

**Natália Coelho de Sena**

***Efeitos de tamanho finito na transição vítrea***

Brasília

Dezembro de 2016

**Natália Coelho de Sena**

***Efeitos de tamanho finito na transição vítrea***

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marco Antonio Amato

Co-orientador: Prof. Dr. Ademir Eugênio de Santana

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

Brasília

Dezembro de 2016

# *Comentários e Agradecimentos*

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, Bernardino e Maria Aparecida, por tudo. Sei que os sacrifícios foram grandes para que eu pudesse chegar até aqui e que nunca serei capaz, nem de longe, de retribuir tanto amor e dedicação. Vocês são os melhores pais do mundo!

Ao Bruno, por todo o apoio, por não me deixar desistir, por ficar ao meu lado sempre, por me aguentar nos momentos em que nem eu me aguentava, por me fazer rir, por abrir mão de muitas coisas para me apoiar e me dar forças, por ser meu melhor amigo,... Por tudo o que construímos juntos até agora e por tudo o que virá. Não poderia existir alguém melhor com quem seguir por esse tortuoso caminho da vida.

À minha irmã, Mariana, por ser minha companheira desde sempre. Agradeço também ao Welmo pelo apoio. E aos dois pelas fofuras, Arthur e Elisa, que trouxeram pras nossas vidas.

Aos meus sogros, Ana e Célio, por todo o apoio, por me receberem tão bem e pela compreensão dos momentos com o Bruno que roubei de vocês pela necessidade de me dedicar a este trabalho.

Ao meu orientador, Marco Amato, por aceitar me orientar, pelas conversas, pelos conselhos, pela ajuda que transcende o profissional. Ao meu co-orientador, Ademir Santana, não tenho nem palavras. Obrigada por sempre trazer essa empolgação, essa alegria que contagia a todos. Ao professor Tarcísio Marciano, por fornecer os códigos em CUDA.

À Lorena, minha amiga de desde sempre, e toda a sua família. Não consigo imaginar minha vida sem a presença de vocês.

Aos amigos mais recentes (ou nem tanto) da Física: Regina, Daniel, Carlos, Luciano, Paulo, Lilah, Neymar, José, Lydiane, Rodrigo, Igor, Solano, Moisés,... Se esqueci de alguém, desculpa. Pelo apoio, pelas discussões, por conversar bobagem, pelas bagunças eventuais, pelos momentos de desabafo. A todo o pessoal do IFB - Campus Gama por me encorajar a seguir em frente.

À CAPES pela bolsa nos dois primeiros anos deste trabalho.

# *Resumo*

Líquidos super-resfriados são sistemas fora do equilíbrio, em que um material permanece no estado líquido mesmo a temperaturas abaixo da temperatura de fusão. A temperaturas ainda mais baixas, a viscosidade desses materiais aumenta muito e eles deixam de fluir, passando pela *transição vítrea*, atingindo uma fase de sólido amorfo denominada *fase vítrea*. Neste trabalho, apresentamos um estudo dos efeitos causados por variações no tamanho do sistema por meio de duas abordagens. A primeira, teórica, trata da compactificação de uma das dimensões do sistema, levando-o a um filme quase bidimensional. Mostramos que a temperatura da transição aumenta com a diminuição do comprimento da dimensão compactificada, chegando a uma divergência quando esse comprimento vai a zero. A segunda abordagem, numérica, trata do efeito que a mudança na quantidade de partículas que compõem o sistema tem sobre a transição. Atingimos a transição vítrea para um sistema de 64 partículas. Por fim, obtivemos evidências numéricas que concordam com o resultado analítico.

**Palavras Chave:** líquidos super-resfriados; transição vítrea; efeitos de tamanho finito.

# *Abstract*

Super-cooled liquids are out-of-equilibrium systems in which a material remains in the liquid phase at temperatures lower than its melting point. At even lower temperatures, these materials stop flowing, passing through the *glass transition*, solidifying to an *amorphous glassy phase*. In this work, we present the effects caused by changes in the system size, using two different approaches. In the first one, theoretical, we compactify one dimension of the system, leading to a quasi bi-dimensional film. We show that the transition temperature increases with decreasing thickness, reaching a divergence when it vanishes. In the second, numerical approach, we study the effect of changing the number of particles in the transition. We reach the glass transition for a 64 particle system. Lastly, we obtain numerical evidences that confirm the analytical result.

**Keywords:** supercooled liquids; glass transition; finite size effects.

# *Sumário*

## **Lista de Figuras**

## **Lista de Tabelas**

<b>Introdução</b>	p. 11
<b>1 Características gerais dos líquidos super-resfriados</b>	p. 14
<b>2 Teoria do Mosaico</b>	p. 22
2.1 Teorias de campo médio qualitativas . . . . .	p. 22
2.1.1 Modelo de $p$ -spins . . . . .	p. 22
2.1.2 Energia livre de TAP . . . . .	p. 24
2.1.3 Método da réplica real . . . . .	p. 26
2.1.4 Dinâmica de Langevin . . . . .	p. 27
2.2 Teorias de campo médio quantitativas . . . . .	p. 28
2.2.1 Teoria do funcional da densidade (DFT) . . . . .	p. 28
2.2.2 Teoria do acoplamento de modos (MCT) . . . . .	p. 29
2.2.3 Teoria de Réplica . . . . .	p. 30
2.2.4 Observações sobre as teorias de campo médio . . . . .	p. 31
2.3 Correções ao campo médio . . . . .	p. 32
2.3.1 Flutuações críticas . . . . .	p. 33
2.3.2 Ativação e nucleação . . . . .	p. 34
2.4 Outras teorias . . . . .	p. 36

<b>3</b>	<b>Análise teórica</b>	p. 38
3.1	Transições de fase . . . . .	p. 38
3.1.1	A teoria de Ginzburg-Landau . . . . .	p. 38
3.1.2	Parâmetro de ordem (campo) escalar . . . . .	p. 41
3.1.3	Parâmetro de ordem (campo) complexo . . . . .	p. 43
3.2	A transição vítrea . . . . .	p. 44
3.3	Compactificação de uma dimensão . . . . .	p. 46
3.3.1	Resultados . . . . .	p. 47
<b>4</b>	<b>Análise numérica</b>	p. 54
4.1	O modelo de Kob e Andersen . . . . .	p. 54
4.2	Métodos de Monte Carlo . . . . .	p. 56
4.2.1	Equilibração . . . . .	p. 56
4.2.2	Distribuição das velocidades . . . . .	p. 58
4.3	Dinâmica Molecular . . . . .	p. 60
4.3.1	Paralelização . . . . .	p. 62
4.4	Resultados . . . . .	p. 63
4.4.1	Caixa cúbica . . . . .	p. 64
4.4.2	Compactificação de uma dimensão . . . . .	p. 73
<b>5</b>	<b>Conclusões e perspectivas</b>	p. 81
	<b>Referências Bibliográficas</b>	p. 83
	<b>Apêndice A – Códigos</b>	p. 87
A.1	Equilibração pelo Algoritmo de Metropolis . . . . .	p. 87
A.2	Evolução temporal sequencial . . . . .	p. 100

# *Lista de Figuras*

1	Representação esquemática da entropia como função da temperatura em um líquido. . . . .	p. 12
1.1	Logaritmo da viscosidade e do tempo de relaxação <i>versus</i> inverso da temperatura. . . . .	p. 14
1.2	Fator de estrutura estática. . . . .	p. 16
1.3	Relaxação em dois passos. . . . .	p. 16
1.4	Entropia configuracional. . . . .	p. 18
1.5	Variação do calor específico e da entropia do sistema com a temperatura. . . . .	p. 19
1.6	Heterogeneidades dinâmicas. . . . .	p. 20
2.1	Diagrama de fase qualitativo da teoria do mosaico. . . . .	p. 23
3.1	Exemplo de energia livre com termos $\phi^3$ e $\phi^4$ . A função plotada é $f(\phi) = \phi^4 + 3\phi^3 + 2\phi^2$ . . . . .	p. 46
3.2	Diagramas $\phi^3$ a um <i>loop</i> que contribuem no termo de auto-energia. . . . .	p. 47
3.3	Comprimento da dimensão compactificada $L$ como função da massa $m$ , para $A' = 1$ . . . . .	p. 52
4.1	Cálculo do valor de $\pi$ pelo método de Monte Carlo. . . . .	p. 57
4.2	Distribuição maxwelliana gerada a partir do Algoritmo 4.2, para $10^6$ pontos. . . . .	p. 60
4.3	Representação esquemática da divisão em unidades da placa gráfica. . . . .	p. 63
4.4	Diagrama de blocos da sequência de simulação para os sistemas com caixa cúbica. . . . .	p. 64
4.5	Energia potencial <i>versus</i> número de passos de Monte Carlo para diferentes valores de $\delta$ e $N$ . . . . .	p. 65
4.6	Posições das partículas para o sistema com $N = 64$ , após $10^7$ passos de Monte Carlo, para diferentes valores de $\delta$ . . . . .	p. 66



4.7	Evolução da temperatura e da energia potencial do sistema (a) com o banho térmico e (a) depois do banho térmico. . . . .	p. 67
4.8	Temperatura média <i>versus</i> energia potencial média, com $N = 64$ partículas. A linha pontilhada é apenas uma referência. . . . .	p. 68
4.9	Posições das partículas ao final da equilibração para uma caixa cúbica com $N = 64$ partículas, densidade $\rho = 1,2$ e diferentes temperaturas. . . . .	p. 69
4.10	Posições das partículas ao final da equilibração para uma caixa cúbica com $N = 64$ partículas, densidade $\rho = 1,2$ e diferentes temperaturas. . . . .	p. 70
4.11	Deslocamento quadrático médio para as partículas do tipo A <i>versus</i> tempo de simulação para uma caixa cúbica com $N = 64$ partículas, densidade $\rho = 1,2$ e diferentes temperaturas. . . . .	p. 71
4.12	Deslocamento quadrático médio para as partículas do tipo A <i>versus</i> tempo de simulação para uma caixa cúbica com $N = 64$ partículas, densidade $\rho = 1,2$ e diferentes temperaturas. . . . .	p. 72
4.13	Evolução da temperatura e da energia potencial do sistema (a) com o banho térmico e (a) depois do banho térmico, para $N = 512$ partículas. . . . .	p. 73
4.14	Diagrama de blocos da metodologia adotada para os sistemas compactificados.	p. 74
4.15	Energia potencial <i>versus</i> número de passos de Monte Carlo para diferentes valores de $L_x$ . . . . .	p. 75
4.16	Posições das partículas ao final da equilibração para uma caixa cúbica com $N = 64$ partículas, densidade $T = 2,0$ e diferentes valores de $L_x$ . . . . .	p. 76
4.17	Posições das partículas ao final da equilibração para uma caixa cúbica com $N = 64$ partículas, densidade $T = 1,0$ e diferentes valores de $L_x$ . . . . .	p. 77
4.18	Deslocamento quadrático médio para as partículas do tipo A <i>versus</i> tempo de simulação para uma caixa com $N = 64$ partículas, temperatura $T = 2,0$ , $L_y = L_z = 10,0$ e diferentes valores de $L_x$ . . . . .	p. 78
4.19	Deslocamento quadrático médio para as partículas do tipo A <i>versus</i> tempo de simulação para uma caixa com $N = 64$ partículas, temperatura $T = 1,0$ , $L_y = L_z = 10,0$ e diferentes valores de $L_x$ . . . . .	p. 79

4.20 Deslocamento quadrático médio para as partículas do tipo A *versus* tempo de simulação para uma caixa com  $N = 64$  partículas, temperatura  $T = 1,0$ ,  $L_y = L_z = 10,0$  e diferentes valores de  $L_x$  no mesmo gráfico. . . . . p. 80

## *Lista de Tabelas*

- 4.1 Temperaturas e energias potenciais médias para as diferentes temperaturas de  
banho térmico, com  $N = 64$  partículas. . . . . p.67

# *Introdução*

Ao diminuir a temperatura de um líquido, eventualmente atingimos sua temperatura de solidificação ( $T_m$ ), em que esperamos que ocorra uma transição de fase de primeira ordem, para uma fase cristalina. Sob certas condições, entretanto, é possível manter alguns materiais em uma fase meta-estável abaixo de  $T_m$ , denominada *líquido super-resfriado*, evitando a cristalização [1, 2, 3].

Se diminuirmos ainda mais a temperatura do sistema, sua viscosidade ( $\eta$ ) aumenta continuamente até atingir valores suficientemente altos para que o líquido deixe de fluir e obtemos, então, uma fase sólida amorfa [2]. Simultaneamente, seu tempo de relaxação ( $\tau_R$ ) cresce de maneira muito acentuada, atingindo valores maiores que a escala de tempo disponível para o experimento (convencionalmente,  $t_{exp} \sim 10^3 s$ ), e o sistema fica fora do equilíbrio, formando um *vidro* [1]. A temperatura em que ocorre a denominada *transição vítrea dinâmica*, ou simplesmente *transição vítrea*, ( $T_g$ ) é definida por meio dessas duas grandezas:  $\eta(T_g) = 10^{13} Poise$  ou  $\tau_R(T < T_g) > t_{exp}$  [1, 2]. Vale ressaltar que estas duas maneiras de definir  $T_g$  são equivalentes, uma vez que  $\tau_R \propto \eta$  pelo modelo de Maxwell para líquidos.<sup>1</sup>

A Figura 1 [1] mostra uma representação da entropia como função da temperatura para as fases líquida (e de líquido super-resfriado), vítrea e cristalina. A linha pontilhada é uma extrapolação da entropia do líquido. A mudança do comportamento da entropia, que ocorre em torno de  $T_g$ , indica que o comportamento do sistema também deve mudar nesta região. Mostramos ao longo do texto que isso realmente ocorre e que tanto os líquidos super-resfriados quanto a transição vítrea apresentam características bastante peculiares.

As temperaturas marcadas no gráfico são próprias desses sistemas e, sobre elas, são apresentados os respectivos tempos de relaxação. Além das duas já apresentadas,  $T_m$  e  $T_g$ , as demais são previstas e explicadas por diferentes teorias e abordagens, que expomos nos próximos Capítulos.

Apesar de serem estudados desde meados do século passado, ainda não existe uma teoria completa para descrever os líquidos super-refriados, a transição vítrea e os vidros. Há uma

---

<sup>1</sup>Pela equação que relaciona viscosidade, tempo de relaxação e módulo de cisalhamento. Para mais detalhes, ver [3].

