional de longo alcance. Para o cálculo da propriedade orientacional e da função de correlação translacional, usaremos as bibliotecas Freud. O Freud é um pacote

em Python de alto nível para processamento e análise de dados (RAMASUBRAMANI et al., 2020). Um exemplo do código utilizado pode ser visto no apêndice A.2.

O parâmetro orientacional auxilia na interpretação da descrição física da rede analisada, considerando os vizinhos mais próximos. O calculo é realizado sobre todos os pares de vizinhos, para todos os valores de l . Tomando como exemplo o caso de Ψ_4 , os vizinhos são as quatro partículas mais próximas. Para o caso de Ψ_6 os vizinhos são dados pela triangulação de vizinhos comuns para uma fase triangular/hexagonal (WALSH; MENON, 2016).

Por outro lado, o parâmetro de ordem translacional carrega a informação física do ordenamento do sistema a partir da função de distribuição radial. A definição do parâmetro translacional vai ser dada, segundo (ERRINGTON; DEBENEDETTI; TORQUATO, 2003), como sendo

$$\tau = \frac{1}{s_c} \int_0^{s_c} |g(r) - 1| dr, \quad (3.25)$$

onde $g(r)$ é a função de distribuição radial e s_c é o corte numérico⁵. Para um gás ideal (fluido completamente descorrelacionado), temos que $g(r) = 1.0$ para distâncias da ordem do diâmetro da partícula e $\tau \rightarrow 0$. Para fluidos com correlação de longo alcance e para sólidos cristalinos, $g(r) \neq 1.0$ até longas distância, e $\tau > 0$ por consequência. É interessante ressaltar que a entropia de excesso e o parâmetro de ordem translacional estão conectados, uma vez que ambos dependem do desvio da $g(r)$ do valor unitário.

3.7 Detalhes da simulação

O sistema simulado consiste em uma caixa quadrada bidimensional. Iniciamos o sistemas com 5000 partículas, distribuídas de forma aleatória e com velocidades iniciais retiradas de uma distribuição gaussiana à temperatura $T_i = 0.10$, e realizamos uma série de simulações a pressão constante, a fim de construir a isóbara de aquecimento. Esse tipo de definição é representado pela nomenclatura usual denominando de *ensemble* NpT .

Com as partículas dentro da caixa, foi realizada a termalização de modo que o sistema possa atingir um estado de equilíbrio⁶. Após 1×10^6 passos de termalização o sistema realiza 50×10^6 passos de produção de dados na temperatura T_i . Após, a última configuração do sistema é utilizada como posições e velocidades iniciais da simulação à temperatura $T = T_i + \Delta T$, onde $\Delta T = 0.02$. Repetimos esse processo de aumento da temperatura até atingir $T_f = 0.20$. Durante os passos da simulação, o LAMMPS escreve um arquivo de saída de posição a cada 5000 passos após a termalização. Esse arquivo de

⁵ Definido 30, como podemos ver na linha 83 do código B.1 no anexo B.

⁶ Um exemplo do funcionamento da caixa durante o processo de termalização pode ser acessado no link <<https://youtu.be/IMgLIWTPNXM>>

trajetórias é utilizado para obter as quantidades de interesse através do pós-processamento, utilizando códigos desenvolvidos pelo grupo ou por outros grupos. Após, é utilizado a configuração final obtida desta curva de aquecimento como a configuração inicial da curva de resfriamento. De forma análoga, o sistema inicia a temperatura $T_i = 0.20$, e vamos resfriando o sistema com um decréscimo $\Delta T = -0.02$ de temperatura até que a temperatura final $T_f = 0.10$ seja atingida. Assim, construímos curvas de aquecimento e de resfriamento ao longo de cada uma das três isóbaras.

A fim de termos uma maior precisão no controle do equilíbrio do sistema, o arquivo que informa as velocidades do sistema, tamanho de caixa, energias e MSD são escritos a cada 100 passos. Além do arquivo auxiliar apresentar uma série de informações físicas importantes, o conhecimento da energia cinética é fundamental para garantirmos a termalização correta do sistema durante a simulação.

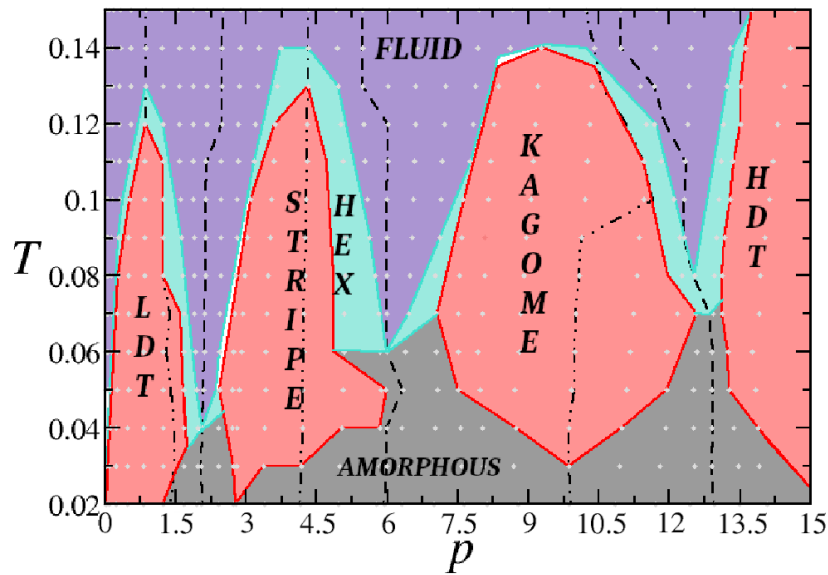
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos, além das discussões físicas.

4.1 Comportamento termodinâmico

Resultados recentes indicam que sistemas bidimensionais apresentam uma série de fases diferentes para o potencial de caroço amolecido. Como apresentado no capítulo 2, fluidos com dimensionalidade reduzida (bidimensional) são um objeto de estudo interessantíssimo. Especificamente, o potencial empregado neste estudo mostra características de polimorfismos, com um grande número de fases sólidas (CARDOSO et al., 2021).

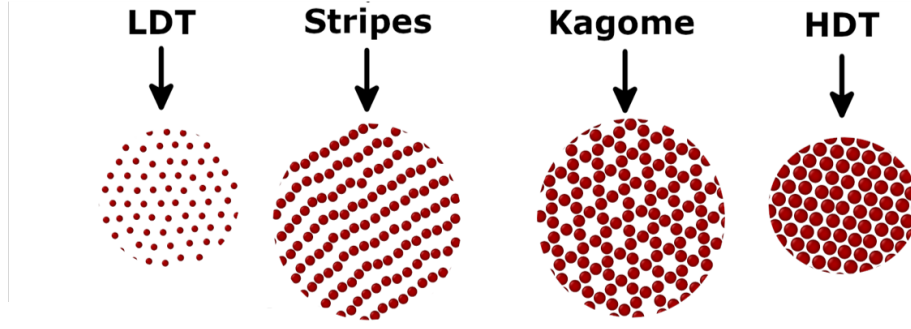
Figura 11 – Diagrama pT para um sistema fluido bidimensional.



Fonte: Figura adaptada da referência (CARDOSO et al., 2021).

Como podemos ver no diagrama da figura 11, Cardoso et al. (2021) já reportaram a existência de quatro fases sólidas (em vermelho), uma região amorfa (em cinza), a região fluida (em azul) e uma região que segundo os autores pode ser hexática (em turquesa). As fases sólidas encontradas são descritas como sendo triangular de baixa densidade (LDT, do inglês *Low Density Triangular*), *Stripe*, *Kagome* e triangular de alta densidade (HDT, do inglês *High Density Triangular*). Uma representação visual das quatro fases podem ser vista na figura 12, onde podemos identificar a simetria dessas fases cristalinas.

Figura 12 – Instantâneo representando as quatro fases encontradas no modelo de coloide que iremos estudar.



Fonte: Figura adaptada da referência (NOGUEIRA; BORDIN, 2022).

Anteriormente Cardoso et al. (2021) fizeram um mapeamento geral do sistema, com o objetivo de descrever um diagrama de fase amplo. Contudo, a análise de um diagrama dessa maneira exige uma quantidade expressiva de simulações, de modo que detalhes do derretimento para as diferentes fases não foram abordados amplamente. De fato, os próprios autores indicaram que existem regiões onde não há certeza da existência de fase hexática, por exemplo. Utilizando um número pequeno de partículas, e focando somente na fase *Kagome*, não houve indícios de fase hexática intermediária e nem uma transição contínua, como previsto pela teoria KTHNY (ILHA, 2023). Como tal resultado pode ser espúrio, decorrente de simulações curtas e com poucas partículas, se faz necessário revisitar o derretimento da fase *Kagome*.

A nossa proposta agora é analisar não somente a fase *Kagome*, mas também a triangular de baixa densidade e a *Stripe*, que correspondem às pressões 1, 4 e 9. Cardoso et al. (2021) utilizaram 2000 partículas, enquanto que no trabalho anteriormente realizado foi utilizado somente 500 partículas (ILHA, 2023). Aqui revisitamos o sistema com 5000 partículas.

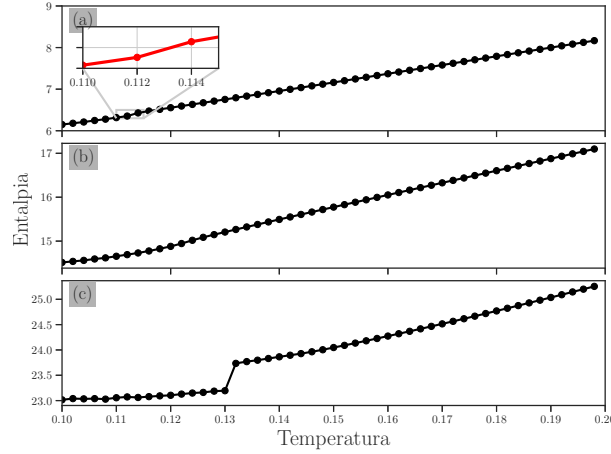
4.1.1 Entalpia e calor específico

Para o sistema no ensemble NpT , com número de partículas, pressão e temperatura constantes, utilizaremos a entalpia como parâmetro termodinâmico de interesse. O comportamento da entalpia durante o aquecimento pode ser visto na figura 13, onde a representação é dada em termos da energia interna, da pressão e do volume do sistema, na forma

$$H = U + pV . \quad (4.1)$$

A entalpia apresenta três comportamentos diferentes para cada valor de pressão. O comportamento distinto começa a dar indícios de termos transições de fase distintas.

Figura 13 – Comportamento da entalpia do sistema para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c). A fase LDL apresenta uma descontinuidade na região indicada pela curva vermelha. A fase *Stripes* apresenta uma inversão na inclinação suave. A fase *Kagome* apresenta uma descontinuidade acentuada em torno da temperatura 0.13



Fonte: O autor (2023).

Começaremos com a primeira pressão, para a fase LDT. Como podemos ver na figura 13 (a) a entalpia cresce linearmente com o aumento da temperatura. Aproximando a curva na região de temperaturas entre 0.110 e 0.116, somos capazes de identificar uma diferença na inclinação no comportamento da entalpia. Termodinamicamente, somos levados a pensar na existência de algum efeito interessante nessa região, como alguma transição de fase.

A segunda pressão é associada com a fase *Stripes*. O comportamento representado na figura 13 (b) difere do observado no caso anterior. A entalpia da fase *Stripes* apresenta uma mudança suave de inclinação que pode ser identificada mais facilmente. Anterior e próximo à temperatura em torno de 0.124, a entalpia apresenta um comportamento de crescimento, mesmo que com uma baixa inclinação. Diretamente após a temperatura de 0.124 o comportamento da entalpia assemelha-se a um comportamento com inclinação aparente oposta, porém, de difícil identificação.

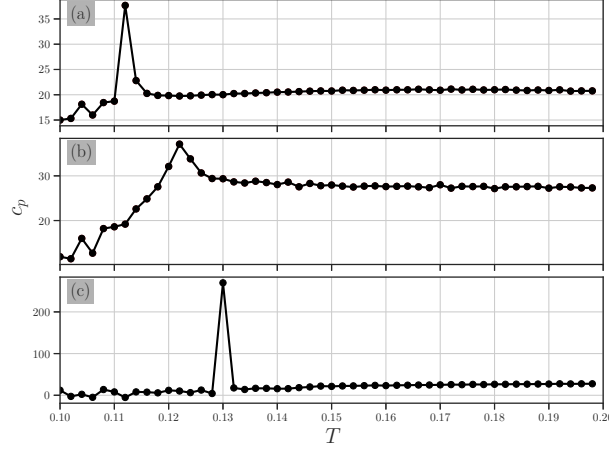
Por fim, para a pressão associada com a fase *Kagome*, representado na figura 13 (c), identificamos um comportamento que difere consideravelmente dos casos anteriores. A entalpia para esse sistema apresenta uma descontinuidade expressiva entre as temperaturas 0.130 e 0.132, indicando um comportamento termodinâmico distinto entre essas duas regiões.

A entalpia do sistema é importante para compreendermos e descrevermos a Termodinâmica do sistema. Porém, como visto, a inclinação dessa curva também pode ser analisada. Para melhor compreendermos o comportamento e o efeito da inclinação, é conveniente tomarmos o conhecimento do papel da derivada física das curvas.

Conforme discutido, é interessante analisarmos as funções resposta para compre-

ender o cenário de uma transição de fase. Assim, obtemos o calor específico a pressão constante através da derivada da entalpia pela temperatura para pressão constante,

Figura 14 – Comportamento do calor específico do sistema para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c).