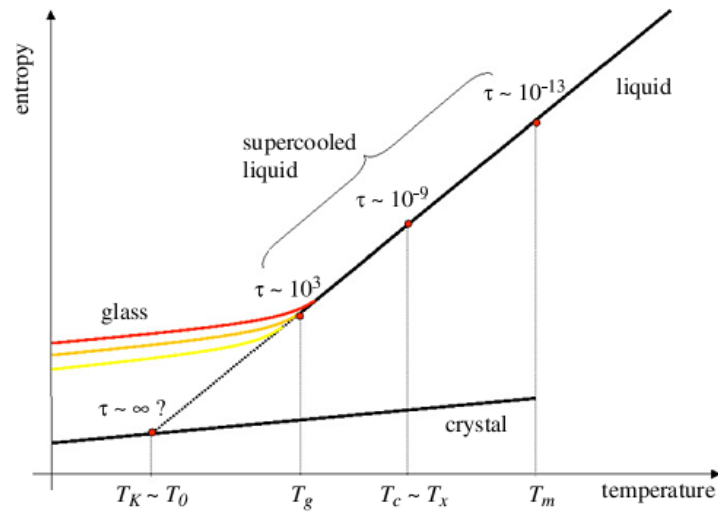


Figura 1: Representação esquemática da entropia como função da temperatura em um líquido [1]. As temperaturas relevantes em nosso estudo estão marcadas:  $T_m$  é a temperatura de fusão;  $T_c$  é a temperatura em que a teoria do acoplamento de modos (MCT) e o modelo de p-spins prevêem uma transição dinâmica;  $T_x$  é a temperatura de *crossover* de Goldstein;  $T_g$  é temperatura da transição vítrea dinâmica;  $T_k$  é a temperatura da crise da entropia de Kauzmann;  $T_0$  é a temperatura em que a lei VFT prevê uma divergência do tempo de relaxação. Sobre cada temperatura, estão os respectivos valores aproximados dos tempos de relaxação (em segundos).

série de fenômenos observados que são explicados de maneira fragmentada, por um conjunto de teorias válidas em regiões restritas de temperaturas. Fora dessas regiões, as teorias passam a apresentar problemas de previsão [1]. Além disso, um problema pouco analisado na literatura é como o tamanho do sistema influencia em suas propriedades, como a própria temperatura em que a transição ocorre.

Neste trabalho, analisamos os efeitos de tamanho finito na transição vítrea por uma abordagem via Teoria Quântica de Campos e outra computacional. Na primeira, compactificamos uma das dimensões do sistema, levando-o a um filme quase bidimensional. Dessa maneira, verificamos o aumento da temperatura em que ocorre a transição vítrea quando diminuimos o comprimento da dimensão compactificada,  $L$ . Mostramos, ainda, que há uma divergência nessa temperatura no limite  $L \rightarrow 0$ , indicando a existência de uma diferença fundamental entre as transições vítreas em duas e três dimensões.

Na abordagem computacional, a análise deve ser feita com a variação na quantidade de partículas que compõem o sistema. Mostramos que o sistema passa pela transição para  $N = 64$  partículas. Análises para maiores quantidades ainda estão em andamento. O principal resultado, entretanto, surge quando passamos do sistema em caixa cúbica para caixas com uma das dimensões variável ( $L_x$ ), tendendo a um filme. Neste caso, mostramos que valores menores de  $L_x$  implicam em uma temperatura de transição mais alta. Este resultado está de acordo com o

obtido na abordagem teórica.

Esta tese está organizada da seguinte maneira: no Capítulo 1, apresentamos as características gerais dos líquidos super-resfriados e as marcas da transição vítrea; no Capítulo 2, fazemos uma breve revisão da teoria do mosaico ou teoria RFOT, uma das teorias atualmente utilizadas no estudo desses sistemas; no Capítulo 3, apresentamos brevemente o tratamento teórico de transições de fase, o tratamento da transição vítrea e fazemos a compactificação de uma das dimensões do sistema para verificar seu efeito sobre a temperatura de transição; no Capítulo 4, apresentamos a metodologia numérica utilizada e os resultados obtidos a partir das simulações; finalmente, no Capítulo 5, apresentamos as conclusões deste trabalho e perspectivas de trabalhos futuros.

# 1 Características gerais dos líquidos super-resfriados

Como já vimos, resfriando-se um líquido significativamente abaixo de sua temperatura de fusão, seu tempo de relaxação e sua viscosidade crescem muito rapidamente. A Figura 1.1 [1, 4], em que o logaritmo da viscosidade (a) e o do tempo de relaxação (b) são plotados em função do inverso da temperatura ( $T_g/T$ ), exemplifica este crescimento para algumas substâncias.

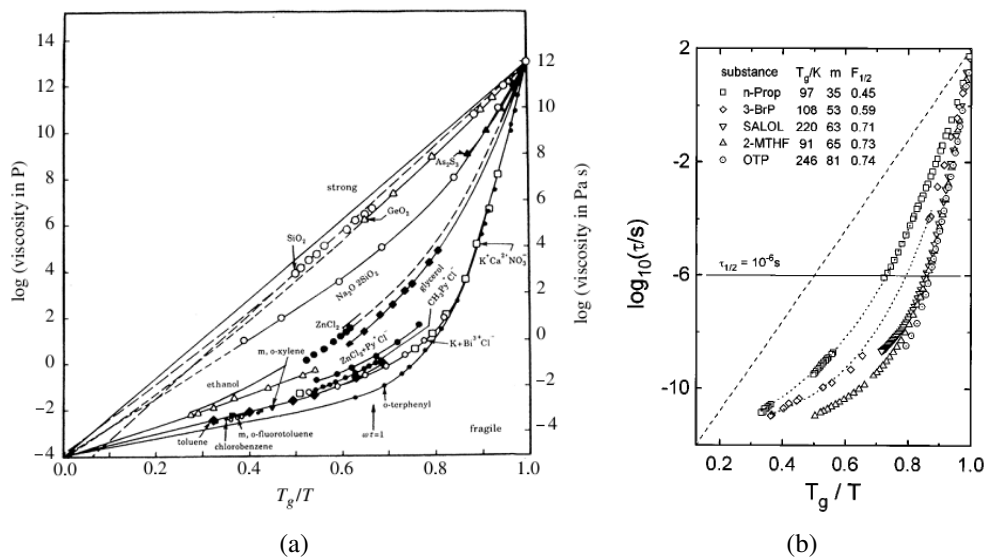


Figura 1.1: (a) Logaritmo da viscosidade *versus* inverso da temperatura reescalada para algumas substâncias [1]. O decaimento do tipo Arrhenius, característico de líquidos fortes, é representado pela linha reta. (b) Logaritmo do tempo de relaxação *versus* inverso da temperatura reescalada [4]. A linha tracejada indica comportamento Arrhenius.

Pela figura, nota-se que a viscosidade apresenta um crescimento de mais de dez ordens de grandeza para um decréscimo de temperatura por um fator de 3. Devido a este crescimento tão abrupto, a dependência de  $T_g$  com  $\eta$  é muito fraca, e a definição utilizada para essa temperatura faz sentido. Uma análise semelhante é válida para o tempo de relaxação [1, 2].

As curvas de viscosidade são bem ajustadas pela chamada lei de Vogel-Fulcher-Tamman

(VFT) <sup>1</sup>,

$$\eta(T) = \eta_{\infty} e^{\frac{\Delta}{T-T_0}}, \quad (1.1)$$

onde  $\eta_{\infty}$ ,  $\Delta$  e  $T_0$  são parâmetros dependentes do sistema. Se  $T_0 = 0$ , esta relação se reduz à lei de Arrhenius ( $\eta(T) = \eta_{\infty} e^{\Delta/T}$ ). Caso contrário, a viscosidade apresenta uma divergência em  $T = T_0 < T_g$ .

Ainda analisando a Figura 1.1(a), vê-se que a curva de viscosidade de alguns sistemas se aproxima bastante da linha reta, que descreve o crescimento do tipo Arrhenius, enquanto a de outros desvia bastante da reta, apresentando um crescimento suave a altas temperaturas, que vai se acentuando com a diminuição da temperatura (comportamento “super-Arrhenius”). Dessa diferença de comportamento, surge a classificação em *líquidos fortes*, que apresentam comportamento Arrhenius, ou *líquidos frágeis*, com comportamento super-Arrhenius [5].

Precisamos, entretanto, ser cuidadosos com esta classificação, já que há uma série de comportamentos entre o completamente Arrhenius e o mais distante deste. A diferença entre os comportamentos das curvas é mais evidente próximo à temperatura da transição vítrea (o que pode ser observado na Figura 1.1(a)), levando à necessidade de quantificar precisamente o que estamos chamando de *fragilidade*. Assim, medimos a fragilidade de um sistema pela inclinação da curva  $\log \eta$  vs.  $T_g/T$ , em  $T = T_g$ : quanto maior a inclinação, maior o crescimento da viscosidade e maior a fragilidade do sistema ([5]). Os líquidos frágeis, em geral, são de maior interesse, uma vez que apresentam uma mudança de comportamento nítida próximo a  $T_g$ , indicando que esta é, realmente, uma quantidade significativa.

Ao contrário do que ocorre em uma transição termodinâmica padrão, um sistema na transição vítrea não apresenta um comprimento característico divergente (o comprimento de correlação  $\xi$ ). Isso se deve à ausência de mudanças estruturais significativas na transição [6, 7], como aponta a Figura 1.2 [1], que mostra o fator de estrutura estática  $S_{AA}(q)$  de um líquido para três valores de temperatura. O tempo de relaxação do sistema muda drasticamente com a temperatura enquanto o comportamento das curvas  $S_{AA}(q)$  se mantém qualitativamente inalterado. As demais funções de correlação estáticas apresentam comportamento semelhante [2]. Assim, para verificar possíveis variações na estrutura do sistema e, conseqüentemente, obter informações sobre a transição, precisamos analisar as funções de correlação dinâmicas.

Alguns exemplos de funções de correlação dinâmicas são o *deslocamento quadrático médio*

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_j \langle |x_j(t) - x_j(0)|^2 \rangle \quad (1.2)$$

<sup>1</sup>Novamente, como  $\eta$  e  $\tau_R$  são proporcionais, a mesma lei vale para o tempo de relaxação.



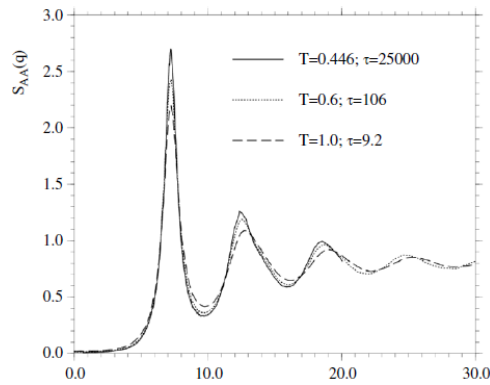


Figura 1.2: Fator de estrutura estática para um líquido com interação Lennard-Jones, a três temperaturas. O tempo de relaxação muda em 4 ordens de grandeza, mas o fator de estrutura é semelhante nos três casos [1].

e as *funções de espalhamento coerente e incoerente*, definidas respectivamente por

$$F(q, t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j, l} \langle e^{iq[x_j(t) - x_l(0)]} \rangle \quad (1.3)$$

$$F_s(q, t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_j \langle e^{iq[x_j(t) - x_j(0)]} \rangle. \quad (1.4)$$

As médias são sobre os processos dinâmicos [2]. O comportamento destas grandezas nas adjacências da transição vítrea é mostrado na Figura 1.3 [1, 8].

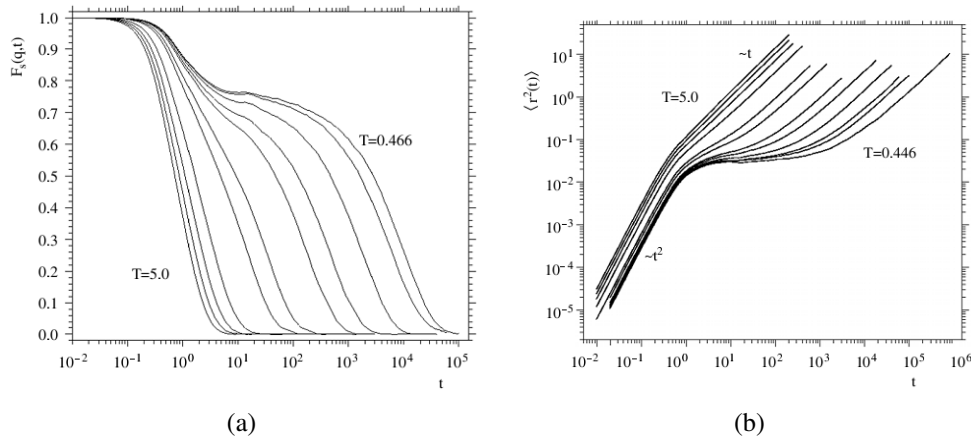


Figura 1.3: (a) Função de espalhamento incoerente, com vetor de onda fixo, como função do tempo [1]. (b) Deslocamento quadrático médio como função do tempo [8]. Os dois gráficos apresentam curvas para diversas temperaturas acima de  $T_g$ .

Observa-se, pela Figura 1.3(a), que o decaimento de  $F_s(q, t)$  se torna mais lento com a diminuição da temperatura até que ocorre uma mudança qualitativa em sua forma: ocorrem dois processos distintos de relaxação, separados por um *plateau*, em que a dependência temporal é muito fraca. Este decaimento é denominado *relaxação em dois passos* e é considerado a “impressão digital” da transição vítrea [1].

A relaxação em dois passos requer uma descrição de duas escalas temporais. Primeiramente, ocorre um processo de relaxação rápida, relacionado à aproximação do *plateau* e fracamente dependente da temperatura, que denominamos relaxação  $\beta$  ( $\Rightarrow \tau_\beta$ ). Posteriormente, há um processo lento, que se relaciona ao decaimento a partir do *plateau* e depende fortemente de T, denominado relaxação  $\alpha$  ( $\Rightarrow \tau_\alpha$ ) [1].

A Figura 1.3(b) mostra que a forma da curva do deslocamento quadrático médio também muda com a diminuição da temperatura, o que pode ser interpretado de maneira bem simples. Na região temporal do *plateau*,  $\langle \Delta r^2(t) \rangle$  cresce muito pouco com o tempo e possui um valor pequeno, menor que o quadrado da distância entre partículas [8]. Formulamos, assim, a hipótese de que ocorre a formação de *gaiolas*, em que uma dada partícula fica presa em uma pequena região “cercada” por suas vizinhas. Enquanto a partícula está presa, ela vibra dentro da gaiola (relaxação  $\beta$ ) até conseguir encontrar a saída, quando a gaiola se desfaz (relaxação  $\alpha$ ), o que pode ser visto como uma reorganização cooperativa das gaiolas.

A descrição da superfície de energia de Goldstein [9] leva a uma reinterpretação, no espaço de fase, do engaiolamento. Os mínimos locais da superfície de energia, que descreve o sistema no espaço de fase, correspondem às configurações da fase amorfa (o mínimo global, que corresponde à fase cristalina, não é considerado nesse estudo). A temperaturas suficientemente baixas, o líquido super-resfriado explora o espaço de fase por meio de saltos, ativados termicamente, entre mínimos diferentes, mas com energias próximas, separados por barreiras de energia potencial. No espaço real, os saltos correspondem à reorganização de um número pequeno de partículas em uma região restrita do espaço (ou seja, acesso a outra configuração do sistema), que afetam fracamente partículas distantes. A barreira que separa dois mínimos é proporcional ao número de partículas envolvidas no rearranjo.

Quando a temperatura aumenta, a quantidade de partículas envolvidas nos rearranjos e, portanto, o tamanho da barreira entre dois mínimos diminuem, até que a descrição de Goldstein deixa de fazer sentido, isto é, a ativação deixa de ser o mecanismo de reorganização do sistema e o líquido se torna menos viscoso. Isso ocorre a uma temperatura  $T_x$ , denominada temperatura de *crossover*, entre as temperaturas de fusão e da transição vítrea (segundo a própria referência [9], em que se estima o tempo de relaxação do sistema em  $T_x$ ).

A separação da dinâmica dos líquidos super-resfriados em rápida (vibração dentro da gaiola  $\equiv$  vibração em torno de um mínimo de energia) e lenta (reorganização da estrutura  $\equiv$  salto entre barreiras) sugere que a entropia desses sistemas pode ser dividida em uma contribuição vibracional e outra configuracional, que conta o número de estruturas desordenadas (ou de

mínimos do espaço de fase) que o líquido pode assumir [1, 2]:

$$S_{liq}(T) = S_{vib}(T) + S_c(T). \quad (1.5)$$

Assume-se que a contribuição vibracional é da ordem da entropia do cristal correspondente, o que nos possibilita estimar a entropia configuracional

$$S_c(T) = S_{liq}(T) - S_{cris}(T) = \Delta S_m - \int_T^{T_m} \frac{dT'}{T'} [C_{liq}(T') - C_{cris}(T')], \quad (1.6)$$

onde  $\Delta S_m \equiv S_{liq}(T_m) - S_{cris}(T_m)$  e  $C(T) = T \frac{\partial S}{\partial T}$  é o calor específico.

A Figura 1.4 [4] mostra a estimativa de  $S_c$  para quatro líquidos frágeis, obtidas pela medida do calor específico e pela equação (1.6). Como já vimos, abaixo de  $T_g$ , o tempo de relaxação estrutural do sistema se torna da ordem do tempo experimental. O sistema, então, não tem tempo suficiente para se rearranjar e, portanto, as vibrações se sobrepõem aos rearranjos e o calor específico do líquido e do cristal passam a ser da mesma ordem (ver o salto mostrado pela Figura 1.5 (a), que também ocorre para outras susceptibilidades [10, 11]), o que faz  $S_c$  ser aproximadamente constante [2].

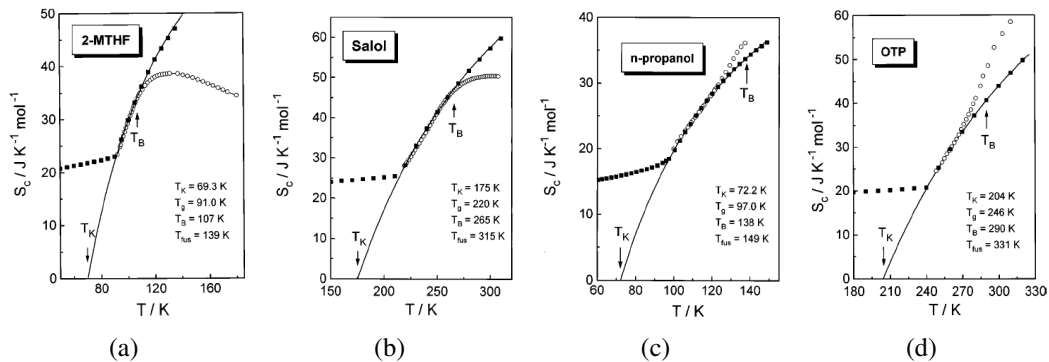


Figura 1.4: Entropia configuracional em função da temperatura para algumas substâncias [4]. Abaixo de  $T_g$ , o líquido sai do estado de equilíbrio. Os quadrados pretos são dados experimentais; os círculos são derivados dos dados da Figura 1.1(b); as linhas são extrapolações dos dados de equilíbrio ( $T \geq T_g$ ) para temperaturas abaixo de  $T_g$ , que vai a zero em  $T = T_K$ .

Uma boa extrapolação das curvas da entropia configuracional para  $T < T_g$  (linhas contínuas da Figura 1.4) é dada por

$$S_c(T) = S_\infty \left(1 - \frac{T_K}{T}\right), \quad (1.7)$$

onde os parâmetros  $S_\infty$  e  $T_K$  vêm dos dados acima de  $T_g$ . Por esta equação, vemos que  $S_c$  deve se anular a uma temperatura finita  $T_K$  e a entropia do líquido se torna igual à do cristal, o que é conhecido como *crise da entropia de Kauzmann*. O próprio Kauzmann [11] propôs uma possível solução para este “paradoxo”, dizendo que, em alguma temperatura entre  $T_g$  e  $T_K$ ,

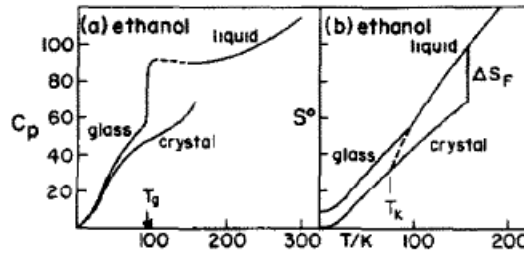


Figura 1.5: Variação do calor específico (a) e da entropia (b) do etanol super-resfriado em comparação aos dados da fase cristalina [12]. O calor específico apresenta um salto em  $T_g$  para um valor próximo ao do cristal. A curva da entropia é equivalente às mostradas na Figura 1.4.

a barreira de energia livre para a nucleação cristalina passa a ser da mesma ordem da barreira entre as diferentes configurações do líquido. O mesmo ocorre para os tempos de nucleação cristalina e de relaxação estrutural do líquido. O líquido não tem como evitar a cristalização e a extrapolação da entropia configuracional não tem sentido físico.

Em uma explicação alternativa, assume-se que a existência da fase cristalina é irrelevante para o sistema. A extrapolação da entropia configuracional sugere que, em  $T_K$ , o sistema passa por uma transição de fase, em que o número de estados acessíveis ao líquido passa a ser muito pequeno, já que  $S_c = 0$ , e o sistema fica preso em uma estrutura amorfa, que denominamos *vidro ideal*. Esta explicação ganha suporte no fato de que, na maioria dos líquidos frágeis,  $T_0 \sim T_K$ , o que implica que a viscosidade e o tempo de relaxação divergem em  $T_K$  e, portanto, a estrutura do sistema é estável termodinamicamente a partir dessa temperatura. Como em  $T_g$  ocorre a transição real para a fase vítrea e, portanto, o sistema fica retido em um estado amorfo, fora do equilíbrio, a transição ideal não é observável, porque exige que o sistema esteja em equilíbrio [2].

Outra característica que os líquidos super-resfriados apresentam quando a temperatura se aproxima de  $T_g$  são as denominadas *heterogeneidades dinâmicas*. Elas surgem na teoria quando introduzimos o perfil de densidade no espaço real

$$\hat{\rho}(x,t) = \sum_{i=1}^N \delta(x - x_i(t)), \quad (1.8)$$

onde  $N$  é o número de partículas do sistema, e definimos uma função de correlação entre  $\hat{\rho}(x,0)$  e  $\hat{\rho}(x,t)$

$$\hat{C}(r,t) = \int dx f(x) \hat{\rho}(r + \frac{x}{2}, t) \hat{\rho}(r + \frac{x}{2}, 0) - \rho^2, \quad (1.9)$$

onde  $f(x)$  é uma função arbitrária do campo de densidade, com alcance  $r_0$ .  $\hat{C}(r,t)$  nos dá informações sobre a dinâmica em torno do ponto  $r$ .

Podemos introduzir uma função de correlação dinâmica a quatro pontos

$$G_4(r,t) = \langle \hat{C}(r,t)\hat{C}(0,t) \rangle - \langle \hat{C}(r,t) \rangle \langle \hat{C}(0,t) \rangle, \quad (1.10)$$

que decai como  $G_4(r,t) \sim \exp(-r/\xi(t))$ , definindo um *comprimento de correlação dinâmico*. Em grande parte dos líquidos super-resfriados,  $\xi(t)$  cresce quando  $t$  se aproxima do *plateau*, atingindo o valor máximo  $\bar{\xi}$  quando  $t \sim \tau_\alpha$  [2]. Valores grandes de  $\bar{\xi}$  indicam que, se uma dada região é mais móvel (relaxa mais rapidamente do que a média), sua vizinhança também será mais móvel e o mesmo vale para regiões lentas. Vemos, então, que a dinâmica do sistema é cooperativa e caracterizada por um mecanismo de *facilitação*. As heterogeneidades dinâmicas são essas regiões de rearranjos cooperativos. A Figura 1.6 [13] mostra as heterogeneidades dinâmicas de um líquido super-resfriado.

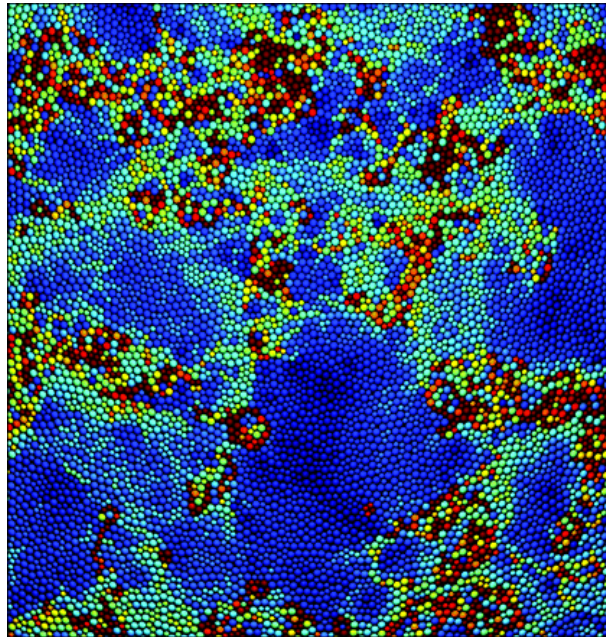


Figura 1.6: Heterogeneidades dinâmicas em um líquido super-resfriado em 2 dimensões, composto por 10000 partículas, após uma fração do tempo de relaxação estrutural. As cores das partículas são determinadas de acordo com o quanto elas se moveram com relação às posições iniciais: as partículas em vermelho escuro se moveram mais que o diâmetro de uma partícula; as em azul escuro, não se moveram; as cores intermediárias do espectro representam deslocamentos intermediários. [13]

Vimos até agora que a transição vítrea apresenta algumas peculiaridades, o que a torna bem diferente das transições usualmente estudadas. Suas principais características são: o crescimento acentuado do tempo de relaxação com a diminuição da temperatura, com uma divergência em  $T_0$ , que não chega a ocorrer, porque o sistema sai do estado de equilíbrio em  $T_g > T_0$ ; a relaxação em dois passos, com uma dinâmica vibracional rápida e uma relaxação estrutural lenta, separadas por um *plateau*; o decréscimo da entropia configuracional do líquido, que se anula, de acordo com a extrapolação dos dados de equilíbrio, em  $T_K$  ( $\sim T_0$  em

alguns sistemas); o surgimento das heterogeneidades dinâmicas, que são regiões bem separadas do sistema que contêm partículas móveis ou lentas.

Seguimos, agora, para uma revisão de algumas teorias que descrevem as fases vítrea e de líquido super-resfriado na tentativa de compreender e descrever mais precisamente a transição entre as duas.

## 2 Teoria do Mosaico

A *Teoria do Mosaico* ou *Teoria da Transição de Primeira Ordem Amorfa* (sigla em inglês: RFOT) é uma tentativa de obter uma teoria completa da transição líquido-vidro e das fases de líquido super-resfriado e vítrea, reunindo uma série de teorias inicialmente independentes. Ela se inicia na década de 1980, com uma série de artigos de Kirkpatrick, Thirumalai e Wolynes, responsáveis por introduzir o termo “RFOT” [1, 2, 14].

Em termos práticos, a teoria RFOT visa a construção de um modelo para a transição vítrea semelhante ao de transições de fase padrão. Primeiramente, constroem-se teorias qualitativas para descrever as características que apresentamos no capítulo anterior. Posteriormente, buscam-se teorias quantitativas aproximadas para, finalmente, introduzir as correções provenientes de flutuações do sistema. Esta abordagem é mostrada nas seções seguintes, por meio da apresentação das teorias que servem de base à teoria RFOT.

### 2.1 Teorias de campo médio qualitativas

#### 2.1.1 Modelo de $p$ -spins

Vidros de spin são materiais caracterizados por sua tendência ao desordenamento magnético e espacial [15]. Existem alguns modelos que descrevem estes sistemas e, entre eles, o de  $p$ -spins é o que mais se assemelha aos vidros estruturais [16], nosso objeto de estudo.

O hamiltoniano de um vidro de  $p$ -spins é dado por

$$H_p(\sigma) = - \sum_{i_1 < \dots < i_p = 1}^N J_{i_1, \dots, i_p} \sigma_{i_1} \cdots \sigma_{i_p}, \quad (2.1)$$

onde os  $\sigma_i$ 's são variáveis reais sujeitas a um vínculo esférico,  $\sum_i \sigma_i^2 = N$  (modelo de  $p$ -spins esférico), ou são variáveis de Ising,  $\sigma_i = \pm 1$ , e  $J_{i_1, \dots, i_p}$  são variáveis de acoplamento dos graus de liberdade  $\sigma$ , com distribuição gaussiana, de média nula e variância  $p!J^2/(2N^{p-1})$ , e independentes. Vale notar que a soma é sobre TODOS os grupos de spins, não apenas primeiros

vizinhos e, portanto, trata-se de um modelo de campo médio [2, 16].

Esse sistema apresenta uma transição de Kauzmann, a uma temperatura finita  $T_K$ , em que sua entropia configuracional se anula e aparecem as demais características dessa transição apresentadas no Capítulo 1. Sua dinâmica é bastante semelhante à de líquidos super-resfriados na região de temperatura  $T_m > T \gg T_g$ , mas o tempo de relaxação, que divergia a uma temperatura  $T_0$  com a lei VFT, passa a divergir com uma lei de potência a uma temperatura  $T_c > T_K$  (ver Figura 2.1).