Fonte: O autor (2023).

$$c_p = \frac{1}{N} \left(\frac{dH}{dT} \right)_P . \quad (4.2)$$

O resultado das derivadas numéricas da entalpia de aquecimento pode ser visto na figura 14. Para a primeira pressão, vemos que a descontinuidade observada na entalpia resulta em um calor específico com uma pequena flutuação até a região da inclinação, apresentando um salto e logo em seguida retornar para um valor mais baixo, diminuindo novamente para um valor que permanece aproximadamente constante. Para a segunda pressão, mesmo que exista um máximo numa região próxima do caso anterior, o comportamento na vizinhança é um pouco diferente. Anterior ao máximo da função, o calor específico apresenta um crescimento diferentemente do caso anterior. Para temperaturas diretamente posteriores o calor específico diminui de maneira suavizada até atingir um valor aproximadamente constante. Para a terceira pressão, assim como no caso da respectiva entalpia, observamos um comportamento distinto. O calor específico apresenta um comportamento com pouca variação até apresentar uma descontinuidade.

Como podemos ver na figura 14 (a) e (b), o calor específico atinge valores máximos relativamente baixos se comparados com o comportamento apresentado na figura 14 (c). A flutuação vista no calor específico da fase *Kagome* torna-se tão pequena, visto o valor que o calor específico assume na transição de fase com uma descontinuidade tão expressiva como visto na figura 13 (c).

Termodinamicamente temos indícios importantes acerca do comportamento do sistema e, especialmente, sobre as suas transições termodinâmicas. O estudo da entalpia e do calor específico, apesar de importantes para a caracterização física, indicam a necessidade

de introduzir novos parâmetros informativos. Surge de maneira natural a demanda por um entendimento estrutural do sistema para compreender mais profundamente o cenário do derretimento do sistema.

4.2 Resultados Estruturais

A teoria KTHNY baseia-se na análise estrutural do sistema, tanto orientacional quanto translacional. É a partir de propriedades estruturais que somos capazes de identificar o tipo de fase que o sistema apresenta a cada configuração de pressão e temperatura analisado. Assim como apresentado anteriormente, as análises começarão com o parâmetro de ordem orientacional local, sua função de correlação e a ordem orientacional, ψ_l , G_l e Ψ_l , respectivamente, apresentados nas equações (2.6), (2.7) e (3.24). Os resultados estruturais serão apresentados para o mesmo sistema no derretimento e no congelamento. Após, apresentamos o comportamento translacional através da função de distribuição radial, do parâmetro de ordem translacional τ e do cumulante da entropia de excesso.

4.2.1 Ordem orientacional

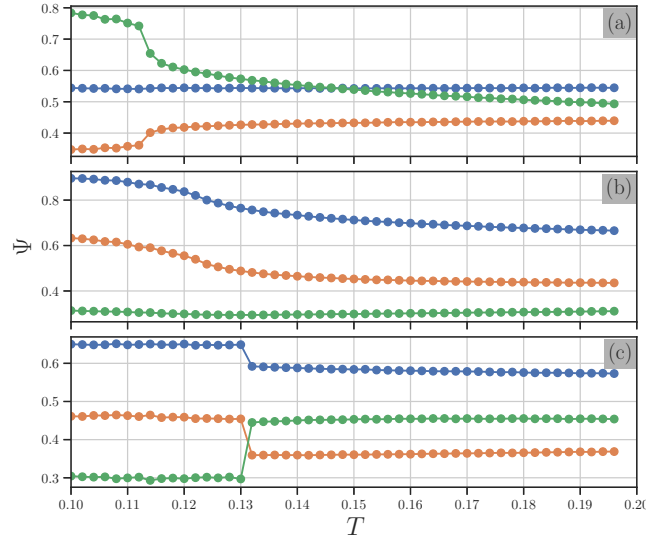
Iremos separar a análise dos parâmetros orientacionais pelo seu comportamento de curto ou longo alcance. Dentro dos dois casos faremos uma análise do sistema no caminho de derretimento e congelamento.

4.2.1.1 Curto alcance

O parâmetro orientacional local é responsável pela caracterização do sistema, carregando fisicamente a informação do número de vizinhos próximos. Aqui, utilizamos três valores de $l = 2, 4$ e 6 para caracterizar a configuração do sistema, de modo que o valor mais alto identifica a quantidade de vizinhos, características do sistema naquela configuração de pressão e temperatura.

A figura 15 apresenta os três comportamentos de interesse durante o aquecimento. Para a fase LDT o valor de Ψ_6 é predominante para aproximadamente metade das temperaturas analisadas, sofrendo uma inversão, onde torna-se predominante a orientação de Ψ_2 , indicando uma simetria de pares mais expressiva. Essa alteração ocorre numa região após a transição, ocorrendo em uma região em torno de temperatura 0.112, como previsto anteriormente pelo comportamento da entalpia. Estruturalmente, o sistema apresenta uma mudança brusca de orientação frente a transição, indicado pela descontinuidade acentuada, porém ainda é possível ver outro Ψ_6 referente a temperatura 0.114 distante dos valores seguintes. Essas mudanças estruturais carregam indícios da existência de além de uma transição termodinâmica do tipo sólido-fluido como esperado, em alguma transição referente a outra fase característica, como por exemplo uma fase hexática.

Figura 15 – Comportamento do parâmetro orientacional do sistema derretendo para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c).



Fonte: O autor (2023).

Para a fase *Stripes*, o comportamento de Ψ é diferente. Como podemos prever analisando a geometria característica dessa fase, uma simetria de pares é visivelmente predominante, o que é refletido no valor de Ψ_2 maior do que os outros valores até mesmo após o derretimento do sistema. Essa orientação diminui, porém, o sistema segue como um fluido com simetria de pares, o que indica um fluido clusterizado, de acordo com o observado anteriormente (CARDOSO et al., 2021).

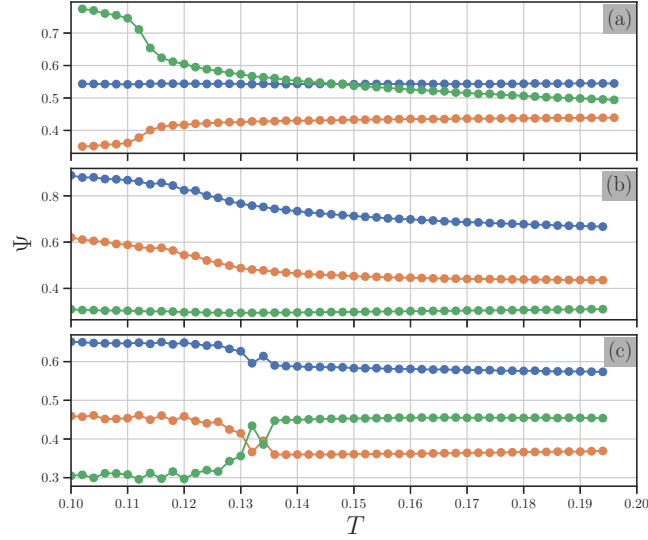
Já a fase *Kagome* apresenta um comportamento discrepante. Em uma região anterior à transição, o comportamento de Ψ_2 assume um valor que é aproximadamente constante, até apresentar uma descontinuidade e seguir com o mesmo comportamento para um valor de Ψ_2 menor.

Em um primeiro momento, chama atenção os valores obtidos na figura 15. Para as duas primeiras pressões, os valores atingem quantidades bem mais elevadas se comparadas com a última pressão. Em um primeiro momento essa análise pode parecer estranha, porém, dada a estrutura tri-triangular da fase *Kagome* esta não apresenta um valor típico de l . Um valor de Ψ_2 indica uma simetria de pares que é suficiente para a descrição da fase *Stripes*, e o mesmo ocorre para Ψ_6 e a fase triangular, porém não há valor de l associado com a fase *Kagome*. Contudo, podemos perceber um aumento abrupto da simetria hexagonal e uma diminuição abrupta da simetria quadrada no ponto de descontinuidade dos respectivos Ψ_l .

Para verificar o sistema ao ser resfriado, analisamos a estrutura durante o congelamento, mostrado na figura 16. O comportamento geral do parâmetro orientacional das fases de menor pressão não difere expressivamente do observado durante o derretimento, figuras 16 (a) e (b). A fase LDT apresenta uma simetria maior para seis vizinhos durante

cerca de metade das temperaturas analisadas, enquanto que a fase *Stripes* apresenta um mesmo comportamento de simetria de pares para todas as pressões.

Figura 16 – Comportamento do parâmetro orientacional do sistema congelando para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c).



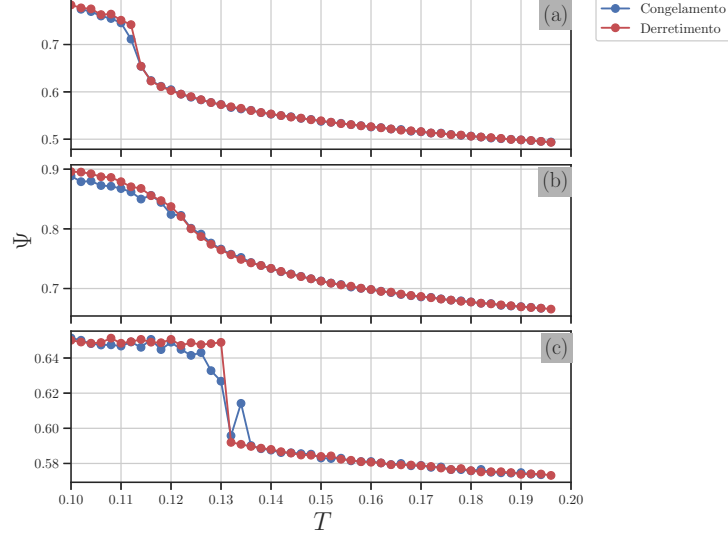
Fonte: O autor (2023)

De fato, a fase *Kagome* chama atenção por apresentar um comportamento diferente. Como vemos na figura 16 (c), o parâmetro orientacional local apresenta uma mudança mais suave em comparação ao derretimento. Agora observamos que estruturalmente a simetria de pares não apresenta uma mudança abrupta no seu valor, pois observamos uma mudança que aparenta ser dada de forma gradual. Do ponto de vista das transições estruturais, observamos que o comportamento a partir dos seus Ψ dominantes não difere fortemente entre os casos de derretimento e congelamento, com exceção da fase *Kagome*. Para a última pressão, o sistema começa a apresentar indícios de ter transições estruturais diferentes no congelamento e no derretimento.

Pensando na transição que ocorre anterior as temperaturas apresentadas como 0.15, vamos comparar os parâmetros orientacionais dominantes até essa temperatura. Na figura 17 está representado, para cada isóbara, o comportamento do Ψ dominante no derretimento e no congelamento. A figura 17 torna mais evidente as diferenças comportamentais ao analisarmos as curvas de aquecimento e resfriamento. Observamos que a maioria dos pontos ao longo das três isóbaras coincidem, com exceção das regiões de transição. Assim, vemos que há histerese.

Estudar o congelamento parece ser especialmente útil para analisarmos a fase *Kagome*, que no derretimento apresentava um comportamento divergente à luz da teoria KTHNY. O comportamento estrutural durante o derretimento apresenta uma descontinuidade expressiva, principalmente se comparado com o comportamento da mesma propriedade para o congelamento, que apresenta uma série de pontos intermediários. A

Figura 17 – Comportamento do parâmetro orientacional dominante do sistema para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c). Para a fase LDT, é apresentado um comparativo de Ψ_6 , enquanto que para a fase *Stripes* e *Kagome* é utilizado o comparativo a partir de Ψ_2 .



Fonte: O autor (2023)

provável origem desta descontinuidade é que durante o derretimento é necessário romper a estrutura cristalina. Mesmo realizando simulações de longo tempo, estas não foram longas o suficiente para garantir que o sistema saísse da fase cristalina para a hexática e então para a fluida. Ao realizarmos o caminho inverso, vindo de uma fase fluida, o tempo de simulação é longo o suficiente para que as partículas atinjam o mínimo global de energia. Existem formas sofisticadas de evitar esses mínimos locais, como *simulted annealing*, que consiste em modificar a temperatura do sistema durante a simulação para escapar destes mínimos locais. Contudo, tal abordagem não foi utilizada nesta Dissertação. Isso demonstra como a análise das curvas de congelamento e derretimento é essencial para compreender o cenário da transição de fase.

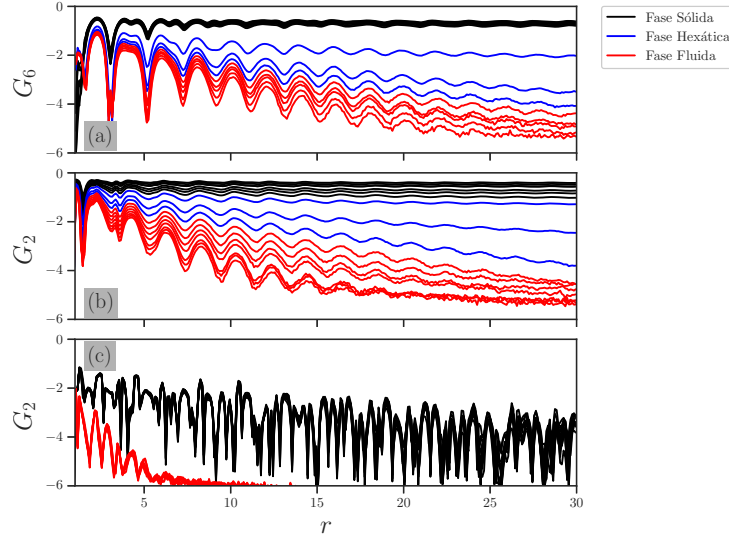
Isoladamente, o parâmetro orientacional local não permite a caracterização da definição de uma fase hexática ou não. Os valores de Ψ são indicativos, enquanto que para a configuração do sistema de longo alcance uma análise aprofundada deve ser feita a partir da função de correlação.

4.2.1.2 Longo alcance

A função de correlação G_l é escolhida a partir do valor de l dominante. Como podemos ver na figura 18, são escolhidos G_6 , G_2 e G_2 , uma vez que durante a região de transição de interesse os valores mais influentes para Ψ foram Ψ_6 , Ψ_2 e Ψ_2 como apresentado na figura 15. O decaimento apresentado na função de correlação nos ajuda na classificação do sistema. Sabe-se que para uma fase sólida estruturada G deve apresentar um

comportamento de decaimento de longo alcance. Para uma fase hexática o comportamento esperado deve ser de decaimento chamado de quase longo alcance. Por fim, para uma fase fluida o sistema deve apresentar um G com decaimento de curto alcance. Começaremos as análises para o derretimento, estudando a descrição das isóbaras com uma transição de fase sólida para fluida, após isso analisaremos o congelamento.

Figura 18 – Comportamento de G do sistema derretendo para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c).

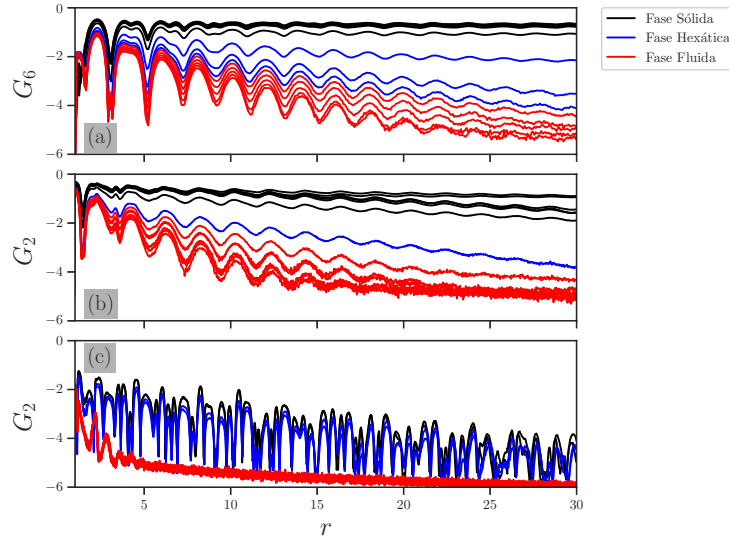


Fonte: O autor (2023).

Para a fase LDT, apresentada na figura 18 (a), identificamos a que para determinadas curvas (ilustrativas para cada temperatura) teremos uma função de correlação que apresenta um decaimento visível. Como observado anteriormente, em uma temperatura acima de 0.112 o sistema apresenta um decaimento caracterizando uma fase hexática intermediária. Com o aumento da temperatura, G possui um comportamento de decaimento típico de um fluido. Já na fase *Stripes*, utilizando $l = 2$, identificamos novamente a existência de uma fase hexática intermediária. Podemos observar uma região onde é visível um decaimento intermediário entre uma região sólida (que não decai) e uma região fluida (que apresenta um decaimento rápido). Por fim, a análise estrutural da fase *Kagome* indica somente dois comportamento distintos. Novamente, não foi observada uma fase hexática existente para esse valor de pressão em um sistema de caroço amolecido (ILHA, 2023). Nesse momento o resultado é condizente com as informações termodinâmicas e estruturais anteriores, pois o sistema não apresentou nenhum comportamento intermediário: fase sólida estruturada ou fase fluida. Surge naturalmente um questionamento guiado pelos resultados estruturais de Ψ : é natural pensarmos que G deve apresentar o mesmo comportamento para as três isóbaras?

Na figura 19 vemos o comportamento da função de correlação para as três isóbaras analisadas durante o resfriamento, seguindo a proposta de analisarmos o valor de l respectivo

Figura 19 – Comportamento de G do sistema congelando para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c).



Fonte: O autor (2023).

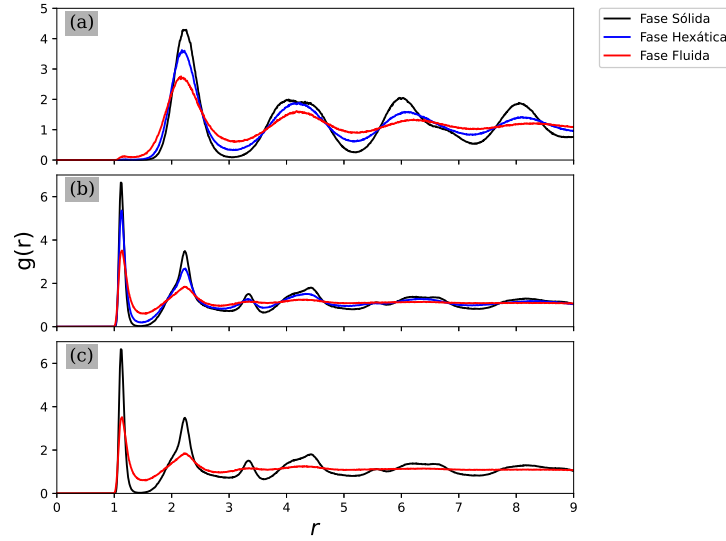
segundo a simetria mais expressiva em Ψ . Como esperado, as duas primeiras isóbaras apresentam um comportamento semelhante ao caso do derretimento. Uma vez que a fase *Kagome* não possui um valor de l associado, o comportamento de G tanto no derretimento quando no congelamento é diferente se comparado com as pressões anteriores, mas agora vemos um comportamento intermediário entre o sólido e o fluido, como indicado pelas linhas azuis. Para classificar como hexático ou não, ainda precisamos analisar o comportamento translacional.

4.2.2 Ordem translacional

Para estudar a estruturação translacional do sistema, podemos recorrer ao recurso da função de distribuição radial. É a partir da RDF que podemos mapear translacionalmente o comportamento da simetria das fases, como mostrado nas figuras 20 e 21. Representando fisicamente observações já levantadas, as primeiras pressões apresentam comportamentos semelhantes entre o congelamento e o derretimento, enquanto que a última pressão apresenta um comportamento distinto.

Analisaremos primeiramente o derretimento. Para a fase LDT, mostrado na figura 20 (a), um comportamento característico de uma fase sólida, de uma fase fluida e de uma região hexática intermediária são observados. As regiões apresentam semelhanças se compararmos as posições de cristas e vales para as diferentes fases. Como a RDF é a probabilidade de encontrarmos uma partícula a uma distância r , é natural esperarmos que uma fase cristalina (curva preta) apresente valores bem definidos conforme a periodicidade a estruturação. As curvas azuis apresentam a região intermediária que, como já vimos, deve partilhar propriedades com a fase cristalina enquanto compartilha características

Figura 20 – Comportamento de $g(r)$ do sistema derretendo para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c). As curvas pretas representam a fase sólida, as curvas azuis representam a fase hexática e as curvas vermelhas representam a fase fluida.



Fonte: O autor (2023).

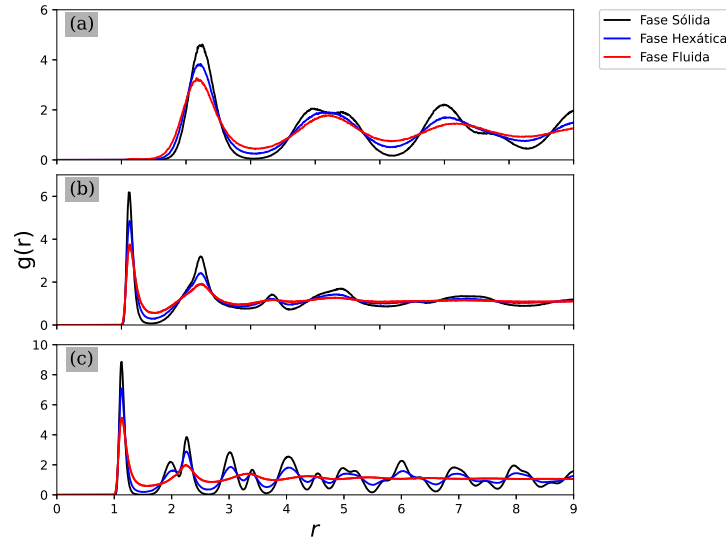
com a fase fluida. Mesmo que o primeiro vale da região hexática da RDF seja maior do que para a fase fluida, a $g(r)$, apesar de apresentar vales e cristas em regiões semelhantes, apresenta uma amplitude menor semelhante ao da região fluida. A curva em vermelho representa uma região fluida, onde o sistema apesar de manter certa simetria da fase cristalina apresenta uma $g(r)$ diferente.

Para a fase *Stripes*, como podemos ver na figura 20 (b), o comportamento é semelhante ao caso anterior. Observamos o comportamento da fase sólida, hexática e fluida do sistema, no qual a $g(r)$ indica uma análise translacional semelhante ao da fase LDT, enquanto que na fase *Kagome*, figura 20 (c), segue o comportamento esperado. Tal qual os dois comportamentos distintos apresentados anteriormente, por exemplo em G_2 na figura 18 (c), a RDF indica uma região cristalina bem estruturada e uma região fluida onde o sistema derrete totalmente.

Na curva de resfriamento, tanto as figuras 21 (a) e (b), apresentam comportamentos esperados de fases sólidas, hexáticas e um comportamento intermediário. Quando analisamos a fase *Kagome*, vemos que a RDF em temperaturas próximas do congelamento apresentam um comportamento translacional intermediário - mais um indicativo que no congelamento conseguimos observar a fase hexática. Analisar o comportamento translacional de curto alcance é útil para construirmos uma ideia de histerese comportamental. O parâmetro de ordem translacional τ é o responsável por informar fisicamente a estruturação do sistema. O parâmetro de ordem translacional pode ser visto na figura 22.

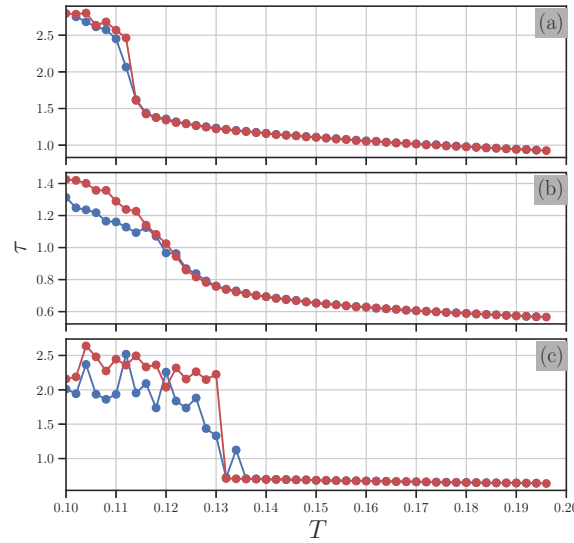
O comportamento do parâmetro de ordem translacional, mostrado nas figuras 22 (a), (b) e (c), segue o observado para o parâmetro de ordem orientacional, figuras 17

Figura 21 – Comportamento de $g(r)$ do sistema congelando para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c).



Fonte: O autor (2023).

Figura 22 – Comportamento de τ do sistema para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c) ao longo das curvas de resfriamento e congelamento.



Fonte: O autor (2023).

(a), (b) e (c). As primeiras pressões apresentam um comportamento muito parecido na fase fluida, independente se realizamos um caminho de aquecimento ou de resfriamento. Porém, quando nos aproximamos da região da transição, vemos que os comportamentos são diferentes. Essa distinção indica, mesmo que inicialmente, um comportamento de histerese no sistema, se analisados a partir dos comportamentos distintos de congelamento e derretimento.

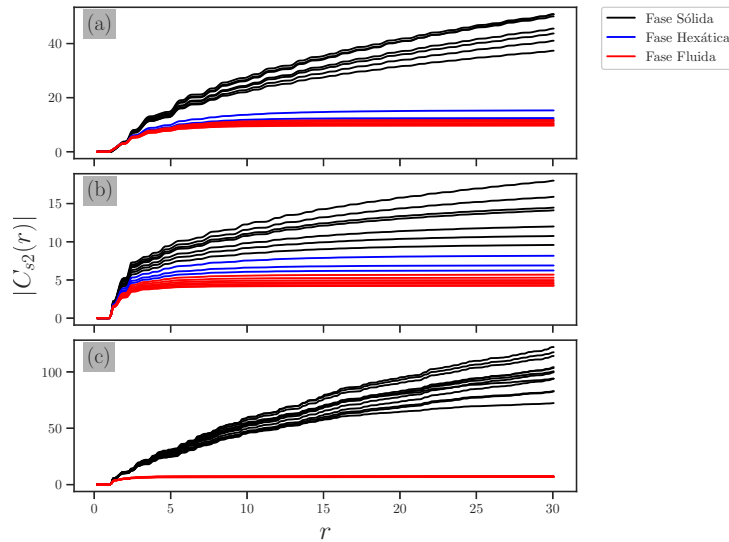
A fase *Kagome*, como vemos na figura 22 (c), apresenta uma região sólida com flutuações de τ . Visivelmente, o que chama atenção é o comportamento na região da

transição, onde a curva de derretimento nos indica uma descontinuidade abrupta, delimitando uma região sólida de uma região fluida. Porém, quando analisamos a curva de congelamento, vemos um comportamento diferente. Durante o resfriamento, o parâmetro orientacional translacional do sistema assume valores intermediários entre um τ próximo de zero (valores esperados para gás e líquidos, uma vez que não teremos contribuição pela RDF) e valores mais altos (esperados para fases sólidas cristalinas ou amorfas).

4.2.3 Cumulante da entropia de excesso

A partir da RDF, somos capazes de calcular uma série de propriedades físicas do sistema, como por exemplo o cumulante da entropia da equação (3.23). Na figura 23 está representado $|C_{s_2}(r)|$ para o sistema analisado.

Figura 23 – Comportamento do módulo do cumulante da entropia de pares do derretimento do sistema para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c).