Resfriando-se o sistema abaixo de  $T_m$ , sua função de correlação desenvolve um *plateau*, dando origem a um padrão de relaxação em dois passos. Como no caso dos líquidos super-resfriados, o comprimento do *plateau* cresce cada vez mais com a diminuição da temperatura, divergindo em  $T = T_c$ . Interessantemente, não ocorre nenhuma anomalia termodinâmica nesta temperatura, mostrando que a transição em  $T_c$  é puramente dinâmica: há, como no caso estrutural, a formação de *gaiolas*. Do ponto de vista de energia livre, a descrição do comportamento do sistema tem um paralelo com a descrição de Goldstein para vidros estruturais: em  $T_c$ , o sistema fica preso em um estado meta-estável. Os estados meta-estáveis são cercados por barreiras de energia livre infinitas, que o sistema não consegue superar por ativação térmica. Assim, os estados meta-estáveis possuem um tempo de vida infinito e a ergodicidade do sistema é quebrada, levando à divergência dinâmica [1, 16].

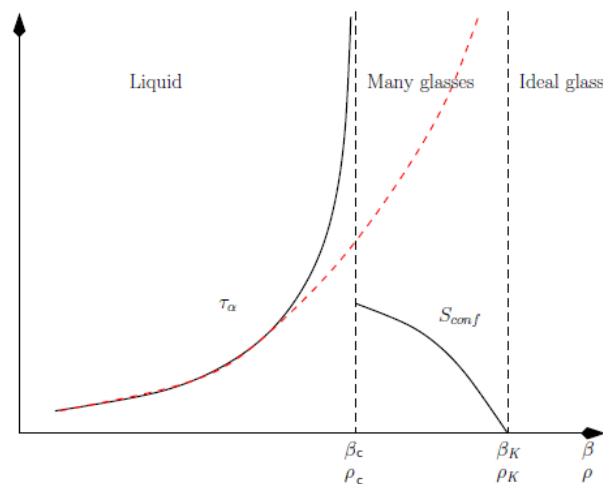


Figura 2.1: Diagrama de fase qualitativo da teoria do mosaico. Observa-se uma transição dinâmica em  $T_c$ , onde  $\tau_\alpha \sim (T - T_c)^{-\gamma}$  (linha contínua) e abaixo da qual a entropia configuracional é finita e a dinâmica não é ergódica. As variáveis com sub-índice  $K$  têm relação com a temperatura de Kauzmann, em que a entropia configuracional se anula. Em sistemas de dimensões finitas, processos de ativação restauram a ergodicidade do sistema abaixo de  $T_c$  e  $\tau_\alpha$  diverge em  $T_K$  seguindo a lei VFT (linha vermelha tracejada) [2].

As equações que descrevem a dinâmica de  $p$ -spins são idênticas às da Teoria do Acoplamento de Modos (MCT) [1, 2, 16], de que trataremos na Seção 2.2.2, e descrevem bem a



dinâmica dos líquidos super-resfriados abaixo da temperatura de fusão, mas não próximo à da transição vítrea. O modelo permite, ainda, a definição de uma susceptibilidade dinâmica da forma da equação (1.10), que diverge quando  $T \rightarrow T_c$  e mostra a existência de heterogeneidades dinâmicas.

As características apresentadas no Capítulo 1 são reproduzidas pelo modelo de  $p$ -spins, mostrando que ele se adequa bem à descrição de líquidos super-resfriados, nos permitindo mesmo afirmar que estes pertencem à classe de universalidade de  $p$ -spins. A teoria também é preditiva, uma vez que alguns fenômenos, como a presença de heterogeneidades dinâmicas, foram previstos inicialmente pela análise de modelos de  $p$ -spins e só depois observados numericamente [2].

### 2.1.2 Energia livre de TAP

Como consequência do estudo do modelo de  $p$ -spins, surge a necessidade de investigar a estrutura do espaço de fase do sistema. Precisamos caracterizar os estados de equilíbrio, para entender a transição termodinâmica em  $T_K$ , e os estados meta-estáveis que aprisionam o sistema em  $T_c$  e geram a transição dinâmica.

Definimos *estados puros* como objetos do espaço de fase  $N$ -dimensional. Em cada estado  $\alpha$ , a magnetização local possui um valor bem definido,  $m_i^\alpha = \langle \sigma_i \rangle_\alpha$  e o estado é definido pelo vetor das magnetizações. Precisamos, então, definir uma função das magnetizações  $m_i$  nesse espaço cujos mínimos locais coincidam com os estados puros do sistema [16]. A função que cumpre este papel é a *energia livre de Thouless<sup>1</sup>-Anderson-Palmer (TAP)*, definida por

$$F(m_i) = -T \log \left\{ \sum_{\sigma} e^{-\beta H[\sigma] + \beta \sum_i h_i (\sigma_i - m_i)} \right\}, \quad (2.2)$$

onde os campos auxiliares  $h_i$  são introduzidos para fixar as magnetizações locais e são determinados pela condição  $dF/dh_i = 0$ , para  $m_i$  fixo. O peso  $w_\alpha$  do estado  $\alpha$  é proporcional a  $\exp[-\beta N f_\alpha]$ , onde  $f_\alpha = F(m_i^\alpha)/N$ . Os mínimos locais, que correspondem aos estados meta-estáveis, têm densidade de energia livre  $f > f_{min}$ . Em geral, a energia livre de TAP depende explicitamente da temperatura; portanto, a topologia dos estados pode mudar drasticamente com a temperatura [2].

No caso de modelos de  $p$ -spins, o número de estados a baixas temperaturas com densidade de energia livre  $f$  é dado por  $\Omega(f) = \exp[N\Sigma(f)]$ .  $\Sigma(f)$ , denominada *complexidade*, é uma função crescente de  $f$ , que tende continuamente para zero quando  $f \rightarrow f_{min}^+$  e descontinuamente

<sup>1</sup>Um dos laureados com o Nobel de Física de 2016.

em  $f = f_{max}$ . Este comportamento é válido para todos os modelos da classe de universalidade de  $p$ -spins [2].

Ainda a baixas temperaturas e no limite  $N \rightarrow \infty$ , podemos escrever a função de partição do sistema em termos da energia livre

$$Z = e^{-\beta NF(T)} \sim \sum_{\alpha} e^{-\beta N f_{\alpha}} = \int_{f_{min}}^{f_{max}} df e^{N[\Sigma(f) - \beta f]} \sim e^{N[\Sigma(f^*) - \beta f^*]}, \quad (2.3)$$

onde  $f^* \in [f_{min}, f_{max}]$  e é tal que  $f - T\Sigma(f)$  é mínimo, ou seja, é a solução de

$$\frac{d\Sigma}{df} = \frac{1}{T}. \quad (2.4)$$

Dessa análise, surgem três regiões de temperatura, que coincidem com as mostradas na Figura 2.1. Para  $T > T_c$ , a densidade de energia livre do estado desordenado é menor que  $f - T\Sigma(f)$  para qualquer  $f$  do intervalo considerado e, portanto, ele prevalece. Para  $T_c \geq T \geq T_K$ , encontra-se um valor  $f^*$  tal que  $f^* - T\Sigma(f^*) = f_{desor}$ , o que quer dizer que o estado desordenado é obtido pela superposição de uma grande quantidade de estados puros com densidades individuais  $f^*$  maiores que  $f_{desor}$ . Finalmente, para  $T < T_K$ , a função de partição é dominada pelos estados de menor energia livre,  $f^* = f_{min}$ , com

$$\Sigma(f_{min}) = 0 \Rightarrow F(T) = f_{min} - T\Sigma(f_{min}) = f_{min};$$

ou seja, em  $T_K$ , ocorre uma transição de fase. [2]

Na região de temperatura  $T_c > T > T_K$ , como já dissemos, a superposição de uma grande quantidade de estados compõe o sistema, o que dá uma contribuição  $\Sigma(T) \equiv \Sigma(f^*(T))$  para a entropia do sistema. Para esta região de temperatura, podemos escrever a entropia como

$$S(T) = \Sigma(T) + S_{vib}(T), \quad (2.5)$$

onde  $S_{vib}(T)$  é a entropia individual de cada estado de energia  $f^*$ . Comparando esta equação com (1.5), vemos que a complexidade é análoga à entropia configuracional  $S_c(T)$  [2].

A energia livre de TAP também nos dá uma explicação para a presença da transição dinâmica. Se o sistema está em equilíbrio na fase desordenada acima de  $T_c$  e é resfriado abruptamente abaixo dessa temperatura,  $f$  decresce tendendo ao valor de equilíbrio. Do ponto de vista topológico, podemos pensar que o sistema se move na superfície de energia livre, partindo de valores mais altos para valores mais baixos. Ao atingir  $f_{max}$ , ele fica preso em um estado meta-estável e não consegue relaxar para estados de equilíbrio, porque as barreiras entre estados não podem ser superadas [2].

### 2.1.3 Método da réplica real

Há dois métodos usuais para calcular a complexidade do sistema em termos de sua energia livre sem ter de resolver as equações resultantes da energia livre de TAP: o *método da réplica real* e o *método do potencial* [2]. Apresentamos apenas o primeiro método, de maneira sucinta.

O método da réplica real consiste em reconstruir a entropia configuracional do sistema introduzindo um número arbitrário,  $m$ , de cópias desse sistema, denominadas *réplicas*. As réplicas estão acopladas por um pequeno potencial atrativo adicionado à hamiltoniana do sistema e sujeitas ao vínculo de permanecerem no mesmo mínimo de energia livre (a baixas temperaturas, as duas condições são equivalentes) [17]. O acoplamento é “desligado” no fim do cálculo, após tomado o limite termodinâmico.

A função de partição do sistema replicado é dada por

$$Z_m = \int_{f_{\min}}^{f_{\max}} df e^{N[\Sigma(f) - \beta mf]} \sim e^{N[\Sigma(f^*) - \beta mf^*]}, \quad (2.6)$$

onde agora  $f^*(m, T)$  é tal que  $mf - T\Sigma(f)$  é mínimo, ou seja, é a solução de

$$\frac{d\Sigma}{df} = \frac{m}{T}. \quad (2.7)$$

Permitindo que  $m$  assuma valores reais, podemos calcular a complexidade a partir de sua transformada de Legendre

$$\Phi(m, T) = mf^*(m, T) - T\Sigma(f^*(m, T)), \quad (2.8)$$

usando

$$f^*(m, T) = \frac{\partial \Phi(m, T)}{\partial m} \quad (2.9a)$$

$$\text{e } \Sigma(m, T) = \Sigma(f^*(m, T)) = \frac{m^2}{T} \frac{\partial \phi(m, T)}{\partial m} = m\beta f^*(m, T) - \beta \Phi(m, T), \quad (2.9b)$$

onde  $\phi(m, T) = \frac{\Phi(m, T)}{m}$  [17].

A complexidade em função da densidade de energia livre pode ser construída plotando-se  $f^*(m, T)$  e  $\Sigma(m, T)$  parametricamente, mantendo a temperatura fixa e variando  $m$ . Podemos reconstruir todas as propriedades termodinâmicas do sistema a partir de  $\Sigma(m, T)$ , incluindo as dos estados meta-estáveis e a transição dinâmica em  $T_c$ . Vale ressaltar que a introdução das réplicas tem a finalidade de considerar a contribuição que os vários estados meta-estáveis de mesma energia livre trazem ao sistema [2].

Este método é testado para o modelo de  $p$ -spins em [18] e os resultados obtidos são exata-

mente os mesmos de quando se utiliza o cálculo exato da energia livre de TAP.

### 2.1.4 Dinâmica de Langevin

A dinâmica de Langevin do modelo de  $p$ -spins pode ser resolvida de maneira exata e é um método mais geral do que aqueles comumente utilizados para sistemas de spin, podendo ser estendido para outros, como líquidos super-resfriados (inclusive na transição vítrea) [19]. Um formalismo que permite esta abordagem é o de Martin-Siggia-Rose [2], que apresentamos brevemente.

A dinâmica é escrita em termos de uma equação para a função de correlação de spins dependente do tempo

$$C(t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_i \langle \sigma_i(t) \sigma_i(0) \rangle. \quad (2.10)$$

A equação auto-consistente para  $C(t)$  fica

$$\frac{dC(t)}{dt} = -TC(t) - \frac{p}{2T} \int_0^t du C(t-u)^{p-1} \frac{dC(u)}{du}. \quad (2.11)$$

Por esta equação, mostra-se que o sistema passa por uma transição dinâmica à mesma temperatura  $T_c$  calculada por meio da energia livre de TAP. A função de correlação  $C(t)$  apresenta uma relaxação em dois passos, da mesma forma que a mostrada na Figura 1.3(a), com duas escalas de tempo separadas. O tempo de relaxação estrutural diverge com uma lei de potência  $\tau_\alpha \sim |T - T_c|^{-\gamma}$ .

Pode-se, ainda, definir um parâmetro de ordem dinâmico como

$$q_d = \lim_{t \rightarrow \infty} C(t), \quad (2.12)$$

que salta para um valor finito em  $T_c$ . Abaixo de  $T_c$ , o sistema não consegue mais entrar em equilíbrio, o que confirma que os estados meta-estáveis deixam a dinâmica do sistema mais lenta e geram a transição dinâmica. Também é possível associar uma susceptibilidade dinâmica de quatro pontos a  $C(t)$  que diverge na transição [2].

## 2.2 Teorias de campo médio quantitativas

### 2.2.1 Teoria do funcional da densidade (DFT)

A *teoria do funcional da densidade* (DFT) tem seu início nos anos de 1964 e 1965, quando dois artigos de Hohenberg e Kohn e Kohn e Sham foram publicados. Seu objetivo original é o de calcular estruturas eletrônicas, sendo posteriormente generalizada para problemas de muitos corpos [20]. A DFT é o análogo da abordagem de TAP para campos: ela busca mínimos da energia livre, aqui considerada como um funcional da média de ensemble da densidade, que varia no espaço [21].

Uma forma aproximada para a expressão da energia livre comumente utilizada é [2, 21]

$$-\beta F[\rho(x)] = \int dx \rho(x) [1 - \log \rho(x)] + \frac{1}{2} \int dx dx' \rho(x) \rho(x') c(x-x'), \quad (2.13)$$

onde  $c(x)$  é a função de correlação direta<sup>2</sup> do líquido, que depende da energia livre. O perfil de densidade do sistema é, então, determinado minimizando a energia livre. Como a equação (2.13) é auto-consistente, esta minimização é, em geral, complicada. Busca-se a parametrização do perfil de densidade por uma soma de gaussianas

$$\rho(x) = \sum_{j=1}^N \frac{e^{-\frac{(x-R_j)^2}{2A}}}{\sqrt{2\pi A}}, \quad (2.14)$$

onde  $A$  é o *raio da gaiola* e  $R_j$  são as posições de “equilíbrio” no vidro. Esses parâmetros devem ser determinados inserindo a expressão (2.14) na equação (2.13) e minimizando o resultado. Este é da forma

$$-\frac{\beta F[\rho(x)]}{N} = \frac{d}{2} \log(2\pi A) + \frac{1}{2} \int \frac{dq}{(2\pi)^d} c(q) S_0(q) e^{-Aq^2}, \quad (2.15)$$

onde  $S_0(q) = N^{-1} \sum_{j,k} e^{iq(R_j - R_k)}$  é o fator de estrutura das posições de equilíbrio [2].

O próximo passo seria aproximar  $S_0(q)$  pelo fator de estrutura do líquido e determinar apenas  $A$  minimizando a expressão (opção seguida por [21]) ou tentar uma minimização “completa”, incluindo os  $R_j$ 's. As duas alternativas levam a um raio da gaiola finito.

A teoria do funcional da densidade apresenta, no entanto, alguns problemas. As aproximações feitas são muito grosseiras, o que não permite muita acurácia nas quantidades calculadas. Mesmo com aproximações melhores, ainda não foi possível obter resultados satisfatórios. Além disso, apesar de algumas soluções numéricas serem encontradas com  $N$  finito, contar a quan-

<sup>2</sup>Para mais detalhes, veja a Seção 3.5 da referência [3].

tidade de soluções e como esta escala com  $N$  é um trabalho complicado, o que impossibilita a determinação de  $\Sigma(f)$  [2]. Dessa forma, a DFT é utilizada até o momento apenas para ilustrar alguns mecanismos da transição vítrea na teoria do mosaico.

### 2.2.2 Teoria do acoplamento de modos (MCT)

A teoria do acoplamento de modos (MCT) foi introduzida por Kawasaki em 1966 como uma série de aproximações no estudo de transições de segunda ordem. Nesta abordagem, um conjunto de equações não-lineares de movimento são derivadas para as funções de correlação do sistema, permitindo uma explicação qualitativa de algumas características de líquidos fortemente interagentes. Versões um pouco diferentes das equações descrevem uma transição de um estado ergódico e de acoplamento fraco para outro não ergódico e fortemente acoplado, qualitativamente similar a uma transição vítrea [22].

A generalização para a transição vítrea é feita com a utilização de equações para a função de espalhamento coerente, definida na equação (1.3). Definimos o correlacionador normalizado

$$\phi(k, t) = \frac{F(k, t)}{S(k)}, \quad (2.16)$$

onde  $S(k)$  é o fator de estrutura estática do líquido, e  $\phi(k, t = 0) = 1$ . Dessa forma, as equações da MCT são dadas por

$$\gamma_k \frac{d\phi(k, t)}{dt} = -\phi(k, t) - \int_0^t du m(k, t - u) \frac{d\phi(k, t)}{du}, \quad (2.17)$$

$$\text{com} \quad m(k, t) = \frac{\Omega_{d-1}}{(4\pi)^d} \int_0^\infty dp \int_{|k-p|}^{k+p} dq V(k, p, q) \phi(p, t) \phi(q, t),$$

onde  $\Omega_d$  é o ângulo sólido  $d$ -dimensional,  $\gamma_k$  é uma taxa de relaxação microscópica dependente de  $k$  e relacionada a  $S(k)$  e o núcleo  $V(k, p, q)$  é uma função das funções de correlação estáticas do líquido,  $S(q)$  e  $c(q)$  (ver nota de rodapé na Seção 2.2.1) [2].

Fica claro que a equação (2.17) da MCT é análoga à equação (2.11), que descreve a dinâmica de Langevin para modelos de  $p$ -spins, o que levou à conjectura de que a MCT é a formulação em dimensões finitas da teoria dinâmica da RFOT. No entanto, aqui as equações são obtidas por meio de aproximações que, se melhoradas, não necessariamente implicam em melhorias nas equações encontradas [2], permanecendo a questão de quanto as previsões quantitativas da teoria são precisas com relação às contribuições ignoradas pelas aproximações [23].

Apesar disso, as equações da MCT podem ser resolvidas numericamente e analiticamente em alguns regimes, levando às mesmas previsões da equação de campo médio (2.11), como

a transição a temperatura  $T_c$ , em que o tempo de relaxação de  $\phi(k, t)$  diverge com uma lei de potência. Abaixo dessa temperatura, o parâmetro de não-ergodicidade, definido como

$$f(k) = \lim_{t \rightarrow \infty} \phi(k, t) \quad (2.18)$$

e o raio da gaiola  $A^3$  são não nulos e a teoria prevê valores tanto para  $f(k)$  como para  $T_c$  e algumas leis de escala para  $T \rightarrow T_c^+$  [2].

Consensualmente, as predições da teoria são boas para temperaturas um pouco acima de  $T_g$ , mas ficam cada vez piores quando se aproximam dessa temperatura. Além disso, ela traz predições de fenômenos anteriormente desconhecidos, confirmados numérica e experimentalmente [2].

### 2.2.3 Teoria de Réplica

Uma teoria quantitativa de réplica em dimensões finitas foi desenvolvida posteriormente às teorias do funcional da densidade e do acoplamento de modos, quando Mézard e Parisi encontraram uma formulação do método da réplica real para partículas [2].

Consideram-se  $n$  réplicas do sistema, rotuladas por  $a = 1, 2, \dots, n$ . A posição da partícula  $j$  na réplica  $a$  é dada por  $x_j^a$ . O potencial de interação entre duas partículas pertencentes às réplicas  $a$  e  $b$  é  $\phi_{ab}(x_i^a - x_j^b)$ , sendo que  $\phi_{aa}(x_i^a - x_j^a)$  é o potencial original do sistema e  $\phi_{ab}(x_i^a - x_j^b)$ , com  $a \neq b$ , é um potencial de curto alcance e atrativo que impõe o vínculo de todas as réplicas estarem no mesmo estado meta-estável [24].

Os campos de interesse para o problema são as funções de densidade a um e a dois pontos, dadas respectivamente por

$$\hat{\rho}_a(x) = \sum_{i=1}^N \delta(x - x_i^a), \quad (2.19)$$

$$\hat{\rho}_a^{(2)}(x, y) = \hat{\rho}_a(x) \hat{\rho}_b(y) - \hat{\rho}_a(x) \delta_{ab} \delta(x - y). \quad (2.20)$$

A transição dinâmica é detectada quando a função de correlação de dois pontos é analisada nos limites  $\phi_{ab} \rightarrow 0$  para  $a \neq b$  e  $n \rightarrow 0$ , que reproduzem o modelo original. A função de correlação entre duas réplicas para  $a \neq b$  é

$$\langle \hat{C}_{ab}(r) \rangle = \int dx f(x) \left\langle \hat{\rho}_a \left( r + \frac{x}{2} \right) \hat{\rho}_b \left( r - \frac{x}{2} \right) \right\rangle - \rho^2. \quad (2.21)$$

No limite  $\phi_{ab} \rightarrow 0$ , as duas réplicas são descorrelacionadas, mas representam o mesmo estado.

---

<sup>3</sup>Tamanho médio das gaiolas em que as partículas ficam presas, também definido na Seção 2.2.1.

Vale, então,  $\langle \hat{C}_{ab}(r) \rangle = \langle \hat{C}(r, t \rightarrow \infty) \rangle$ , com  $\langle \hat{C}(r, t) \rangle$  dado pela equação (1.9), indicando que réplicas e dinâmica são equivalentes [2].

A teoria de réplica, apesar de também lidar com funcionais da densidade, tem como vantagem sobre a DFT o fato de que todas as  $n$  réplicas estão na fase líquida e, portanto, o sistema analisado é homogêneo. Além disso, recupera-se a invariância translacional, já que as réplicas permitem a soma sobre todos os estados de vidro. Assim, é possível restringir as soluções àquelas em que  $\rho_a(x) = \rho$ , sem perder informações sobre o sistema, o que torna os cálculos mais simples [2]. Na referência [24], os autores implementam este procedimento, obtendo resultados razoáveis para os valores de  $T_K$  e  $T_c$ , mas a predição para o parâmetro de não-ergodicidade é pior que a encontrada na MCT e para a complexidade é menor que a estimativa numérica, levando a uma descrição ruim do vidro abaixo de  $T_K$ .

Outra aproximação é considerar que o sistema é constituído por moléculas compostas por um átomo de cada réplica. A distância média entre dois átomos na molécula tem relação com o raio da gaiola  $A$  e é considerada pequena. Faz-se, então, uma expansão sistemática em  $A$ . A descrição do vidro abaixo de  $T_K$  é mais efetiva nesta abordagem e ela também fornece boas predições para a complexidade acima de  $T_K$  e, abaixo desta temperatura, para o calor específico e a energia do vidro. Por outro lado, como se assume que as moléculas são pequenas e estáveis, sua separação em  $T_c$  (que equivale a mudanças na dinâmica do sistema) não é bem descrita, levando a estimativas muito ruins do valor dessa temperatura ou até mesmo à não previsão de sua existência [2].

## 2.2.4 Observações sobre as teorias de campo médio

Como observado nas seções anteriores, as abordagens qualitativas e quantitativas apresentadas são interligadas. A abordagem da energia livre de TAP e a teoria do funcional da densidade objetivam encontrar estados meta-estáveis por meio da minimização das respectivas energias livres. A dinâmica do modelo de  $p$ -spins é descrita por uma equação idêntica à da teoria de acoplamento de modos. E o método da réplica real leva à formulação da teoria de réplica, desenvolvida nos mesmos moldes da primeira.

A referência [16] mostra que as abordagens de TAP, dinâmica e do método de réplica fornecem descrições equivalentes de um sistema de  $p$ -spins, mostrando o surgimento de um mosaico de estados vítreos meta-estáveis em sua composição. As abordagens quantitativas, por outro lado, apesar da vantagem de poderem ser feitas em dimensões finitas, necessariamente usam aproximações, que podem diferir entre si, e levam a predições diferentes, às vezes até discrepantes [2].



Uma condição essencial para a garantia de consistência da teoria do mosaico é a equivalência entre as descrições estática e dinâmica da transição no limite de dimensões ( $d$ ) infinitas [2]. A referência [25] apresenta uma tentativa de checar essa condição. Nela, mostra-se a equivalência entre uma abordagem dinâmica da MCT e uma teoria estática baseada na DFT para um sistema de esferas rígidas no limite  $d \rightarrow \infty$ , usando-se uma aproximação gaussiana para o parâmetro de não-ergodicidade. Há outros estudos que analisam esse limite, em que aproximações levam a resultados satisfatórios, mas soluções exatas levam a discordâncias entre as teorias [2]. Este é, portanto, um problema ainda em aberto na teoria do mosaico.

Uma vez obtida uma teoria de campo médio coerente para a transição vítrea, o próximo passo é a inclusão de correções devidas a flutuações em torno dessa aproximação. Essas correções são apresentadas na Seção seguinte.

## 2.3 Correções ao campo médio

A maneira mais simples de descrever um sistema de partículas interagentes é por meio da aproximação de campo médio, em que se assume que o meio onde cada partícula se encontra corresponde ao estado médio do sistema, que é determinado de maneira auto-consistente. A diferença entre os resultados de campo médio e os exatos se devem a flutuações [26].

No caso da transição vítrea, há duas fontes importantes de correções ao campo médio: as heterogeneidades dinâmicas, que se tornam importantes quando a temperatura se aproxima de  $T_c$  (flutuações características de fenômenos críticos) e fenômenos não perturbativos relacionados aos processos de ativação, importantes abaixo de  $T_c$ , próximo a  $T_g$  e até  $T_K$ . A possível contribuição dessas correções é estimada a partir de uma abordagem fenomenológica, que leva a resultados próximos aos experimentais [27], mas ainda controversa por não ser totalmente justificada [2].

Outra fonte de controvérsia é a existência da temperatura de Kauzmann  $T_K$ , que surge de uma extrapolação da entropia configuracional, como as mostradas na Figura 1.4. Há argumentos teóricos que propõem sua inexistência em dimensões finitas, mas o debate persiste, já que nenhum deles é totalmente convincente. Um argumento para sua existência é a possibilidade da transição de Kauzmann não ser observada teoricamente em dimensões finitas, por ser gerada por efeitos não-perturbativos não considerados na aproximação de campo médio e não previstos pelas correções a este [2].

Do ponto de vista do tratamento de vidros com os quais lidamos cotidianamente, a existência ou não da temperatura de Kauzmann não é tão importante, uma vez que esses sistemas estão

sempre a temperaturas muito mais altas que  $T_K$  e suas escalas de comprimento características são pequenas. Teoricamente, entretanto, a questão é um pouco mais profunda: se a aproximação de campo médio permanece válida abaixo da transição vítrea e se ela é capaz de explicar a fenomenologia dos vidros observados na natureza [2].

### 2.3.1 Flutuações críticas

Na formulação estática da teoria do mosaico, a transição dinâmica que ocorre em  $T_c$  (prevista pela MCT) é um ponto espinoidal, em que os estados meta-estáveis se tornam instáveis e desaparecem [2]. Alguns trabalhos analisam como o sistema se comporta ao se aproximar dessa temperatura. Na referência [28], por exemplo, estuda-se o comportamento da susceptibilidade a quatro-pontos próximo a  $T_c$ . Mostra-se que o comprimento de correlação associado à susceptibilidade diverge, originando as heterogeneidades dinâmicas.

A referência [29] apresenta um tratamento, por teoria de campos, das heterogeneidades dinâmicas e das flutuações do líquido super-resfriado na vizinhança de  $T_c$ . Nela, as diferentes fontes de flutuação são identificadas, concluindo-se que as mais importantes estão associadas à desordem auto-induzida nas condições iniciais da dinâmica. Além disso, mostra-se que as heterogeneidades dinâmicas podem ser descritas por uma teoria de campo  $\phi^3$  com um termo de campo efetivo aleatório. Obtém-se, ainda, um critério de Ginzburg, estabelecendo que a dimensão crítica do sistema é, no máximo,  $d_u = 8$ .

Outro trabalho [30] usa uma teoria de campos com réplicas em torno de  $T_c$ , gerando uma teoria para as flutuações críticas. Esta, por sua vez, leva a uma série de resultados, como expressões para os expoentes críticos na aproximação de campo médio e a obtenção de um comprimento de correlação extraído do estudo analítico de funções de correlação a quatro pontos. Uma estimativa do critério de Ginzburg é, ainda, fornecida:  $d < d_u$ .