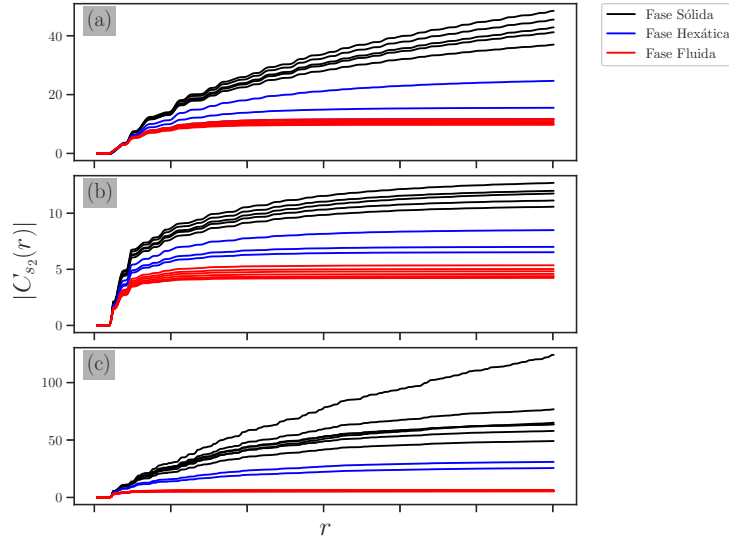
Fonte: O autor (2023).

Para as três pressões, o comportamento é semelhante. Podemos facilmente identificar uma distinção entre uma fase fluida, onde existe uma convergência rápida para um valor constante, e curvas crescentes que indicam uma fase sólida. No meio desses casos, se existir, um comportamento intermediário de uma fase hexática. Para as temperaturas referentes à fase sólida, $|C_{s_2}|$ aumenta com a distância indicando que existe uma ordenação de longo alcance que vai contribuir com o cumulante da entropia. Como já visto anteriormente, as fases LDT e *Stripes* apresentam um comportamento intermediário. Sem surpresas, não foi verificado para a fase *Kagome*, onde detectamos dois comportamentos distintos, indicando uma fase sólida e uma fase fluida sem intermediários.

Fisicamente, é natural pensarmos no valor absoluto do cumulante da entropia a partir do comportamento de crescimento. Nas fases sólidas a inclinação positiva indica

uma ordenação de longo ou quase longo alcance no sistema, resultado natural e previsto, como podemos ver na tabela 1. Na fase hexática intermediária, a inclinação da curva indica um comportamento entre o esperado na fase sólida e na fase fluida. Esse comportamento indica a existência de um ordenamento de menor alcance do que o observado para a fase sólida. Por fim, como esperado, as curvas mais inferiores são representativas de fases fluidas. Os comportamentos das primeiras duas pressões são semelhantes se compararmos o derretimento e o congelamento, porém, como podemos ver no congelamento observamos a existência de comportamentos intermediários indicados pelas curvas azuis na figura 24 (c).

Figura 24 – Comportamento do módulo do cumulante da entropia de pares do congelamento do sistema para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c).



Fonte: O autor (2023)

4.3 Susceptibilidade

Conhecer o parâmetro de ordem orientacional Ψ e o parâmetro translacional τ apresenta informações cruciais para a compreensão da estruturação do sistema. A função resposta associada as susceptibilidades dos parâmetros orientacional e translacional, χ_Ψ e χ_τ , respectivamente, são dadas em termos das suas derivadas ao longo das isóbaras:

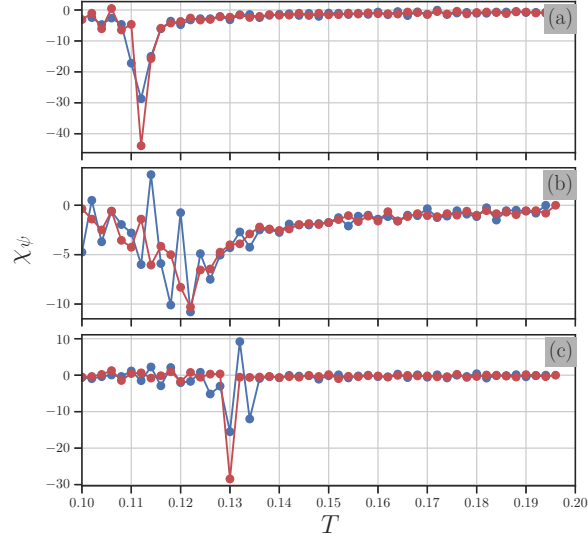
$$\chi_\Psi = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_P, \quad (4.3)$$

e

$$\chi_\tau = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_P. \quad (4.4)$$

De modo comparativo, torna-se coerente analisarmos o comportamento das susceptibilidades comparando para uma mesma pressão o congelamento e o derretimento. O parâmetro translacional já nos informa uma quantidade média para o sistema em cada temperatura, diferentemente do parâmetro orientacional. Para Ψ , usaremos o valor de l mais influente na região da transição, seguindo o comportamento dos gráficos da figura 17.

Figura 25 – Comportamento da susceptibilidade do parâmetro de ordem orientacional do sistema para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c).



Fonte: O autor (2023).

A susceptibilidade orientacional pode ser visto na figura 25. Para a fase LDT, como vemos na figura 25 (a), o comportamento observado é fisicamente semelhante. Ambas cúspides indicam um ponto mínimo em uma temperatura de 0.112. O derretimento apresenta um ponto bem mais abaixo nessa temperatura de transição, se comparado com o congelamento, de modo que esse mínimo indica uma maior inclinação na curva de Ψ da figura 17 para o derretimento.

O que chama a atenção para essa fase, porém, é a existência de mais de um ponto na região da temperatura 0.112, intermediário aos valores de zero e o mínimo global antes e depois, indicando duas transições suavizadas (contínuas) para o congelamento, comportamento que não é observado na curva de derretimento. O sistema apresenta um χ_Ψ com valores próximos de zero até a temperatura de transição, apresentando uma visível descontinuidade, e depois retornando para valores próximos de zero de modo mais suavizado –vemos isso com a existência de outro ponto intermediário antes de retornar para o valor original.

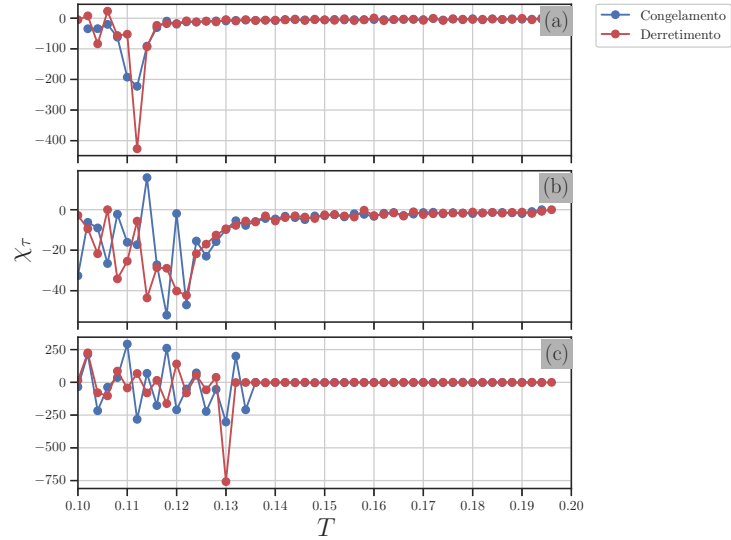
O comportamento para a fase *Stripes* pode ser visto na figura 25 (b). Mesmo que o sistema apresente flutuações na susceptibilidade, o comportamento médio é semelhante, apresentando um mínimo global em uma mesma temperatura. Diferentemente da fase

LDT, a fase *Stripes* sugere a existência de duas transições de fase contínuas, de acordo com a teoria KTHNY.

Por fim, a fase *Kagome* pode ser vista na figura 25 (c). O comportamento do derretimento é observado no valor expressivo da susceptibilidade na temperatura de transição. O sistema no derretimento apresenta um comportamento aproximadamente constante e próximo de zero, com um ponto distante que representa a descontinuidade vista na figura 17 (c). Quando analisamos o congelamento dessa fase, vemos que a existência de pontos intermediários geram um comportamento na susceptibilidade diferentes. Observa-se a existência de um mínimo global em uma mesma temperatura, porém, em temperaturas diretamente menores existem outros pontos intermediários antes de retornar para zero. Em temperaturas acima, vemos que existe uma flutuação na susceptibilidade que surge como decorrência de um comportamento similar ao da figura 15 (c).

A susceptibilidade translacional χ_τ pode ser vista na figura 26. O comportamento é semelhante ao visto na figura 25 para as três isóbaras.

Figura 26 – Comportamento da susceptibilidade do parâmetro de ordem translacional do sistema para as pressões 1.0 (a), 4.0 (b) e 9.0 (c).



Fonte: O autor (2023).

Para a fase LDT, observamos a existência de um comportamento contínuo no congelamento até a temperatura de transição (mínimo global) e após essa temperatura até retornar ao valor inicial observamos a mesma característica. O que não se repete para o caso do derretimento, para temperaturas menores até o mínimo global vemos uma descontinuidade mais expressiva do que a posterior a essa temperatura.

Para a fase *Stripes* observamos, além de flutuações na susceptibilidade, um comportamento mais suavizado entre as regiões de mínimos locais ou global e a sua vizinhança.

A fase *Kagome* apresenta flutuações anteriores a temperatura de transição para

ambos os casos. No congelamento as flutuações são mais expressivas, especialmente próximo da temperatura de transição, se comparado com o derretimento. Mesmo que os mínimos globais coincidam em uma mesma temperatura, o congelamento apresenta um comportamento suavizado.

5 CONCLUSÕES

Ao longo desse trabalho de Mestrado foi utilizado o ferramental da Dinâmica Molecular para abordar um sistema coloidal bidimensional, com o objetivo de compreender como a estrutura cristalina da fase sólida influencia o derretimento e o congelamento do sistema. Utilizando um modelo bem conhecido na literatura, realizamos simulações de aquecimento e resfriamento de três isóbaras, correspondentes à fase LDT, *Stripes* e *Kagome*.

Pudemos observar que de fato a estrutura cristalina afeta o cenário do derretimento (ou congelamento) para o sistema coloidal estudado. A fase de menor densidade, LDT, apresenta sob aquecimento uma transição sólido-hexático-líquido, caracterizado por uma transição sólido-hexático descontínuo e hexático-líquido contínuo - o que está em desacordo com a teoria KTHNY, que prevê duas transições contínuas. O comportamento tipo-KTHNY é recuperado na curva de congelamento, onde a mudança na susceptibilidade orientacional e translacional indica duas transições contínuas. Por outro lado, tanto no derretimento quando no congelamento, a fase *Stripes* possui transições sólido-hexática e hexática-fluido contínuas, satisfazendo o esperado. Contudo, o caso mais intrigante é exatamente o da fase mais exótica, a *Kagome*. O derretimento deste cristal indica uma transição de primeira ordem sólido-fluido, o que viola não somente a teoria KTHNY mas também o teorema de Mermim-Wagner. Contudo, ao analisar a curva de resfriamento observamos indícios de uma fase hexática com estruturação de curto alcance, conforme previsto na teoria KTHNY e não violando o teorema de Mermim-Wagner.

Conseguimos verificar com precisão a região de temperaturas onde ocorre a transição de fase sólido-hexático-líquido para diferentes fases cristalinas do sistema, especialmente na fase LDT. Construímos o ferramental necessário para analisar as propriedades orientacionais e translacionais dos coloides. Contudo, nossas observações mostram que existem novos desafios para descrever não somente o derretimento em si, mas o pré-derretimento. De fato, descrever o cenário do derretimento bidimensional se apresenta como um dos grandes desafios da Física da Matéria Condensada teórica. A enormidade do desafio se reflete no fato que mesmo usando simulações longas, em um processo de aquecimento/resfriamento com um incremento/decrécimo pequeno de temperatura, não foi possível caracterizar com exatidão o cenário de derretimento da fase *Kagome*. Contudo, os resultados apresentados nessa Dissertação contribuem no sentido de auxiliar na descrição dessa zona ainda não completamente desvendada, indicando caminhos para compreendermos esse derretimento. Um caminho, muito utilizado na literatura, é o uso de um número muito maior de partículas - por exemplo, Jaster (2004) usou simulações Monte Carlo no ensemble NVT ,

com $N = 1.048.576$ partículas, para descrever o cenário do derretimento de um sistema de discos rígidos. Bernard e Krauth (2011) usaram o mesmo número de partículas para revisitar o caso de discos rígidos e conseguir mostrar que a transição hexática-sólido triangular é contínua, enquanto que a líquido-hexática é de primeira ordem. Mak (2006) usou 4×10^6 partículas para o mesmo sistema. Tal número de partículas deve ser associado com técnicas que auxiliem a transpor os mínimos de energia, onde destacam-se técnicas baseadas em cadeias de Markov como Dinâmica Molecular com *simulated annealing* (YI; BERNHOLC; SALAMON, 1991) ou *event-chain* Monte Carlo (BERNARD; KRAUTH; WILSON, 2009). Assim, concluimos esse estudo deixando novas perguntas para o futuro.