Da análise apresentada em [30], para  $d = 3$ , um comprimento de correlação dinâmico da ordem de 1 unidade de distância entre partículas é suficiente para que desvios do comportamento de campo médio sejam observados. Este valor só é atingido, entretanto, um pouco abaixo de  $T_c$ , garantindo que, em toda a região de temperaturas onde a MCT descreve bem o sistema, as correções ao campo médio são pequenas [2]. Abaixo de  $T_c$ , elas podem se tornar importantes, mas os processos de ativação passam a dominar aí. A abordagem pela teoria de campos com réplicas será estudada mais profundamente no Capítulo 3.1.

Outros trabalhos também realizaram análises semelhantes, indicando que o desenvolvimento de uma teoria para descrever as flutuações críticas em torno da transição dinâmica pode

não ser interessante, já que suas correções ao campo médio são difíceis de observar em três dimensões [2].

### 2.3.2 Ativação e nucleação

Um ponto importante da teoria do mosaico que ainda não foi analisado é um tratamento fenomenológico dos processos de ativação, que recuperam a ergodicidade do sistema entre  $T_c$  e  $T_K$  e são responsáveis por tornar a dinâmica mais lenta em  $T_g$ . Na aproximação de campo médio, a transição de Kauzmann é dúbia: trata-se de uma transição de primeira ordem do ponto de vista do parâmetro de ordem e a energia livre das duas fases é a mesma; do ponto de vista termodinâmico, é uma transição de segunda ordem. Essa dualidade mostra a necessidade de introduzir uma teoria de nucleação para melhorar a descrição da transição em  $T_K$  [2].

Processos de nucleação ocorrem quando há a formação de núcleos cristalinos no líquido. Essa formação é favorecida termodinamicamente pela diminuição da energia livre do sistema (que escala com o volume do núcleo), mas há um custo na formação da interface entre as duas fases (que escala com a área da superfície do núcleo) [31]. Na teoria de campo médio, esses processos são ignorados, porque os termos de volume e de superfície têm a mesma escala quando  $d \rightarrow \infty$  e, portanto, estados meta-estáveis com energia livre maior que a dos estados com energia livre  $f_{min}$  também têm tempo de vida infinito. Esses estados contribuem para a complexidade, tornando-a finita, e podem capturar o sistema abaixo de  $T_c$ . A transição dinâmica, manifestada pela divergência do tempo de relaxação estrutural, aparece em  $T_c > T_K$  por causa dessa possibilidade [2].

Um problema que surge quando interações de curto alcance são consideradas é a existência de uma entropia configuracional finita. Num modelo de curto alcance, os estados meta-estáveis têm tempo de vida finito, porque, dentro de seus núcleos, passam a surgir núcleos da fase estável, o que os torna termodinamicamente instáveis. Assim, a existência de estados bem definidos com  $f > f_{min}$  deve ser impossível e, portanto, a complexidade do sistema é próxima de zero. A analogia entre os modelos de campo médio e vidros reais, entretanto, se baseia na analogia entre complexidade e entropia configuracional [2].

Os modelos de campo médio também não explicam a mudança no comportamento do tempo de relaxação do sistema, de uma lei de potência para a lei VFT (equação (1.1)), que ocorre em torno de  $T_c$ . Ela também está relacionada à finitude do tempo de vida dos estados meta-estáveis: os processos de nucleação possibilitam a relaxação do sistema, que transita entre os estados acessíveis. Do ponto de vista de superfície de energia livre, dizemos que os saltos entre os estados meta-estáveis se dão por processos de *ativação*: o sistema atravessa barreiras de energia

livre para saltar de um estado para outro. O tempo de relaxação deve, então, seguir uma lei de escala do tipo

$$\tau_\alpha \sim \tau_\infty e^{[\beta \Delta F(T)]}, \quad (2.22)$$

onde  $\Delta F(T)$  é a barreira de energia livre típica que o sistema deve atravessar a temperatura  $T$ .

Segundo a lei VFT e observando que  $T_0 \sim T_K$  ([1] e Capítulo 1), a barreira deve divergir em  $T_K$ :

$$\Delta F(T) \sim (T - T_K)^{-1}. \quad (2.23)$$

A fórmula de Adam-Gibbs,  $\Delta F(T) \sim S_c(T)^{-1}$  [32]<sup>4</sup>, relaciona essa divergência à anulação da entropia configuracional. Falta, então, uma compreensão melhor do significado de  $S_c(T)$  em dimensões finitas e por que ela se relaciona à barreira de energia livre à nucleação [2].

O teorema apresentado na referência [33] mostra que a divergência do tempo de relaxação em  $T_K$  em sistemas de curto alcance só é possível se os processos cooperativos de rearranjo estrutural envolverem partículas na escala do comprimento de correlação,  $\xi$ , que diverge em  $T_K$ . Se esta escala divergente não existe no sistema, sempre é possível dividi-lo em sub-sistemas finitos, que relaxam de maneira independente, e a relaxação de um sistema finito desse tipo nunca diverge.

A partir dessa observação, vemos que há uma escala de comprimento típica  $\xi(T)$  em que ocorre o processo de relaxação estrutural. Para escalas de comprimento menores, o sistema apresenta comportamento de campo médio. Os estados meta-estáveis são estáveis nessa região e geram uma complexidade local finita. Para escalas maiores que  $\xi$ , ao contrário, a meta-estabilidade deixa de existir e apenas os estados de energia livre mais baixa são estáveis. Para  $T \rightarrow T_K^+$ ,  $\xi \rightarrow \infty$  e, portanto, abaixo de  $T_K$  uma fase vítrea *ideal* é possível, como havíamos previsto no Capítulo 1. Por fim, identifica-se a entropia configuracional com a complexidade *local* [2].

A referência [34] apresenta um modelo para o sistema e um método para calcular o comprimento de correlação. Seguindo este método, medidas numéricas de  $\xi$  foram realizadas, mostrando-se de acordo com as previsões teóricas [2].

---

<sup>4</sup>Adam, Gibbs e DiMarzio, em uma série de artigos entre os anos de 1956 e 1965, apresentam a primeira tentativa bem sucedida de relacionar teoricamente o crescimento do comprimento de correlação ao decrescimento da entropia configuracional em sistemas vítreos, que acabou levando ao estudo dos processos de ativação [1].

## 2.4 Outras teorias

A Teoria do Mosaico reproduz algumas características da transição vítrea e apresenta explicações bastante convincentes para alguns fenômenos característicos. Fica claro, entretanto, que esse campo de pesquisa ainda não está fechado e que ainda há muito a ser investigado. Outras teorias aparecem no sentido de investigar alguns pontos ou dar explicações alternativas à origem dos fenômenos observados. Nesta Seção, trataremos brevemente de algumas dessas teorias.

A **Teoria de Domínios Limitados por Frustração** (em inglês, **FLD**) considera que a característica mais importante do estado vítreo é a desordem, que decorre de frustração geométrica [35]. Um exemplo de frustração geométrica é o caso de um sistema antiferromagnético de spins  $\pm 1$  em um triângulo. Por ser antiferromagnético, espera-se que a magnetização desse sistema seja nula. Entretanto, sua geometria impede que isso aconteça [35].

Segundo essa teoria, existe uma “estrutura localmente favorável” (*locally preferred structure*, LPS em inglês) no líquido que é diferente da estrutura do sólido cristalino e que minimiza localmente a energia livre. A LPS é incompatível com a ordem de longo alcance, não podendo tomar conta de todo o sistema (aí a frustração geométrica). Caso não existisse essa frustração, o sistema congelaria na LPS a uma temperatura  $T^* > T_m$  [36]. A reorganização dos domínios assim formados acontece por processos de ativação, como na Teoria do Mosaico, o que gera a desaceleração da dinâmica.

O principal ponto de interesse na FLD é o fato de que todos os fenômenos observados nos líquidos super-resfriados e nos vidros vêm da formação de regiões cooperativas, cuja origem tem uma explicação. Na Teoria do Mosaico, essas regiões são apenas postuladas. Por outro lado, não há observações experimentais diretas (nem computacionais) da formação dos domínios acima de  $T_m$ , o que desacredita um pouco a teoria. [35]

A **Teoria da Facilitação Dinâmica** (em inglês, **DFT**) considera que a transição vítrea é puramente dinâmica, não sendo possível nenhuma contribuição da Termodinâmica em sua descrição. A característica principal do estado vítreo é a cooperação, que é o que permite difusão e relaxação no sistema. Caso uma partícula consiga se mover, outras partículas próximas a ela imediatamente também conseguirão. Ou, do ponto de vista do engaiolamento, para que uma partícula escape da gaiola formada pelas vizinhas, estas também devem escapar de suas gaiolas, levando à movimentação de outras partículas. [35, 37]

Da DFT surgem os Modelos Cineticamente Restritos, totalmente baseados em cooperação e facilitação dinâmica. Trata-se de modelos computacionais para simular a facilitação. Entre

outros exemplos, há o gás de rede de Kob-Andersen (os mesmos da Seção 4.1): as partículas estão em sítios bem definidos e podem mudar para outro sítio se ele estiver vazio e se tiver menos que uma quantidade pré-definida de vizinhos [35]. Fica claro aqui o uso da ideia de engaiolamento.

As vantagens apresentadas por essa abordagem são a obtenção direta da predição das características dinâmicas do sistema, tais como os tempos de relaxação e as heterogeneidades dinâmicas. Por outro lado, algumas regiões do sistema ficam presas em uma determinada configuração, já que a única forma de relaxação prevista pela teoria é a facilitação dinâmica. Além disso, seu poder preditivo é muito pequeno e baseado no uso de informações prévias obtidas de experimentos ou outras simulações [35].

Uma terceira teoria (sem um nome específico ainda) tenta introduzir a ideia de defeitos topológicos ao estudo de vidros. A ideia é fazer uma aproximação de grão-grosso, permitindo a descrição do sistema por uma formulação discreta da Mecânica Estatística. Assim, forma-se um sistema com número finito de graus de liberdade, denominados “quase-espécies” (ou defeitos), com energia e entropia bem definidas. Dessa formulação, retiram-se um comprimento de correlação estático e um tempo de relaxação associado a ele [38, 39].

Por fim, há um outro modelo de vidros de spin, introduzido para o estudo de ímãs desordenados (modelo de Edward-Anderson). Nesse modelo, os spins interagem por acoplamento de pares aleatórios. Aqui, as transições dinâmica e estática coincidem e são contínuas, ao contrário do que acontece no modelo de  $p$ -spins. Houve algumas tentativas, sem muito sucesso, de descrever o comportamento termodinâmico da transição vítrea por esta abordagem [40, 41].

Não trataremos dessas teorias neste trabalho. Elas são apresentadas apenas para mostrar que a transição vítrea ainda é um problema com muitos pontos em aberto e que a abordagem escolhida é apenas uma das várias existentes. Para uma revisão mais detalhada das teorias desta Seção, recomenda-se consultar as referências já citadas e as aí apresentadas.

## 3 *Análise teórica*

Neste Capítulo, apresentamos brevemente o tratamento geral dado a transições de fase (Seção 3.1), o tratamento dado na referência [29] à transição vítrea (Seção 3.2) e, por fim, analisamos teoricamente o efeito da compactificação de uma das dimensões do sistema na transição vítrea 3.3.

### 3.1 Transições de fase

Nesta Seção, abordaremos os aspectos fundamentais das transições de fase. Estes fenômenos são caracterizados por descontinuidades nas funções que descrevem os sistemas e os exemplos são inúmeros: água, passando do estado líquido para o sólido, ao ser resfriada a pressão constante, ou para o gasoso, ao ser aquecida; em sistemas magnéticos, a passagem da fase paramagnética para a ferromagnética; o aparecimento de super-fluides no hélio líquido; fenômenos econômicos e sociais, entre outros [26].

Apesar dessa variedade de sistemas, existe uma metodologia geral para o estudo de transições de fase. Essa abordagem pode ser feita por dois pontos de vista completamente equivalentes: o de Teoria Quântica de Campos e o de Termodinâmica. Na Subseção 3.1.1, apresentamos a teoria de Ginzburg-Landau por um tratamento termodinâmico, seguindo a referência [26]. Esse ponto de vista também é apresentada na referência [42]. Nas Subseções 3.1.2 e 3.1.3, apresentamos um tratamento de transições de fase por Teoria Quântica de Campos, seguindo a referência [43].

#### 3.1.1 A teoria de Ginzburg-Landau

Na década de 1930, surge uma especulação sobre uma forma geral para potenciais termodinâmicos, próximos ao ponto crítico, elaborada por Landau [44]. Para tal, ele sugeriu a introdução de um parâmetro  $\eta$ , denominado *parâmetro de ordem*, que distingue as duas fases envolvidas na transição, de tal forma que o potencial termodinâmico escolhido para descrever

o sistema (por exemplo, a energia livre de Gibbs,  $G$ ) passe a ser uma função de  $\eta$ . A distinção se manifesta pelo valor do parâmetro de ordem:  $\eta = 0$  para o estado desordenado e  $\eta \neq 0$  para o estado ordenado.

Como o potencial escolhido depende somente das variáveis termodinâmicas originais (no caso de  $G$ , pressão e temperatura), o parâmetro de ordem deve ser uma função das mesmas variáveis (para  $G$ ,  $\eta = \eta(p, T)$ ) [26]. Vale ressaltar que o parâmetro de ordem tem relação com a simetria quebrada na transição de fase. Por exemplo, um parâmetro adequado para o ferromagneto de Ising é a magnetização do sistema, nula na fase paramagnética e não-nula na fase ferromagnética [45].

A primeira hipótese assumida pela teoria é a minimização do potencial termodinâmico pelo parâmetro de ordem, ou seja, para a energia livre de Gibbs, tem-se

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} > 0. \quad (3.1)$$

A segunda hipótese, baseada no fato de que  $\eta = 0$  na transição de fase (isto é, em  $p = p_c$  e  $T = T_c$ ), é que o potencial termodinâmico pode ser expandido em uma série de potências em  $\eta$ . Para o exemplo citado,

$$G(p, T, \eta) = G_0(p, T) + \alpha\eta + A\eta^2 + \beta\eta^3 + B\eta^4 + \dots, \quad (3.2)$$

onde os coeficientes da expansão são funções de  $p$  e  $T$ . Usualmente, esta soma é truncada em  $\eta^4$  e, dependendo da simetria do sistema, apenas os termos de ordens pares são considerados<sup>1</sup> [45].

As condições impostas pela primeira hipótese permitem determinar os coeficientes da expansão, o que é feito considerando sistemas a pressão constante por simplicidade [26]. Como

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0, \quad \Rightarrow \quad \alpha = 0.$$

Para os casos com simetria de inversão,

$$\beta = 0,$$

uma vez que não podem existir termos de ordens ímpares na expansão. Assim,

$$G(p, T, \eta) = G_0(p, T) + A\eta^2 + B\eta^4.$$

<sup>1</sup>Não é o caso da transição vítrea. Adiante mostraremos que a expansão para esse sistema inclui o termo cúbico do parâmetro de ordem, mas agora seguiremos o caso mais simples em que esse termo é nulo.



Novamente da primeira hipótese, vem que

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0 \Rightarrow 2A\eta + 4B\eta^3 = 0,$$

com duas soluções:

$$\begin{cases} \eta = 0, & \text{para } T > T_c \\ \eta^2 = -\frac{A}{2B}, & \text{para } T < T_c . \end{cases} \quad (3.3)$$

A segunda parte da hipótese fornece

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} > 0 \Rightarrow 2A + 12B\eta^2 > 0.$$

Das duas soluções vindas da primeira derivada,

$$\begin{cases} A > 0, & \text{para } T > T_c \\ A < 0, & \text{para } T < T_c \end{cases} \Rightarrow A(T_c) = 0. \quad (3.4)$$

A forma mais simples de  $A$  que satisfaz a estas relações é

$$A \propto (T - T_c). \quad (3.5)$$

Desta relação e de (3.3) vem a dependência do parâmetro de ordem com a temperatura e

$$G(T, \eta) = G_0(T) + a(T - T_c)\eta^2 + B\eta^4, \quad (3.6)$$

onde  $a$  é uma constante positiva. Conhecendo o potencial termodinâmico, é possível determinar as propriedades termodinâmicas do sistema [44].

A fim de considerar flutuações na teoria de Landau, substitui-se abordagem discreta, que usamos até agora, por uma contínua, em que tanto os potenciais termodinâmicos quanto o parâmetro de ordem dependem da coordenada  $r$ . Além disso, para sistemas não-homogêneos, a expansão dos potenciais deve conter, além de potências das variáveis termodinâmicas, suas derivadas. Assumindo inhomogeneidades pequenas, pode-se reter apenas o termo do quadrado do gradiente, desprezando derivadas de ordens maiores [26]. Dessa forma, para o exemplo da energia livre de Gibbs, tem-se uma expansão da forma

$$G(r) = G_0 + a(T - T_c)\eta^2 + B\eta^4 + \gamma(\nabla\eta)^2. \quad (3.7)$$

Realizam-se, então, os mesmos passos de quando as flutuações são desprezadas.

Vale salientar a semelhança da expressão da energia livre de Gibbs apresentada na equação (3.7) com Lagrangiana de um campo escalar  $\phi$  que auto-interage por meio de um termo  $\lambda\phi^4$

[46]:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \partial_\mu \phi \partial^\mu \phi - \frac{1}{2} m^2 \phi^2 - \frac{\lambda}{4!} \phi^4. \quad (3.8)$$

Dessa maneira, vemos a possibilidade de descrever transições de fase por meio de teorias de campo do tipo  $\lambda \phi^4$ .

Neste caso, a transição é estudada por meio de um campo, que faz o papel de parâmetro de ordem do sistema e, portanto, flutua significativamente na temperatura em que a transição ocorre. A “escolha” desse parâmetro continua sendo feita pela análise fenomenológica e das simetrias do sistema. O passo seguinte é a introdução de um procedimento para calcular flutuações e correlações do campo. Isso é feito pela introdução de médias estatísticas da distribuição espacial do campo, o que mostramos nas Subseções a seguir para dois tipos de campos: escalar unidimensional e complexo.

### 3.1.2 Parâmetro de ordem (campo) escalar

Tomaremos como base um sistema ferromagnético em uma dimensão. Como já citamos anteriormente, nesse caso o parâmetro de ordem do sistema é a magnetização, que pode depender da posição, isto é, da região do sistema que estamos observando. Nesse sistema, há simetria de inversão. Escreve-se, então, a magnetização como  $\phi = \phi(x)$ .

A função que define o sistema, isto é, que descreve seu comportamento, é uma Lagrangiana que terá a forma

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\phi, \partial^n \phi),$$

onde  $\partial^n \phi$  representa as derivadas do campo. A Lagrangiana  $\mathcal{L}$  é uma função do estado do sistema, que é caracterizado pelo parâmetro de ordem  $\phi$  e por suas derivadas. Costuma-se, neste ponto, impor as seguintes restrições à Lagrangiana:  $\mathcal{L}$  é uma função apenas das derivadas primeiras de  $\phi$ , ou seja,  $n = 1$ ;  $\mathcal{L}$  é invariante por inversão, isto é, por

$$\phi \rightarrow -\phi$$

na ausência de um campo externo aplicado ao sistema. Se houver um campo externo  $h(x)$ , essa simetria é restaurada quando  $h \rightarrow 0$  e, por isso, a contribuição mais simples possível para a Lagrangiana nesse caso é do tipo  $h(x)\phi(x)$ .

Os demais termos de  $\mathcal{L}$  devem depender, portanto, de potências pares de  $\phi$  e de  $\partial \phi$ . Assim, a forma mais simples e não trivial da Lagrangiana é dada por

$$\mathcal{L} = a_0 (\partial \phi)^2 + a_1 \phi^2 + a_2 \phi^4 + h \phi. \quad (3.9)$$

Para um modelo mais geral, acrescentam-se potências pares de  $\phi$  maiores que quatro, o que não trataremos.

Tendo obtido  $\mathcal{L}$ , é possível introduzir um peso estatístico associado à distribuição do parâmetro de ordem. Matematicamente, isso significa definir uma medida sobre o espaço das distribuições. Esta medida deve ser tal que, no caso de um sistema composto por dois ou mais subsistemas, possa ser expressa pelo produto de duas ou mais medidas. A forma mais simples de definir este peso é, então,

$$W[\phi; h] = \exp \left\{ - \int dx \mathcal{L}(\phi, \partial\phi) \right\}. \quad (3.10)$$

A partir do peso estatístico, pode-se introduzir o *funcional gerador* para as funções de correlação, que são o foco da teoria. Define-se, assim,

$$Z[h] = \int \mathcal{D}\phi W[\phi; h], \quad (3.11)$$

também conhecido como *função de partição*. Para um sistema de volume  $V$ , invariante por translação, vale

$$\phi(x) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k \phi_k e^{-ikx},$$

com  $\phi_k = \phi_{-k}^*$ , já que  $\phi(x)$  é real. Portanto, a medida de integração usada na função de partição é

$$\mathcal{D}\phi = \prod_k d\phi_k.$$

Agora que a função de partição é conhecida, médias de  $\phi(x)$  podem ser calculadas. A média do próprio parâmetro de ordem é

$$\langle \phi(x) \rangle = \int \mathcal{D}\phi W[\phi; h] \phi(x), \quad (3.12)$$

que pode ser reescrita como

$$\langle \phi(x) \rangle = \frac{1}{Z} \left. \frac{\delta Z}{\delta h(x)} \right|_{h=0}, \quad (3.13)$$

onde usa-se a definição de derivada funcional <sup>2</sup>.

De maneira análoga, é possível calcular a média do produto de  $\phi$  em dois pontos, conhecida

---

<sup>2</sup>Dado um funcional  $F[f]$ , sua derivada funcional com relação a  $f(y)$  é definida por

$$\frac{\delta F[f]}{\delta f(y)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \{ F[f(x) + \varepsilon \delta(x-y)] - F[f(x)] \}.$$

como *função de correlação a dois pontos*:

$$\langle \phi(x^1)\phi(x^2) \rangle = \int \mathcal{D}\phi \phi(x^1)\phi(x^2)W[\phi;h] = Z^{-1} \left. \frac{\delta^2 Z}{\delta h(x^1)\delta h(x^2)} \right|_{h=0}. \quad (3.14)$$

A função de correlação a  $n$ -pontos fica, então

$$G^{(n)}(x^1 \dots x^n) = \langle \phi(x^1) \dots \phi(x^n) \rangle = Z^{-1} \left. \frac{\delta^n Z}{\delta h(x^1) \dots \delta h(x^n)} \right|_{h=0}. \quad (3.15)$$

Dessa generaliação, vem a expansão de  $Z[h]$

$$\frac{Z[h]}{Z[0]} = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \int dx^1 \dots dx^N h(x^1) \dots h(x^N) \cdot G^{(N)}(x^1 \dots x^N). \quad (3.16)$$

### 3.1.3 Parâmetro de ordem (campo) complexo

Há casos em que o parâmetro de ordem deve conter mais de um campo escalar real. Nestes casos, é necessário analisar as simetrias internas do sistema para seguir com o procedimento mostrado na Subseção anterior. Por exemplo, na transição de superfluidez do hélio um campo do tipo  $\psi = (\phi_1(x), \phi_2(x))$  faz o papel de parâmetro de ordem. A Lagrangiana é construída de maneira que seja invariante por rotações nas duas componentes, ficando na forma

$$\mathcal{L}[\phi_1, \phi_2] = a_0 [(\nabla\phi_1)^2 + (\nabla\phi_2)^2] + a_1[\phi_1^2 + \phi_2^2] + a_2[\phi_1^2 + \phi_2^2]^2. \quad (3.17)$$

A simetria de rotação  $O(2)$  pode ser levada a uma simetria  $U(1)$  se definimos  $\psi$  como um campo complexo em termos dos campos reais

$$\psi(x) = \phi_1(x) + i\phi_2(x),$$

levando a

$$\mathcal{L}[\psi(x)] = a_0|\nabla\psi|^2 + a_1|\psi|^2 + a_2|\psi|^4. \quad (3.18)$$

Esta Lagrangiana é invariante pela transformação

$$\psi \rightarrow e^{i\alpha} \psi,$$

o que a torna invariante pela transformação de calibre global. Essa simetria é descrita pelo grupo  $U(1)$ .

Para uma transformação de calibre local do tipo  $\alpha = \alpha(x)$ , a Lagrangiana fica na forma

$$\mathcal{L} = a_0|(\nabla - ie\mathbf{A})\psi|^2 + a_1|\psi|^2 + a_2|\psi|^4 + a_3 \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^2 (\partial_j A_i - \partial_i A_j)^2. \quad (3.19)$$

Esta Lagrangiana descreve flutuações do parâmetro de ordem  $\psi$  e do campo externo, aqui descrito como um campo eletromagnético. Abrindo o primeiro termo da equação acima, tem-se

$$\begin{aligned} |(\nabla - ie\mathbf{A})\psi|^2 &= (\nabla - ie\mathbf{A})\psi (\nabla + ie\mathbf{A})\psi^* \\ &= (\nabla\psi - ie\mathbf{A}\psi)(\nabla\psi^* + ie\mathbf{A}\psi^*) \\ &= |\nabla\psi|^2 + \nabla\psi ie\mathbf{A}\psi^* - ie\mathbf{A}\psi\nabla\psi^* + e^2\mathbf{A}^2|\psi|^2. \end{aligned}$$

Considerando uma componente e o campo externo constantes, a Lagrangiana da equação (3.19) se reduz à da equação (3.18). Uma Lagrangiana desse tipo, invariante por transformação de calibre, descreve uma transição de fase em supercondutores, por exemplo.

## 3.2 A transição vítrea

Para estudar a transição vítrea, o primeiro passo é, como mostramos até agora, determinar o parâmetro de ordem do sistema e, a partir deste, os tipos de interação presentes para escrever a Lagrangiana que o descreve. Esse resultado já é conhecido, tendo sido apresentado na referência [29], que revisaremos brevemente nesta Seção, e estendido na referência [30].

A notação utilizada é a de um sistema de *spins* fixos no espaço, com  $S_i = \pm 1$ ,  $i = 1, \dots, N$ , mas a teoria é válida para outros tipos de sistemas, inclusive líquidos. O parâmetro de ordem escolhido é a superposição entre duas configurações do sistema,  $S$  e  $S'$ . Esta superposição é definida em algum volume  $v$  que contém uma quantidade grande de *spins* como

$$q_x(S, S') = |v|^{-1} \sum_{i \in v_x} S_i S'_i, \quad (3.20)$$

com  $|v| \gg 1$ . Denotando por  $S(t)$  a configuração do sistema no instante  $t$ , define-se a função de correlação dependente do tempo como

$$C(t, 0) = \frac{1}{V} \int_V dx q_x(S(0), S(t)), \quad (3.21)$$

onde  $V$  é o volume total do sistema. A ideia é, então, estudar as flutuações na quantidade global  $C(t, 0)$  e na quantidade local  $q_x(S(0), S(t))$ . Isso é feito por meio de correlações a 4-pontos ou mais.

Faz-se, então, uma separação nas fontes de flutuação de  $C(t, 0)$ , que são três: as diferenças entre trajetórias que se iniciam na mesma configuração inicial; as entre configurações iniciais diferentes; as de interações que vem de resfriamentos diferentes do sistema. A metodologia adotada foi tomar a média de  $C(t, 0)$  em cada uma dessas três fontes de flutuação, possibili-

tando sua análise para tempos próximos ao *plateau*<sup>3</sup>, em que essa média nas três flutuações se aproximará de  $C_p$ , o valor no *plateau*.

As correlações a 4-pontos são, então, tomadas por “medidas restritas” de equilíbrio. Essa técnica se baseia em restringir os estados acessíveis ao sistema aos estados mais relevantes, entendidos como as configurações próximas a condições iniciais “bem termalizadas”. Para tal, define-se uma medida restrita, em que apenas são aceitos valores de  $q_x(S(0), S(t)) = p_x$ , com  $p_x$  um valor pré-fixado, relacionado a  $C_p$ . Fazendo isso, define-se a função de partição  $Z[S^0, p_x]$  do sistema em termos da função de partição sem restrições  $Z$ .

A função  $W(p_x, S_0)$ , equivalente a  $W[\phi; h]$  da Seção anterior, tem a forma determinada a partir do método de réplica. Definem-se  $n$  réplicas do sistema, compostas pela configuração de referência  $S_0$  e  $m$  cópias do sistema restrito. Derivadas da função de partição com relação às réplicas definem as médias nas flutuações de  $W$ , a partir das quais define-se a ação  $\mathcal{A}[Q_x]$  (denotada no artigo por  $S[Q_x]$ ) para as  $n$  réplicas, com valores fixos de  $Q_{ab}(x)$ , a superposição entre réplicas (equivalente a  $q_x$  definido inicialmente).