REFERÊNCIAS

- AI, B. et al. Advanced colloidal lithography beyond surface patterning. *Advanced Materials Interfaces*, v. 4, n. 1, p. 1600271, 2017.
- ALGARA-SILLER, G. et al. Square ice in graphene nanocapillaries. *Nature*, v. 519, n. 7544, p. 443–445, 2015.
- ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. 1. ed. Oxford University: Oxford University press, 2017.
- ANDERSEN, H. C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *Journal of Chemical Physics*, v. 72, p. 2384–2393, 1980.
- BARANYAI, A.; EVANS, D. J. Direct entropy calculation from computer simulation of liquids. *Physical Review A*, v. 40, n. 7, p. 3817, 1989.
- BELL, I.; DYRE, J.; INGEBRIGTSEN, T. Excess-entropy scaling in supercooled binary mixtures. *Nature Communications*, Nature Publishing Group, v. 2020, n. 11, p. 015012, 08 2020.
- BEREZINSKII, V. Destruction of long-range order in one-dimensional and two-dimensional systems having a continuous symmetry group i. classical systems. *Sov. Phys. JETP*, v. 32, n. 3, p. 493–500, 1971.
- BERGERON, H.; LEBEDEV, D.; HERSAM, M. C. Polymorphism in post-dichalcogenide two-dimensional materials. *Chemical Reviews*, v. 121, n. 4, p. 2713–2775, 2021.
- BERNARD, E. P.; KRAUTH, W. Two-step melting in two dimensions: first-order liquid-hexatic transition. *Physical review letters*, v. 107, n. 15, p. 155704, 2011.
- BERNARD, E. P.; KRAUTH, W.; WILSON, D. B. Event-chain monte carlo algorithms for hard-sphere systems. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 80, p. 056704, 2009.
- BINNEY, J. J. et al. *The theory of critical phenomena: An introduction to the renormalization group*. 1. ed. Oxford: Oxford University Press, 1992.
- BONESCHANSCHER, M. P. et al. Long-range orientation and atomic attachment of nanocrystals in 2D honeycomb superlattices. *Science*, v. 344, n. 6190, p. 1377–1380, 2014.
- BORDIN, J. R. *Estudos computacionais sobre a dinâmica e estruturação de fluidos complexos confinados em nanoporos*. Tese (Doutorado em Ciências exatas e da Terra) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- BOYKO, D.; SAXENA, A.; HARALDSEN, J. T. Spin dynamics and dirac nodes in a kagome lattice. *Annalen der Physik*, v. 532, n. 2, p. 1900350, 2020.
- BROVCHENKO, I.; OLEINIKOVA, A. Multiple phases of liquid water. *ChemPhysChem*, v. 9, n. 18, p. 2660–2675, 2008.
- CALEFFI, M. et al. Distributed quantum computing: a survey. *arXiv preprint arXiv:2212.10609*, 2022.

- CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. 2. ed. University of Pennsylvania: John Wiley & sons, 1985.
- CARDOSO, D. S. et al. Structural behavior of a two length scale core-softened fluid in two dimensions. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 566, n. 1, p. 125628, 2021.
- CENCI, R. *Formação de cristais de aglomerados em sistemas de partículas repulsivas*. 69 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Programa de Pós Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2021.
- CHEN, Q.; BAE, S. C.; GRANICK, S. Directed self-assembly of a colloidal kagome lattice. *Nature*, v. 469, n. 7330, p. 381–384, 2011.
- CHISNELL, R. et al. Topological magnon bands in a kagome lattice ferromagnet. *Physical review letters*, v. 115, n. 14, p. 147201, 2015.
- CONG, H. et al. Current status and future developments in preparation and application of colloidal crystals. *Chem. Soc. Rev.*, v. 42, n. 19, p. 7774–7800, 2013.
- DASGUPTA, T.; COLI, G. M.; DIJKSTRA, M. Tuning the glass transition: Enhanced crystallization of the laves phases in nearly hard spheres. *ACS Nano*, v. 14, n. 4, p. 3957–3968, 2020.
- DIEP, H. Magnetic transitions in helimagnets. *Physical Review B*, v. 39, n. 1, p. 397, 1989.
- DIGREGORIO, P. *Phase behavior and topological defects of active brownian particles in two dimensions*. 180 f. Monografia (PhD in Physics) — Physics Department, University of Bari Aldo Moro, Italy, 2020.
- DUDALOV, D. et al. Anomalous melting scenario of the two-dimensional core-softened system. *Physical Review Letters*, v. 112, n. 15, p. 157803, 2014.
- DYRE, J. C. Perspective: Excess-entropy scaling. *The Journal of Chemical Physics*, v. 149, n. 21, p. 210901, 2018.
- DZUGUTOV, M. Universal scaling law for atomic diffusion in condensed matter. *Nature*, v. 381, n. 1, p. 137–139, 1996.
- ERRINGTON, J. R.; DEBENEDETTI, P. G.; TORQUATO, S. Quantification of order in the lennard-jones system. *The Journal of Chemical Physics*, v. 118, n. 5, p. 2256–2263, 2003.
- ERRINGTON, J. R.; TRUSKETT, T. M.; MITTAL, J. Excess-entropy-based anomalies for a waterlike fluid. *The Journal of Chemical Physics*, v. 125, n. 24, p. 244502, 2006.
- FERMI, E. *Thermodynamics*. 1. ed. New York: Dover Publications, 1956.
- FERNANDEZ-RODRIGUEZ, M. A.; ANTONOPOULOU, M.-N.; ISA, L. Near-zero surface pressure assembly of rectangular lattices of microgels at fluid interfaces for colloidal lithography. *Soft Matter*, v. 17, n. 2, p. 335–340, 2021.
- FRANZ, M.; TEITEL, S. Vortex lattice melting in 2d superconductors and josephson arrays. *Physical Review Letters*, v. 73, n. 3, p. 480, 1994.

- FRITZ, D. et al. Hierarchical modeling of polymer permeation. *Soft Matter*, v. 5, n. 22, p. 4556–4563, 2009.
- GAIDUK, E. A. et al. The influence of random pinning on the melting scenario of two-dimensional soft-disk systems. *Molecular Physics*, v. 117, n. 20, p. 2910–2919, 2019.
- GAIDUK, E. A. et al. Anomalous behavior of two-dimensional hertzian sphere system. *arXiv preprint arXiv:2111.13418*, 2021.
- GALLIERO, G.; BONED, C.; FERNÁNDEZ, J. Scaling of the viscosity of the lennard-jones chain fluid model, argon, and some normal alkanes. *The Journal of Chemical Physics*, v. 134, n. 6, p. 064505, 2011.
- GNAN, N. et al. Multiple glass singularities and isodynamics in a core-softened model for glass-forming systems. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 113, p. 258302, 2014.
- GRILLO, F. et al. Self-templating assembly of soft microparticles into complex tessellations. *Nature*, v. 482, n. 1, p. 219–224, 2020.
- GRÜNBERG, H.-H. von; KEIM, P.; MARET, G. *Phase Transitions in Two-Dimensional Colloidal Systems*. 1. ed. Weinheim: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- GUIN, S. N. et al. Zero-field nernst effect in a ferromagnetic kagome-lattice weyl-semimetal $\text{co}_3\text{sn}_2\text{s}_2$. *Advanced Materials*, v. 31, n. 25, p. 1806622, 2019.
- HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; KRANE, K. S. *Physics, Volume 2*. 5. ed. University of Pittsburgh: John Wiley & Sons, 2010.
- HALPERIN, B.; NELSON, D. R. Theory of two-dimensional melting. *Physical Review Letters*, v. 41, n. 2, p. 121, 1978.
- HALPERIN, B. I. On the hohenberg–mermin–wagner theorem and its limitations. *Journal of Statistical Physics*, v. 175, n. 3, p. 521–529, 2019.
- HANSEN, J.-P.; MCDONALD, I. R. *Theory of simple liquids: with applications to soft matter*. 4. ed. Oxford: Academic press, 2013.
- HEMMER, P.; STELL, G. Fluids with several phase transitions. *Physical Review Letters*, v. 24, n. 23, p. 1284, 1970.
- HERNANDES, V. F.; MARQUES, M. S.; BORDIN, J. R. Phase classification using neural networks: application to supercooled, polymorphic core-softened mixtures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 34, n. 2, p. 024002, 2021.
- HEWITT, P. G. *Conceptual physics*. 12. ed. City College of San Francisco: Pearson Educación, 2002.
- HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 31, p. 1695–1697, 1985.
- HUANG, K. *Statistical Mechanics*. 2. ed. Massachusetts Institute of Technology: John Wiley & Sons, 1987.

- ILHA, A. V. *Derretimento em um sólido bidimensional: um estudo computacional da fase Kagome*. Monografia (Bacharelado em Física) — Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.
- IM, S.-J.; HUSAKOU, A.; HERRMANN, J. Guiding properties and dispersion control of kagome lattice hollow-core photonic crystal fibers. *Optics Express*, v. 17, n. 15, p. 13050–13058, 2009.
- JAGLA, E. A. Phase behavior of a system of particles with core collapse. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, v. 58, n. 2, p. 1478–1486, 1998.
- JAGLA, E. A. Core-softened potentials and the anomalous properties of water. *J. Chem. Phys.*, v. 111, p. 8980, Nov. 1999.
- JAGLA, E. A. Minimum energy configurations of repelling particles in two dimensions. *Journal of Chemical Physics*, v. 110, n. 1, p. 451–456, jan 1999.
- JASTER, A. The hexatic phase of the two-dimensional hard disk system. *Physics Letters A*, Elsevier BV, v. 330, n. 1-2, p. 120–125, set. 2004.
- KALSIN, A. M. et al. Electrostatic self-assembly of binary nanoparticle crystals with a diamond-like lattice. *Science*, v. 312, n. 5772, p. 420–424, 2006.
- KAPFER, S. C.; KRAUTH, W. Two-dimensional melting: From liquid-hexatic coexistence to continuous transitions. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 114, p. 035702, 2015.
- KAPUSTIN, A.; SPODYNEIKO, L. Hohenberg-mermin-wagner-type theorems and dipole symmetry. *Physical Review B*, v. 106, n. 24, p. 245125, 2022.
- KASANI, S.; CURTIN, K.; WU, N. A review of 2d and 3d plasmonic nanostructure array patterns: fabrication, light management and sensing applications. *Nanophotonics*, v. 8, n. 12, p. 2065–2089, 2019.
- KAVOUSANAKIS, M. E.; COLOSQUI, C. E.; PAPATHANASIOU, A. G. Engineering the geometry of stripe-patterned surfaces toward efficient wettability switching. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 436, p. 309–317, 2013.
- KITTEL, C.; KROEMER, H. *Thermal physics*. 2. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 1980.
- KLUMOV, B. A.; KHRAPAK, S. A. Two-body entropy of two-dimensional fluids. *Results in Physics*, Elsevier, v. 17, p. 103020, 2020.
- KMIECIK, S. et al. Coarse-grained protein models and their applications. *Chemical reviews*, v. 116, n. 14, p. 7898–7936, 2016.
- KORSHUNOV, S. E. Nature of phase transitions in the striped phase of a triangular-lattice ising antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 72, p. 144417, Oct 2005.
- KOSTERLITZ, J. M.; THOULESS, D. J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 6, n. 7, p. 1181, 1973.

- KOTEGAWA, H. et al. Superconductivity of 2.2 k under pressure in helimagnet cras. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 83, n. 9, p. 093702, 2014.
- KREKELBERG, W. P. et al. Structural anomalies of fluids: Origins in second and higher coordination shells. *Phys. Rev. E*, v. 77, n. 4, p. 041201, 2008.
- LANDAU, L. The theory of phase transitions. *Nature*, v. 138, n. 3498, p. 840–841, 1936.
- LASCARIS, E. et al. Cluster formation, waterlike anomalies, and re-entrant melting for a family of bounded repulsive interaction potentials. *Physical Review E*, v. 81, n. 3, p. 031201, 2010.
- LIANG, X.; DONG, R.; HO, J. C. Self-assembly of colloidal spheres toward fabrication of hierarchical and periodic nanostructures for technological applications. *Advanced Materials Technologies*, v. 4, n. 3, p. 1800541, 2019.
- LIKOS, C. N. Effective interactions in soft condensed matter physics. *Physics Reports*, v. 348, n. 4, p. 267–439, 2001.
- LIU, J. et al. Unconventional-Phase Crystalline Materials Constructed from Multiscale Building Blocks. *Chemical Reviews*, v. 121, n. 10, p. 5830–5888, 2021.
- LOEHR, J. et al. Colloidal topological insulators. *Communications Physics*, v. 1, n. 1, p. 4, 2018.
- MACKIN, C. et al. Chemical sensor systems based on 2d and thin film materials. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 7, n. 2, p. 022002, 2020.
- MAK, C. H. Large-scale simulations of the two-dimensional melting of hard disks. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 73, p. 065104, Jun 2006.
- MARQUES, M. S.; BORDIN, J. R. Interplay between adsorption, aggregation and diffusion in confined core-softened colloids. *JCIS Open*, v. 4, n. 5, p. 100029, 2021.
- MARQUES, M. S. et al. Waterlike anomalies in hard core–soft shell nanoparticles using an effective potential approach: Pinned vs adsorbed polymers. *Journal of Applied Physics*, v. 127, n. 5, p. 054701, 2020.
- MARTYNA, G. J.; TOBIAS, D. J.; KLEIN, M. L. Constant pressure molecular dynamics algorithms. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 101, n. 5, p. 4177–4189, 1994.
- MAYER, M. et al. Colloidal self-assembly concepts for plasmonic metasurfaces. *Advanced Optical Materials*, v. 7, n. 1, p. 1800564, 2019.
- MCCARTY, J. et al. Thermodynamic consistency between analytic integral equation theory and coarse-grained molecular dynamics simulations of homopolymer melts. *Macromolecules*, v. 45, n. 20, p. 8482–8493, 2012.
- MENDOZA, C. I.; BATTA, E. Self-assembly of binary nanoparticle dispersions: From square arrays and stripe phases to colloidal corrals. *Europhysics Letters*, v. 85, n. 5, p. 56004, 2009.
- MERMIN, N. Erratum: Crystalline order in two dimensions. *Physical Review B*, v. 74, n. 14, p. 149902, 2006.

- MERMIN, N. D. Crystalline order in two dimensions. *Physical Review*, v. 176, n. 1, p. 250, 1968.
- MERMIN, N. D.; WAGNER, H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one-or two-dimensional isotropic heisenberg models. *Physical Review Letters*, v. 17, n. 22, p. 1133, 1966.
- MILLER, W. L.; CACCIUTO, A. Hierarchical self-assembly of asymmetric amphiphatic spherical colloidal particles. *Physical Review E*, v. 80, n. 2, p. 021404, 2009.
- MURRAY, C.; WINKLE, D. V. Experimental observation of two-stage melting in a classical two-dimensional screened coulomb system. *Physical review letters*, v. 58, n. 12, p. 1200, 1987.
- NELSON, D. R.; HALPERIN, B. Dislocation-mediated melting in two dimensions. *Physical Review B*, v. 19, n. 5, p. 2457, 1979.
- NISHIMORI, H.; ORTIZ, G. *Elements of phase transitions and critical phenomena*. 1. ed. Oxford: Oxford University Press, 2011.
- NOGUEIRA, T. P.; BORDIN, J. R. Patterns in 2d core-softened systems: From sphere to dumbbell colloids. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 605, p. 128048, 2022.
- NOSé, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 52, n. 2, p. 255–268, 1984.
- OLIVEIRA, A. Barros de et al. Thermodynamic and dynamic anomalies for a three-dimensional isotropic core-softened potential. *The Journal of chemical physics*, v. 124, n. 8, p. 084505, 2006.
- PAPON, P.; LEBLOND, J.; MEIJER, P. H. E. *The physics of phase transitions: Concepts and applications*. 2. ed. Dunod, Paris, France: Springer, 2002.
- PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study. *Physical review letters*, APS, v. 45, n. 14, p. 1196, 1980.
- PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied physics*, American Institute of Physics, v. 52, n. 12, p. 7182–7190, 1981.
- PATASHINSKI, A. Z. et al. Melting in 2d lennard-jones systems: What type of phase transition? *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 48, p. 20749–20755, 2010.
- RAMASUBRAMANI, V. et al. freud: A software suite for high throughput analysis of particle simulation data. *Computer Physics Communications*, v. 254, n. 1, p. 107275, 2020.
- RAMOS, F. et al. Crystallization and melting of bacteria colonies and brownian bugs. *Phys. Rev. E*, v. 77, n. 2, p. 021102, 2008.
- RAPAPORT, D. C.; RAPAPORT, D. C. R. *The art of molecular dynamics simulation*. 2. ed. University Press, Cambridge: Cambridge university press, 2004.

- RAVECHÉ, H. J. Entropy and molecular correlation functions in open systems. i. derivation. *The Journal of Chemical Physics*, v. 55, n. 5, p. 2242–2250, 1971.
- RYZHOV, V.; TAREYEVA, E. Melting in two dimensions: first-order versus continuous transition. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 314, n. 1-4, p. 396–404, 2002.
- RYZHOV, V. N. Review of a book on the anniversary of the theory of the berezinskii–kosterlitz–thouless transition—a book which proved to be a precursor of the 2016 nobel prize in physics. *Physics-Uspekhi*, v. 60, n. 1, p. 114, 2017.
- RYZHOV, V. N. et al. Berezinskii–kosterlitz–thouless transition and two-dimensional melting. *Physics-Uspekhi*, v. 60, n. 9, p. 857, 2017.
- SALINAS, S. R. A. *Introdução a Física Estatística Vol. 09*. [S.l.]: Edusp, 1997.
- SARIKAVAK-LISESIVDIN, B. et al. Structural parameters and electronic properties of 2d carbon allotrope: Graphene with a kagome lattice structure. *Chemical Physics Letters*, v. 760, p. 138006, 2020.
- SESHADRI, R.; WESTERVELT, R. Statistical mechanics of magnetic bubble arrays. ii. observations of two-dimensional melting. *Physical Review B*, v. 46, n. 9, p. 5150, 1992.
- SETHNA, J. P. *Statistical mechanics: entropy, order parameters, and complexity*. 2. ed. Oxford University: Oxford University Press, USA, 2021.
- SHARMA, R.; CHAKRABORTY, S. N.; CHAKRAVARTY, C. Entropy, diffusivity, and structural order in liquids with waterlike anomalies. *Journal of Chemical Physics*, v. 125, n. 20, p. 204501, 2006.
- SHINODA, W.; SHIGA, M.; MIKAMI, M. Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress. *Physical Review B*, APS, v. 69, n. 13, p. 134103, 2004.
- SOKHAN, V. P.; SEATON, M. A.; TODOROV, I. T. Phase behaviour of coarse-grained fluids. *arXiv preprint arXiv:2301.00465*, 2023.
- STRANDBURG, K. J. Two-dimensional melting. *Reviews of modern physics*, v. 60, n. 1, p. 161, 1988.
- SWOPE, W. C. et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, v. 76, n. 1, p. 637–649, 1982.
- TANG, Y. et al. Free-expansion melting of a colloidal monolayer. *Physical review letters*, v. 62, n. 20, p. 2401, 1989.
- TESTER, J. W.; MODELL, M. *Thermodynamics and its Applications*. 3. ed. Massachusetts Institute of Technology: Prentice Hall PTR, 1996.
- THOMPSON, A. P. et al. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications*, v. 271, n. 1, p. 108171, 2022.

- TIERNO, P. Magnetic assembly and annealing of colloidal lattices and superlattices. *Langmuir*, v. 30, n. 26, p. 7670–7675, 2014.
- TOLEDANO, Ó. et al. Melting in two-dimensional systems: Characterizing continuous and first-order transitions. *Physical Review B*, v. 103, n. 9, p. 094107, 2021.
- UEDA, K.; DOTERA, T.; GEMMA, T. Photonic band structure calculations of two-dimensional archimedean tiling patterns. *Phys. Rev. B*, v. 75, n. 19, p. 195122, 2007.
- VERLET, L. Computer experiments on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical Review*, v. 159, n. 1, p. 98, 1967.
- VILASECA, P.; FRANZESE, G. Softness dependence of the anomalies for the continuous shouldered well potential. *The Journal of chemical physics*, v. 133, n. 8, p. 084507, 2010.
- VOGEL, N.; WEISS, C. K.; LANDFESTER, K. From soft to hard: the generation of functional and complex colloidal monolayers for nanolithography. *Royal Society of Chemistry*, v. 8, n. 15, p. 4044–4061, 2012.
- VOIRY, D.; YANG, J.; CHHOWALLA, M. Recent strategies for improving the catalytic activity of 2d tmd nanosheets toward the hydrogen evolution reaction. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 28, n. 29, p. 6197–6206, 2016.
- WALSH, L.; MENON, N. Ordering and dynamics of vibrated hard squares. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, v. 2016, n. 8, p. 083302, 2016.
- XU, L. et al. Liquid-liquid phase transition and glass transition in a monoatomic model system. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 11, n. 12, p. 5184–5200, 2010.
- XU, N. Phase behaviors of soft-core particle systems. *Chinese Journal of Polymer Science volume*, v. 37, p. 1065–1082, 2019.
- YEOMANS, J. M. *Statistical mechanics of phase transitions*. 1. ed. Oxford: Clarendon Press, 1992.
- YI, J.-Y.; BERNHOLC, J.; SALAMON, P. Simulated annealing strategies for molecular dynamics. *Computer Physics Communications*, v. 66, n. 2, p. 177–180, 1991.
- YOUNG, A. Melting and the vector coulomb gas in two dimensions. *Physical Review B*, v. 19, n. 4, p. 1855, 1979.
- ZAHN, K.; LENKE, R.; MARET, G. Two-stage melting of paramagnetic colloidal crystals in two dimensions. *Physical Review Letters*, v. 82, n. 13, p. 2721, 1999.
- ZEMANSKY, M. W. *Calor e termodinâmica*. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S. A., 1978.
- ZEMANSKY, M. W.; DITTMAN, R. H. *Heat and thermodynamics: an intermediate textbook*. 7. ed. University of New York: McGraw-Hill, 1998.
- ZHANG, J. et al. Colloidal self-assembly meets nanofabrication: From two-dimensional colloidal crystals to nanostructure arrays. *Advanced materials*, v. 22, n. 38, p. 4249–4269, 2010.

ZHAO, J. et al. Free-standing single-atom-thick iron membranes suspended in graphene pores. *Science*, v. 343, n. 6176, p. 1228–1232, 2014.

ZHAO, K.; MASON, T. G. Shape-designed frustration by local polymorphism in a near-equilibrium colloidal glass. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 112, n. 39, p. 12063–12068, 2015.

ZHENG, J. et al. Two-dimensional nanoparticle arrays show the organizational power of robust dna motifs. *Nano Letters*, v. 6, n. 7, p. 1502–1504, 2006.

ZONG, Y.; LIU, H.; ZHAO, K. *Functional Materials from Colloidal Self-Assembly*. 1. ed. Germany: John Wiley & Sons, Ltd, 2022.

ZU, M.; TAN, P.; XU, N. Forming quasicrystals by monodisperse soft core particles. *Nature Communications*, v. 8, n. 1, p. 2089, 2017.

Apêndices

APÊNDICE A – CÓDIGOS EM PYTHON

A.1 Código mestre

Script desenvolvido em Python responsável por realizar o desenvolvimento das simulações em série.

```

1 import sys
2
3 pathto = sys.argv[1]
4 sys.path.append(pathto)
5
6 from monomer_simulation import *
7
8 import numpy as np
9
10
11 system_parameters = {
12     "sigma0": 1.0,
13     "mass0": 1.0,
14     "eps0": 1.0,
15     "rho": 0.01,
16     "ndimer": 1,                                # PARA MON MEROS USAR
17     ---1---
18     "npart": 500,                                # N MERO DE PART CULAS
19     "temps": 0.100,                               # SEMPRE ALTERAR SE:
20     MUDAR O VALOR DE TEMPERATURA INICIAL
21     "temp": 0.100,                               # SEMPRE ALTERAR SE:
22     MUDAR O VALOR DE TEMPERATURA INICIAL
23     #"inicial_temp": 0.1,
24     "press": 1.0,
25     "dimer_separation" : 0.25,
26     "filename": "temp_0.100_press_9.0",          # COLOCAR SEMPRE COMO O
27     MENOR VALOR
28     "dtemp": 0.002,                               # ALTERAR SE: MUDAR O
29     PASSO DE dT
30     "teste": 0,                                    # N O MUDAR: VALOR L GICO
31 }
32
33 system_parameters.update({'teste': "{}".format(0)})
34 temp0 = 0.1
35 dtemp = 0.002
36 temps = np.array(np.arange(0.1,0.2,0.002))      # SE MUDAR AQUI
37     LEMBRAR DE: MUDAR "temp", "temps", "dtemp"

```



```

32 pressures = [9.0] # PARA IS BARRA:
    N O ALTERAR. PARA ISOTERMAS: MUDAR TUVUUUDO
33
34 ##### PARA MUDAR A PRECIS O , BASTA MUDAR ":{:.2f}" PARA O VALOR
    DESEJADO. PARA 3 CASAS AP S A V RGULA USAR O N MERO 3 #####
35
36 for temp in temps:
37     if temp == temp0:
38         system_parameters.update({'teste': "{:.format(0)}")
39         system_parameters.update({'temps': "{:.format(temp0)}")
40         simulation = DumbbellSimulation(system_parameters,pathto)
41     else:
42         system_parameters.update({'teste': "{:.format(int(1))}")
43         system_parameters.update({'temps': "{:.3f}".format(float(temp))
    })
44         simulation = DumbbellSimulation(system_parameters,pathto)

```

Bloco A.1 – Modelo de script em Python

O código acima apresenta uma estruturação básica separadas em três características. As primeiras dez linhas são separadas para a importação de pacotes que utilizaremos e da indicação da biblioteca a ser usada em LAMMPS. As informações conditas nas quinze linhas seguintes são ilustrativas quanto a atualização desses parâmetros dentro da biblioteca. Por fim, a única informação que usualmente adquire novos valores é a temperatura, definida nas últimas quinze linhas. A temperatura assume um valor variável conforme as definições de temperatura inicial, final e o passo, para que possamos atualizar continuamente a biblioteca do LAMMPS ao fim de cada simulação com a temperatura seguinte.

A.2 Código de Freud

Abaixo o código em Freud responsável pelo cálculo dos parâmetro orientacional local Ψ e da função de correlação G .

```

1 from re import A
2 import freud
3 import numpy as np
4 import matplotlib.pyplot as plt
5 from matplotlib.collections import LineCollection
6
7
8 temp=0.100
9 temps = np.arange(0.100,0.198,0.002)
10 temps = np.sort(np.around(temps, decimals=3))
11 nome_do_arquivo='lammps_temp_X_press_1.0.snap'
12 psi2_res = []

```

```

13 psi4_res = []
14 psi6_res = []
15 for temp in temps:
16     nsteps = 100
17     nmon = 5000
18     nmol = 5000
19     ndim = 1
20     nbins = 300
21     rmax = 30.0
22     filename = nome_do_arquivo.replace("X", '{:5.3f}'.format(temp))
23
24     N = int(np.genfromtxt(filename, max_rows=1))
25     traj = np.genfromtxt(
26         filename, skip_header=2,
27         invalid_raise=False)[: , 1:4].reshape(-1, N, 3)
28
29     L1 = 1.1*np.absolute(np.max(traj[0,:,0]) - np.min(traj[0,:,0]))
30     L2 = 1.1*np.absolute(np.max(traj[0,:,1]) - np.min(traj[0,:,1]))
31     L3 = 0.0
32     print(temp)
33     box = freud.box.Box(L1,L2,L3)
34     box.center(traj[0][:][:])
35
36     rdf = freud.density.RDF(bins=nbins,r_max=30.)
37     for step in range(nsteps):
38         rdf.compute(system=(box,traj[step,:,:]),reset=False)
39
40     np.savetxt('gr_temp_{:5.3f}.dat'.format(temp), np.column_stack((rdf.
bin_centers, rdf.rdf)))
41
42     g6_avg = [0 for lenght in range(nbins)]
43     g4_avg = [0 for lenght in range(nbins)]
44     g2_avg = [0 for lenght in range(nbins)]
45     psi6_avg = 0
46     psi4_avg = 0
47     psi2_avg = 0
48
49     for step in range(nsteps):
50         ##### hexatic order l=6
51         hex_order = freud.order.Hexatic(k=6).compute((box,traj[step
,:,:]))
52         psi6 = hex_order.particle_order
53         mod_psi6 = np.sqrt((psi6[:].real)**2 + (psi6[:].imag)**2)
54         system_psi6 = mod_psi6.sum()/len(mod_psi6)
55         psi6_avg += system_psi6
56         cf6 = freud.density.CorrelationFunction(bins=nbins, r_max=rmax)
57         cf6.compute(system=(box, traj[step,:,:]), values=psi6,

```

```

58         query_points=traj[step,:,:), query_values=psi6)
59     g6 = cf6.correlation
60     mod_g6 = np.sqrt((g6[:].real)**2 + (g6[:].imag)**2)
61     g6_avg += mod_g6[:]
62
63     ##### l = 4
64     hex_order = freud.order.Hexatic(k = 4)
65     hex_order.compute(system=(box, traj[step,:,:]))
66     psi4 = hex_order.particle_order
67     mod_psi4 = np.sqrt((psi4[:].real)**2 + (psi4[:].imag)**2)
68     system_psi4 = mod_psi4.sum()/len(mod_psi4)
69     psi4_avg += system_psi4
70     cf4 = freud.density.CorrelationFunction(bins=nbins, r_max=rmax)
71     cf4.compute(system=(box, traj[step,:,:]), values=psi4,
query_points=traj[step,:,:), query_values=psi4)
72     g4 = cf4.correlation
73     mod_g4 = np.sqrt((g4[:].real)**2 + (g4[:].imag)**2)
74     g4_avg += mod_g4[:]
75
76     ##### l = 2
77     hex_order = freud.order.Hexatic(k = 2)
78     hex_order.compute(system=(box, traj[step,:,:]))
79     psi2 = hex_order.particle_order
80     mod_psi2 = np.sqrt((psi2[:].real)**2 + (psi2[:].imag)**2)
81     system_psi2 = mod_psi2.sum()/len(mod_psi2)
82     psi2_avg += system_psi2
83     cf2 = freud.density.CorrelationFunction(bins=nbins, r_max=rmax)
84     cf2.compute(system=(box, traj[step,:,:]), values=psi2,
query_points=traj[step,:,:), query_values=psi2)
85     g2 = cf2.correlation
86     mod_g2 = np.sqrt((g2[:].real)**2 + (g2[:].imag)**2)
87     g2_avg += mod_g2[:]
88
89
90
91
92     g6_avg = g6_avg[:]/nsteps
93     g4_avg = g4_avg[:]/nsteps
94     g2_avg = g2_avg[:]/nsteps
95     psi6_avg /= nsteps
96     psi4_avg /= nsteps
97     psi2_avg /= nsteps
98     psi2_res.append(psi2_avg)
99     psi4_res.append(psi4_avg)
100    psi6_res.append(psi6_avg)
101

```

```

102     np.savetxt('g642_temp_{:5.3f}_press_1.0.dat'.format(temp), np.
        column_stack((cf6.bin_centers, g6_avg, g4_avg, g2_avg)), header='rbin
        g6 g4 g2')
103
104 np.savetxt('psis.dat', np.column_stack((temps, psi2_res, psi4_res,
        psi6_res)), header='temperature psi2 psi4 psi6')

```

Bloco A.2 – Modelo de script em Python.

O código acima é responsável pelo cálculo das propriedades estruturais de Ψ , G e da RDF. Apesar de ter a linguagem de programação em *Python* como norteadora, os códigos em FREUD são amplamente utilizados por seus pacotes integrados que realizam os cálculos numéricos de interesse de maneira otimizada.

Anexos

ANEXO A – CÓDIGOS DESENVOLVIDOS PARA O LAMMPS

A.1 Biblioteca do LAMMPS utilizada

Abaixo o código da biblioteca do LAMMPS. O resultado final pode ser visto no anexo A.2, com o código pronto para a execução.

```

1 import numpy as np
2 import os
3
4 class DumbbellSimulation:
5
6     def __init__(self, system_parameters, pathto):
7         self.system_parameters = system_parameters
8         self.pathto = pathto
9         self.__initialize_system_parameters()
10        self.__initialize_dimer_input()
11
12    def __initialize_system_parameters(self):
13        self.sigma0 = self.system_parameters["sigma0"]
14        self.mass0 = self.system_parameters["mass0"]
15        self.eps0 = self.system_parameters["eps0"]
16        self.rho = self.system_parameters["rho"]
17        self.ndimer = self.system_parameters["ndimer"]
18        self.npart = self.system_parameters["npart"]
19        self.temperature = self.system_parameters["temps"]
20        #self.inicial_temp = self.system_parameters["inicial_temp"]
21        self.pressure = self.system_parameters["press"]
22        self.dimer_separation = self.system_parameters["dimer_separation"]
23
24    #self.filename = self.system_parameters["filename"]
25    self.passo = self.system_parameters["dtemp"]
26    self.temp0 = self.system_parameters["temp"]
27    self.teste = self.system_parameters["teste"]
28    self.sigmaAA = self.sigma0 / self.sigma0
29    self.epsAA = self.eps0 / self.eps0
30    self.cut11 = 3.5 * self.sigmaAA
31    self.massA = self.mass0 / self.mass0
32    self.area = self.npart / self.rho
33    self.box_side = self.area ** (1./2.)
34    self.time_step = 0.01
35    self.bin = 0.5

```

```

35         self.number_of_steps = 40000
36         self.number_of_steps_equilibration = 10
37
38     def __initialize_dimer_input(self):
39         # Generate atom positions
40         # Randomness for amorphous glass
41         positions = []
42         raio = 0.1
43         #self.validade = self.system_parameters["validador"]
44         if int(self.teste) == int(0):
45             self.teste=int(1)
46             for i in range(0,self.npart,self.ndimer):
47                 posx1 = np.random.rand()*self.box_side
48                 posy1 = np.random.rand()*self.box_side
49                 positions.append([posx1,posy1,0.0])
50             with open("lammps_temp_{:.3f}_press_{}_input.data".format((
self.temp0),self.pressure),"w") as fdata:
51                 # First line is a comment line
52                 fdata.write("Random dimer data generated by Chute\n\n")
53                 #--- Header ---#
54                 # Specify number of atoms and atom types
55                 fdata.write("{} atoms\n".format(self.npart))
56                 #fdata.write("{} bonds\n".format(int(self.npart/2)))
57                 fdata.write("{} atom types\n".format(1))
58                 #fdata.write("{} bond types\n".format(1))
59                 #fdata.write("{} angle types\n".format(1))
60                 # Specify box dimensions
61                 fdata.write("{} {} xlo xhi\n".format(0.0, self.box_side)
)
62                 fdata.write("{} {} ylo yhi\n".format(0.0, self.box_side)
)
63                 fdata.write("{} {} zlo zhi\n".format(0.0, 0.1))
64                 fdata.write("\n")
65                 # Atoms section
66                 fdata.write("Atoms\n\n")
67                 # Write each position
68                 for i,pos in enumerate(positions):
69                     fdata.write("{} {} 1 {} {} {}\n".format(i+1,np.ceil
((i+1)/2).astype(int),*pos))
70
71
72                 with open("lammps_temp_{:.3f}_press_{}.in".format((self.
temp0),(self.pressure)), "w") as lmpScript:
73                     lmpScript.write("#####\n\n")
74                     lmpScript.write("# LAMMPS script generated from class
DumbbellSimulation\n\n")
75                     lmpScript.write("units          lj \n")

```

```

76         lmpScript.write("dimension          2\n")
77         lmpScript.write("atom_style          molecular \n")
78         lmpScript.write("boundary            p p p \n")
79         lmpScript.write("neighbor      "+str(self.bin)+"      bin \n")
80         lmpScript.write("neigh_modify every 2 delay 10 check yes\n\n")
81
82         lmpScript.write("read_data lammps_temp_{:.3f}_press_{:3f}_input.data \n\n".format((self.temp0),(self.pressure)))
83         lmpScript.write("fix 2d all enforce2d \n\n")
84         lmpScript.write("mass * "+str(self.massA)+"\n\n")
85         lmpScript.write("group dimer type 1\n\n")
86         lmpScript.write("pair_style hybrid/overlay lj/cut "+str(self.cut11)+"      gauss/cut "+str(self.cut11)+" \n")
87         lmpScript.write("pair_coeff      1 1 lj/cut {} {} {} \n".format(self.eps0,self.sigmaAA,self.cut11))
88         lmpScript.write("pair_coeff      1 1 gauss/cut 8.862269254527579 0.7 0.7071067811865476 \n \n")
89         #lmpScript.write("bond_style          harmonic \n")
90         #lmpScript.write("angle_style          harmonic \n")
91         #lmpScript.write("bond_coeff      1 1000 {} \n".format(self.dimer_separation))
92         #lmpScript.write("angle_coeff      1 30 0.0 \n")
93         #lmpScript.write("special_bonds lj 0.0 1.0 1.0 \n\n")
94         lmpScript.write("minimize 1e-6 1e-6 10000 100000 \n\n")
95         #lmpScript.write("fix      fSHAKE dimer shake 0.000000000001 10 0 b 1 a 1 \n\n")
96         lmpScript.write("reset_timestep 0 \n\n")
97         lmpScript.write("timestep 0.001 \n\n")
98         lmpScript.write("fix 2 all npt temp {:.3f} {:.3f} $ (100.0*dt) iso {} {} 1000.0 \n\n".format((self.temp0),(self.temp0),self.pressure,self.pressure))
99         lmpScript.write("thermo_style custom step temp ke pe press \n")
100         lmpScript.write("thermo      1000 \n\n")
101         lmpScript.write("run      {} \n\n".format(self.number_of_steps_equilibration))
102         lmpScript.write("reset_timestep 0 \n\n")
103         lmpScript.write("dump img all xyz 1000 lammps_temp_{:.3f}_press_{:3f}.snap \n\n".format((self.temp0),self.pressure))
104         lmpScript.write("thermo_style custom step temp ke pe press \n\n")
105         lmpScript.write("thermo      100 \n\n")
106         lmpScript.write("variable Lx equal lx \n")
107         lmpScript.write("variable Ly equal ly \n")
108         lmpScript.write("variable KineticEnergy equal ke \n")
109         lmpScript.write("variable PotentialEnergy equal pe \n")
110         lmpScript.write("variable Area equal $(lx)*$(ly) \n")

```



```

110         lmpScript.write("fix                                output all ave/time 20
50 1000 v_Lx v_Ly v_Area v_KineticEnergy v_PotentialEnergy file
lammps_temp_{:.3f}_press_{}}_area.dat \n\n".format(self.temp0,self.
pressure))
111         lmpScript.write("compute msd_dimer dimer msd com yes \n
")
112         lmpScript.write("fix msd_dimer dimer ave/time 2 6 100
c_msd_dimer[4] file lammps_temp_{:.3f}_press_{}}_msd.dat \n\n".format(
self.temp0,self.pressure))
113         lmpScript.write("run {}".format(self.number_of_steps))
114         print('RODOU TO ALEAT RIO')
115         os.system("nohup lmp -in lammps_temp_{:.3f}_press_{}}.in".
format((self.temp0),(self.pressure)))
116
117     else :
118         positions = 0
119         positions = []
120         temp_antiga = float(self.temperature) - float(self.passo)
121         with open("lammps_temp_{:.3f}_press_{}}_input.data".format(
float(self.temperature),self.pressure),"w") as fdata:
122             #temp_antiga = float(self.temperature) - float(self.
temp0) + float(self.passo)
123             files = "lammps_temp_{:.3f}_press_{}}.snap".format(
temp_antiga,self.pressure)
124             temp_antiga = temp_antiga + float(self.passo)
125             fdata.write("Random dimer data generated by Deus\n\n")
126             fdata.write("{} atoms\n".format(self.npart))
127             fdata.write("{} atom types\n".format(1))
128             fdata.write("{} {} xlo xhi\n".format(0.0, self.box_side)
)
129             fdata.write("{} {} ylo yhi\n".format(0.0, self.box_side)
)
130             fdata.write("{} {} zlo zhi\n".format(0.0, 0.1))
131             fdata.write("\n")
132             fdata.write("Atoms\n\n")
133
134             comecar_por=np.ceil(2+(self.number_of_steps)*0.0012)
135             pos = 0
136             pos = []
137             pos = np.loadtxt(files, skiprows=int(comecar_por),
max_rows=self.npart , usecols=(1,2))
138             posx = np.zeros(len(pos))
139             posy = np.zeros(len(pos))
140             for i in range(0,self.npart,self.ndimer):
141                 posx[i]=pos[i,0]
142                 posy[i]=pos[i,1]
143                 positions.append([posx[i],posy[i],0.0])

```

```

144         for i,pos in enumerate(positions):
145             fdata.write("{} {} 1 {} {} {} \n".format(i+1,np.ceil
((i+1)/2).astype(int),*pos))
146
147
148         with open("lammps_temp_"+str(self.temperature)+"_press_"+str
(self.pressure)+".in", "w") as lmpScript:
149             lmpScript.write("#####\n\n")
150             lmpScript.write("# LAMMPS script generated from class
DumbbellSimulation\n\n")
151             lmpScript.write("units          lj \n")
152             lmpScript.write("dimension      2\n")
153             lmpScript.write("atom_style     molecular \n")
154             lmpScript.write("boundary       p p p \n")
155             lmpScript.write("neighbor    "+str(self.bin)+"    bin \n")
156             lmpScript.write("neigh_modify every 2 delay 10 check yes
\n\n")
157             lmpScript.write("read_data lammps_temp_{:.3f}_press_{}
_input.data \n\n".format(float(self.temperature),self.pressure))
158             lmpScript.write("fix 2d all enforce2d \n\n")
159             lmpScript.write("mass * "+str(self.massA)+"\n\n")
160             lmpScript.write("group dimer type 1\n\n")
161             lmpScript.write("pair_style hybrid/overlay lj/cut "+str(
self.cut11)+"    gauss/cut "+str(self.cut11)+" \n")
162             lmpScript.write("pair_coeff      1 1 lj/cut {} {} {} \n".
format(self.eps0,self.sigmaAA,self.cut11))
163             lmpScript.write("pair_coeff      1 1 gauss/cut
8.862269254527579 0.7 0.7071067811865476 \n \n")
164             #lmpScript.write("bond_style      harmonic \n")
165             #lmpScript.write("angle_style      harmonic \n")
166             #lmpScript.write("bond_coeff       1 1000 {} \n".format(
self.dimer_separation))
167             #lmpScript.write("angle_coeff      1 30 0.0 \n")
168             #lmpScript.write("special_bonds lj 0.0 1.0 1.0 \n\n")
169             lmpScript.write("minimize 1e-6 1e-6 10000 100000 \n\n")
170             #lmpScript.write("fix              fSHAKE dimer shake
0.0000000000001 10 0 b 1 a 1 \n\n")
171             lmpScript.write("reset_timestep 0 \n\n")
172             lmpScript.write("timestep 0.001 \n\n")
173             lmpScript.write("fix 2 all npt temp {} {} $(100.0*dt)
iso {} {} 1000.0 \n\n".format((self.temperature),(self.temperature),
self.pressure,self.pressure))
174             lmpScript.write("thermo_style custom step temp    ke pe
press \n")
175             lmpScript.write("thermo          1000 \n\n")
176             lmpScript.write("run            {} \n\n".format(self.
number_of_steps_equilibration))

```

```

177         lmpScript.write("reset_timestep 0 \n\n")
178         lmpScript.write("dump img all xyz 10000 lammps_temp_{:.3f}_press_{}.snap \n\n".format(float(self.temperature),self.pressure))
179
180         lmpScript.write("thermo_style custom step temp ke pe press \n\n")
181
182         lmpScript.write("thermo 100 \n\n")
183         lmpScript.write("variable Lx equal lx \n")
184         lmpScript.write("variable Ly equal ly \n")
185         lmpScript.write("variable KineticEnergy equal ke \n")
186         lmpScript.write("variable PotentialEnergy equal pe \n")
187         lmpScript.write("variable Area equal $(lx)*$(ly) \n")
188         lmpScript.write("fix 50 1000 v_Lx v_Ly v_Area v_KineticEnergy v_PotentialEnergy file lammps_temp_{:.3f}_press_{}_area.dat \n\n".format(float(self.temperature),self.pressure))
189         lmpScript.write("compute msd_dimer dimer msd com yes \n")
190
191         lmpScript.write("fix msd_dimer dimer ave/time 2 6 100 c_msd_dimer[4] file lammps_temp_{:.3f}_press_{}_msd.dat \n\n".format(float(self.temperature),self.pressure))
192         lmpScript.write("run {}".format(self.number_of_steps))
193         os.system("nohup lmp -in lammps_temp_{:.3f}_press_{}.in ".format(float(self.temperature),self.pressure))

```

Bloco A.1 – Modelo de script em Python

A.2 Modelo de código para LAMMPS

Abaixo como exemplo um código de LAMMPS pronto para ser executado, já atualizado pelo código do anexo A.1.

```

1 #####
2
3 # LAMMPS script generated from class DumbbellSimulation
4
5 units      lj
6 dimension  2
7 atom_style molecular
8 boundary   p p p
9 neighbor   0.5 bin
10 neigh_modify every 2 delay 10 check yes
11
12 read_data lammps_temp_0.200_press_9.0_input.data
13
14 fix 2d all enforce2d
15

```

```

16 mass * 1.0
17
18 group dimer type 1
19
20 pair_style hybrid/overlay lj/cut 3.5 gauss/cut 3.5
21 pair_coeff      1 1 lj/cut 1.0 1.0 3.5
22 pair_coeff      1 1 gauss/cut 8.862269254527579 0.7 0.7071067811865476
23
24 minimize 1e-6 1e-6 10000 100000
25
26 reset_timestep 0
27
28 timestep 0.001
29
30 fix 2 all npt temp 0.200 0.200 $(100.0*dt) iso 9.0 9.0 1000.0
31
32 thermo_style custom step temp ke pe press
33 thermo 1000
34
35 run 40000
36
37 reset_timestep 0
38
39 dump img all xyz 10000 lammps_temp_0.200_press_9.0.snap
40
41 thermo_style custom step temp ke pe press
42
43 thermo 100
44
45 variable Lx equal lx
46 variable Ly equal ly
47 variable KineticEnergy equal ke
48 variable PotentialEnergy equal pe
49 variable Area equal $(lx)*$(ly)
50 fix      output all ave/time 20 50 1000 v_Lx v_Ly v_Area
      v_KineticEnergy v_PotentialEnergy file lammps_temp_0.200_press_9.0
      _area.dat
51
52 compute msd_dimer dimer msd com yes
53 fix msd_dimer dimer ave/time 2 6 100 c_msd_dimer[4] file lammps_temp_0
      .200_press_9.0_msd.dat
54
55 run 40000

```

Bloco A.2 – Modelo de arquivo de entrada para ser executado no LAMMPS.

No código acima vemos um dos *scripts* de entrada do LAMMPS pronto para ser executado. A função da classe utilizada anteriormente é gerar em série as entradas prontas

para serem executadas com as próximas simulações.

O código do bloco A.2 pode ser dividido em partes distintas. As primeiras dez linhas são dedicadas a definição de parâmetros iniciais para o LAMMPS, como dimensionalidade do sistema, condições de contorno e tipo de partícula. O intervalo entre as linhas 12 e 18 é dedicado à leitura das posições iniciais do sistema e à definição de configurações introdutórias.

No intervalo entre as linhas 20 e 24 observamos a introdução do potencial de interação. Primeiro é definido o tipo de soma de potenciais (LJ e Gaussiano) e depois são definidas algumas características numéricas para esses potenciais, segundo as formulações padrões para o LAMMPS de potencial LJ e de potencial Gaussiano.

Entre as linhas 26 e 35 temos a recontagem temporal depois da minimização de energia e introduzimos a definição de passos usados, informações físicas que serão armazenados e, especialmente, o *ensemble* utilizado junto de seu termostato e barostato, como podemos ver na linha 30. A definição de *NpT* indica além da forma de realizar a simulação, o ensemble utilizado, além de propriedades específicas do LAMMPS que dizem respeito ao comportamento dos parâmetros de pressões e temperatura.

A linha 30 é especialmente útil, uma vez que ela descreve o comportamento do termostato e do barostato. A linha começa reforçando que trabalhamos com um sistema bidimensional, com um *ensemble NpT*. As informações duplicadas são correspondentes às temperaturas de começo e de final da simulação 0.200 e 0.200 (temperatura constante nesse caso). A informação seguinte é referente ao tempo de relaxação dado em termos do parâmetro intrínseco *dt*. O *iso* é um parâmetro relativo ao barostato, indicando a especificação do tensor de tensão externo do sistema. O par de números indica as pressões, como no caso da temperatura, enquanto que o último número é relativo ao tempo de relaxação (tal qual $100.0 * dt$) da pressão.

A definição dos parâmetros de posição e de onde devemos armazenar a informação está entre as linhas 37 e 43. Por fim, as últimas linhas do código são destinadas a definição das propriedades físicas que queremos armazenar, além das definições de arquivo de saída e da quantidade de passos de simulação a ser armazenado.

ANEXO B – CÓDIGO EM FORTRAN 90

Abaixo o código em Fortran utilizado para calcular algumas propriedades do sistema do sistema.

```

1 program dtau
2   !evaluate dynamical and structural properties of a 2D system
3   !from a .xyz file
4   implicit none
5   real, parameter :: tempini = 0.100d0
6   real, parameter :: tempfina = 0.198d0
7   real, parameter :: dt = 0.002d0
8   integer, parameter :: N = 5000
9   integer, parameter :: snaps = 5000           !number of snapshots
10  integer, parameter :: Nhis = 2**8           !number of point for the g(r)
11
12
13  real(8) :: x(snaps,N), y(snaps,N), z(snaps,N)
14  real(8) :: length, rho, tau, t, lmax, lmin, sex
15
16  integer dumb1
17  character(124) :: type(snaps,N), dumb2, flag,flag2, snapfile
18  integer i,j,k, l, m
19  real(8) :: avg(Nhis),r(Nhis)
20  real(8) :: D
21
22  t = tempini
23
24  OPEN(unit=110,file='D.dat',action="write")
25  OPEN(unit=111,file='tau.dat',action="write")
26  OPEN(unit=112,file='sex.dat',action="write")
27  do while (t <= tempfina) !loop over the isotherms
28      !the code will take a long time depending on the xys file size
29      !so I print T so you can follow it
30      write(*, '(A,f5.3)') " Running the isotherm = ",t
31      !create the files to print the D, tau, sex and max isotherms
32      !open the snapshot file
33      write(snapfile, '(A,f5.3,A)') "lammps_temp_",t,"_press_1.0.snap"
34      open(100, file=snapfile, action = 'read')
35      !read the snapshot file and save the configurations
36      lmax = 0.0
37      lmin = 100000.0
38      do j=1,snaps
39          read (100,*) dumb1
40          read (100,*) dumb2

```

```

41      do i= 1, N
42          read(100,*) type(j,i), x(j,i), y(j,i), z(j,i)
43          if (x(j,i) > lmax) lmax = x(j,i)
44          if (x(j,i) < lmin) lmin = x(j,i)
45      enddo
46  enddo
47  length = lmax-lmin
48  rho = N/length/length
49
50  !flag to be used in the rdf and msd files
51  write(flag, '(A,f5.3)') "-temp-",t
52  !evaluate the structural properties
53  call RADIAL_XYZ(N,snaps,x,y,z,r,avg, length,flag, Nhis,rho, tau,
sex)
54  !print it to the files
55  write(111, '(f5.3,x, f12.6)') T, tau
56  write(112, '(f5.3,x, f12.6)') T, sex
57  t = t + dt
58  enddo
59
60  close (110)
61  close (111)
62  close (112)
63
64  end program dtau
65
66  SUBROUTINE RADIAL_XYZ(Npart,Nframes,x,y,z,r,avg, LL,flag, Nhis,rho, sum,
sex)
67  ! evaluate the radial distribution function of a 2D system
68  ! returns the RDF, translational order parameter, pair excess entropy,
69  ! cumulative entropy and maxima in the three first peaks of the RDF
70
71  IMPLICIT NONE
72
73  INTEGER::Nhis,i,j,k,Nframes,Npart,ig,N1,sumN1,frames
74
75  DOUBLE PRECISION::rr,delg,lbox,pi,xr,yr,zr,r2,vb,nid,rho,LL, csum
76  DOUBLE PRECISION::sum, factor, max1, max2, max3, gor, sex, qsi
77  DOUBLE PRECISION,DIMENSION(Nframes,Npart)::x,y,z
78  DOUBLE PRECISION,DIMENSION(100000,Nhis)::gr
79  DOUBLE PRECISION,DIMENSION(Nhis),INTENT(OUT)::r,avg
80  character(124) flag
81
82  !the cutoff for the RDF is qsi
83  qsi = 30.0 !LL/2.0
84  delg=qsi/(Nhis)
85  pi=4*ATAN(1.)

```

```

86  gr(:, :)=0.d0
87  avg(:)=0.d0
88  DO k=1,Nframes
89      DO i=1,Npart-1
90          DO j=i+1,Npart
91              xr=x(k,i)-x(k,j)
92              yr=y(k,i)-y(k,j)
93              xr=xr-LL*(NINT(xr/LL)) !minimum image
94              yr=yr-LL*(NINT(yr/LL)) !minimum image
95              r2=xr*xr+yr*yr
96              rr=SQRT(r2)
97              !rcut condition
98              IF(rr<=qsi) then
99                  !count for the cell
100                 ig=ceiling(rr/delg)
101                 gr(k,ig)=gr(k,ig)+2.
102             END IF
103         END DO
104     END DO
105 END DO
106
107 !reescale using the propers parameters
108 DO j=1,Nhis
109     DO i=1,Nframes
110         r(j)=delg*(j+0.5)
111         vb=((j+1)**2.-j**2.)*delg**2.
112         nid = pi*vb/(LL*LL)
113         gr(i,j)=gr(i,j)/(Npart*nid)
114     END DO
115 END DO
116 !average over all configurarions
117 DO i=1,Nhis
118     DO j=1,Nframes
119         avg(i)=avg(i)+gr(j,i)
120     END DO
121 END DO
122
123 !open the RDF file
124 OPEN(unit=2,file='rdf'//trim(flag)//'.dat',action="write")
125 OPEN(unit=3,file='CumSex-'//trim(flag)//'.dat',action="write")
126 sum = 0.0d0
127 DO i=1,Nhis
128     gor = avg(i)/Nframes/Npart
129     !print the RDF - gor comes from g of r -- g(r)
130     WRITE(2,'(2(f17.10,1X))')r(i),gor
131     if (gor /= 0.0d0) then
132         csum = csum - (gor*log(gor) - gor +1)*r(i) !for excess entropy

```



```

133     endif
134     write(3,'(f12.6,x,f12.6)') r(i), -3.14*csum*Npart/LL/LL/2.
135     if (r(i) <= qsi ) sum = sum+abs(gor - 1.0d0) !for \tau
136 END DO
137 sum = sum/qsi !\tau
138 close(2)
139 close(3)
140 return
141 END SUBROUTINE RADIAL_XYZ

```

Bloco B.1 – Modelo de script em Python