Partindo da ação  $\mathcal{A}[Q_x]$ , da redefinição do parâmetro de ordem como o afastamento de  $Q_{ab}$  do valor de  $C_p$ , ou seja,  $\phi_{ab} = Q_{ab}(x) - C_p$ , e de considerações em torno das réplicas, encontra-se uma teoria cúbica para a descrição do sistema. Dessa forma, segundo [29], a descrição do sistema é feita por meio de uma Lagrangiana da forma

$$\mathcal{L} = a_0(\nabla\phi)^2 + a_1\phi^2 + g\phi^3. \quad (3.22)$$

Para mais detalhes dessa derivação, recomenda-se a leitura das referências [29, 30] e das citações aí apresentadas.

Dessa maneira, o sistema que estamos estudando apresenta interações do tipo  $\phi^3$ , o que significa que ele não apresenta simetria de inversão. Essa ausência concorda com as características do sistema, como a inexistência de mudanças significativas do fator de estrutura na transição. Vale lembrar que, apesar de termos mostrado que  $a_1 \propto T - T_c$  para um caso sem o termo cúbico na energia livre, essa relação continua valendo para o nosso caso. Esse coeficiente da Lagrangiana é a massa, como mostrado na equação (3.8). Ou seja, na transição de fase, temos uma teoria de massa zero.

Uma questão que também pode surgir é com relação à limitação da energia livre. O termo  $\phi^4$  garante, mesmo com a presença de um termo  $\phi^3$ , que existe um mínimo para a energia livre (ou para a Lagrangiana) em torno da transição. Um exemplo disso é mostrado na Figura 3.1.

<sup>3</sup>O *plateau* a que nos referimos aqui é o tratado no Capítulo 1, que surge em funções de correlação dinâmicas quando o sistema passa pela transição vítrea, resultado da relaxação em dois passos.

A ausência desse termo gera uma Lagrangiana sem limite inferior, o que significa a ausência estabilidade global nas duas fases. Apesar disso, neste trabalho consideraremos a Lagrangiana obtida em [29], apenas com interações  $\phi^3$  e deixamos como perspectiva acrescentar interações  $\phi^4$ .

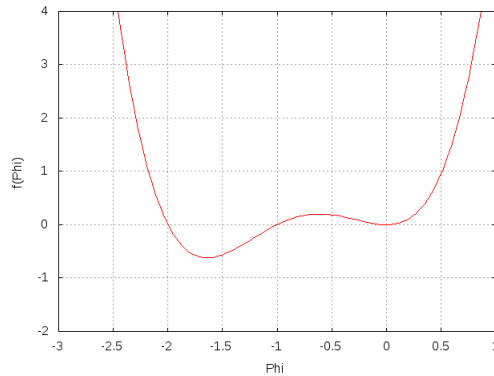


Figura 3.1: Exemplo de energia livre com termos  $\phi^3$  e  $\phi^4$ . A função plotada é  $f(\phi) = \phi^4 + 3\phi^3 + 2\phi^2$ .

### 3.3 Compactificação de uma dimensão

Neste trabalho, nossa proposta é estudar os efeitos de tamanho finito na transição vítrea. A preocupação com esses efeitos em transições de fase não é novidade, já tendo sido feitos estudos para a transição vítrea do ponto de vista computacional em [47, 48]. Não há ainda, entretanto, um estudo analítico nessa área.

A referência [49] expõe detalhadamente uma metodologia geral para o tratamento de efeitos de tamanho finito em transições de fase. Em particular, os autores apresentam como exemplo o caso de superfluidez. De maneira bastante resumida, trata-se de levar uma teoria de campo usual, no espaço plano, a um filme, a um fio ou a um grão por meio da compactificação de uma, duas ou três dimensões do espaço em um toro, respectivamente. Analisa-se, então, o efeito do tamanho da dimensão compactificada nas propriedades do sistema.

Seguiremos essa metodologia para verificar o efeito de tamanho na temperatura de transição. Para isso, lembramos que o termo da energia livre que apresenta a dependência com a temperatura crítica é o coeficiente do parâmetro de ordem ao quadrado (ver a equação (3.6)). Em teoria de campo, como já vimos, ele é equivalente ao termo de massa da Lagrangiana.

Apresentamos, na próxima Seção, o efeito de compactificar apenas uma das dimensões do sistema. Vale lembrar que introduzir essa compactificação não torna o sistema bidimensional,

apesar de ela levar o sistema a um filme, uma vez que a dimensão compactificada continua tendo um comprimento não-nulo.

### 3.3.1 Resultados

Como apresentamos na Seção 3.2, nosso sistema é representado por uma Lagrangiana da forma

$$\mathcal{L} = a_0(\nabla\phi)^2 + m^2\phi^2 + g\phi^3,$$

onde trocamos o coeficiente  $a_1$  da equação (3.22) pelo coeficiente usual  $m^2$ . Lembramos que o termo cúbico representa as interações presentes no sistema líquido-vidro, conforme apresentado na Seção 3.2.

O termo de interação, no nosso caso  $\phi^3$  define como serão os diagramas que contribuem para a correção do propagador de campo livre, este dado na representação dos momentos por

$$\Delta(k^2) = \frac{1}{k^2 + m^2}. \quad (3.23)$$

Para uma teoria  $\phi^3$ , os diagramas que representam essa contribuição têm a forma mostrada na Figura 3.2. Cada um dos bulbos representa a inserção de um termo

$$\Sigma(k^2) = \frac{1}{2}(ig)^2 \left(\frac{1}{i}\right)^2 \int \frac{d^D\ell}{(2\pi)^D} \Delta((k+\ell)^2) \Delta(\ell^2) \quad (3.24)$$

entre propagadores de campo livre. Este termo é conhecido como *auto-energia* ou *operador de massa* e está expresso para um sistema com  $D$  dimensões.

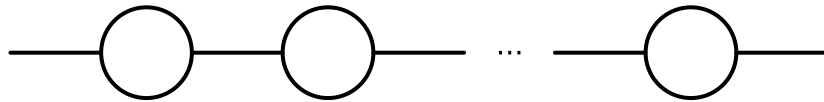


Figura 3.2: Diagramas  $\phi^3$  a um *loop* que contribuem no termo de auto-energia.

O propagador corrigido tem, então, a forma

$$\begin{aligned} \Delta(k^2) &= \Delta(k^2) + \Delta(k^2) [\Sigma(k^2)] \Delta(k^2) + \Delta(k^2) [\Sigma(k^2)] \Delta(k^2) [\Sigma(k^2)] \Delta(k^2) + \dots \\ &= \Delta(k^2) \left[ 1 + (\Sigma(k^2)) \Delta(k^2) + ((\Sigma(k^2)) \Delta(k^2))^2 + \dots \right] \end{aligned} \quad (3.25)$$



O termo entre colchetes é uma série geométrica em  $\Sigma(k^2)\Delta(k^2)$ . Ficamos, assim, com

$$\begin{aligned} \mathbf{\Delta} &= \Delta(k^2) \cdot \frac{1}{1 - \Sigma(k^2)\Delta(k^2)} = \frac{1}{\frac{1}{\Delta(k^2)} - \Sigma(k^2)} \\ \Rightarrow \mathbf{\Delta} &= \frac{1}{k^2 + m^2 - \Sigma(k^2)}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

As expressões (3.25) e (3.26) são conhecidas como *Equação de Dyson*.

Temos, então, uma massa corrigida,  $m'$ , que deve se anular na transição de fase

$$m'^2 = m^2 - \Sigma(k^2) = 0. \quad (3.27)$$

Portanto,

$$m^2 = \Sigma(k^2) = \frac{1}{2}(ig)^2 \left(\frac{1}{i}\right)^2 \int \frac{d^D \ell}{(2\pi)^D} \Delta((k+\ell)^2) \Delta(\ell^2). \quad (3.28)$$

Definimos

$$I \equiv \int \frac{d^D \ell}{(2\pi)^D} \Delta((k+\ell)^2) \Delta(\ell^2). \quad (3.29)$$

Na transição de fase, devemos ter  $k = 0$ . Dessa forma, temos (definindo  $s \equiv 2$ , para generalizar os cálculos)

$$I = \int \frac{d^D \ell}{(2\pi)^D} \frac{1}{(\ell^2 + m^2)^s}. \quad (3.30)$$

Para levar uma das dimensões do sistema a um toro, utiliza-se a *prescrição de Matsubara generalizada* [49]. Para o nosso caso, em que trabalhamos com dimensões espaciais euclidianas e com um campo escalar (que é usado na descrição de bósons), essa prescrição é definida pelas substituições

$$\int \frac{dk_i}{2\pi} \rightarrow \frac{1}{L_i} \sum_{n_i=-\infty}^{+\infty}, \quad k_i \rightarrow \frac{2n_i\pi}{L_i}, \quad (3.31)$$

onde  $L_1, L_2, \dots, L_{d-1}$  são os comprimentos das dimensões espaciais compactificadas.

No nosso caso, fazemos a compactificação em apenas uma dimensão (por isso, o índice  $i$  não é necessário), levando o sistema a um filme. Ficamos, portanto, com

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int \frac{d^{D-1} \vec{\ell}}{(2\pi)^{D-1}} \frac{1}{((\ell_n + \vec{\ell})^2 + m^2)^s} \\ &= \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int \frac{d^{D-1} \vec{\ell}}{(2\pi)^{D-1}} \frac{1}{(\ell_n^2 + \vec{\ell}^2 + m^2)^s}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Na última linha, usamos o fato de que  $\ell_n$  e  $\vec{\ell}$  são componentes do mesmo vetor.

Colocando  $(2\pi m)^2$  em evidência temos

$$I = \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int \frac{d^{D-1}\vec{\ell}}{(2\pi)^{D-1}} \frac{1}{\left[ (2\pi m)^2 \left( \ell_n^2 / (2\pi m)^2 + \vec{\ell}^2 / (2\pi m)^2 + 1 / (2\pi)^2 \right) \right]^s}. \quad (3.33)$$

Definimos, então,

$$c = \frac{1}{2\pi} \quad \text{e} \quad \vec{q} = \frac{\vec{\ell}}{2\pi m} \Rightarrow d^{D-1}\vec{\ell} = (2\pi m)^{D-1} d^{D-1}\vec{q}$$

e usamos, da prescrição de Matsubara, que

$$\ell_n = \frac{2\pi n}{L}$$

para obter

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int \frac{d^{D-1}\vec{q}}{(2\pi)^{D-1}} \frac{(2\pi m)^{D-1}}{(2\pi m)^{2s}} \frac{1}{\left[ (n/mL)^2 + \vec{q}^2 + c^2 \right]^s} \\ &= \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} (2\pi m)^{D-1-2s} \int \frac{d^{D-1}\vec{q}}{(2\pi)^{D-1}} \frac{1}{(\vec{q}^2 + an^2 + c^2)^s}, \end{aligned} \quad (3.34)$$

onde definimos  $a = \frac{1}{(mL)^2}$ . Assim,

$$m^2 = \frac{1}{2} \underbrace{(ig)^2 \left( \frac{1}{i} \right)^2}_{\equiv A} \frac{1}{2\pi} \sqrt{a} (2\pi m)^{D-2s} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int \frac{d^{D-1}\vec{q}}{(2\pi)^{D-1}} \frac{1}{(\vec{q}^2 + an^2 + c^2)^s}. \quad (3.35)$$

A integral, efetuada sobre as dimensões não compactificadas, pode ser resolvida pela *fórmula de regularização dimensional* [50]

$$\int \frac{d^r \vec{p}}{(2\pi)^r} \frac{1}{(\vec{p}^2 + M)^s} = \frac{\Gamma(s - r/2)}{(4\pi)^{r/2} \Gamma(s) M^{s-r/2}}, \quad (3.36)$$

com  $r = D - 1$  e  $M = an^2 + c^2$ . Consequentemente, ficamos com

$$\begin{aligned} m^2 &= \frac{A}{4\pi} (2\pi m)^{D-2s} \sqrt{a} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(s - (D-1)/2)}{(4\pi)^{(D-1)/2} \Gamma(s)} \cdot \frac{1}{(an^2 + c^2)^{s-(D-1)/2}} \\ &= \frac{A}{4\pi} (2\pi m)^{D-2s} \sqrt{a} \cdot \frac{\Gamma(s - (D-1)/2)}{(4\pi)^{(D-1)/2} \Gamma(s)} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(an^2 + c^2)^{s-(D-1)/2}}. \end{aligned} \quad (3.37)$$

O somatório é a definição da *função zeta homogênea de Epstein-Hurwitz* [51]

$$Z_1^{c^2}(\nu; a_1) = \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} (a_1 n_1^2 + c^2)^{-\nu} \quad (3.38)$$

com  $\nu = s - \frac{(D-1)}{2}$ . Esta função pode ser estendida no plano  $\nu$  complexo, ficando na forma

[52]

$$Z_1^{c^2}(\nu; a) = \frac{\pi^{1/2}}{\sqrt{a}\Gamma(\nu)} \left[ \frac{1}{c^{2\nu-1}} \Gamma\left(\nu - \frac{1}{2}\right) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\pi n}{c\sqrt{a}}\right)^{\nu-\frac{1}{2}} K_{\nu-\frac{1}{2}}\left(\frac{n}{\sqrt{a}}\right) \right], \quad (3.39)$$

onde  $K_{\nu-\frac{1}{2}}$  é a função de Bessel modificada.

Substituindo  $Z_1^{c^2}(\nu; a)$  na equação (3.37), usando  $\nu$  em termos de  $s$  e  $D$ , temos

$$\begin{aligned} m^2 &= \frac{A}{4\pi} (2\pi m)^{D-2s} \sqrt{a} \cdot \frac{\Gamma(s - (D-1)/2)}{(4\pi)^{(D-1)/2} \Gamma(s)} \frac{\pi^{1/2}}{\sqrt{a}\Gamma\left(s - \frac{D-1}{2}\right)} \\ &\times \left[ \underbrace{\frac{1}{c^{2s-(D-1)-1}} \Gamma\left(s - \frac{D-1}{2} - \frac{1}{2}\right)}_{\text{Renormalização}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\pi n}{c\sqrt{a}}\right)^{s-\frac{D-1}{2}-\frac{1}{2}} K_{s-\frac{D-1}{2}-\frac{1}{2}}\left(\frac{n}{\sqrt{a}}\right) \right] \\ &= \frac{A}{4\pi} (2\pi m)^{D-2s} \frac{\pi^{1/2}}{(4\pi)^{(D-1)/2} \Gamma(s)} 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\pi n}{c\sqrt{a}}\right)^{s-\frac{D-1}{2}-\frac{1}{2}} K_{s-\frac{D-1}{2}-\frac{1}{2}}\left(\frac{n}{\sqrt{a}}\right) \\ &= \frac{2A}{(4\pi)^{\frac{(D-1)}{2}+1} \Gamma(s)} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\pi n}{c\sqrt{a}}\right)^{s-\frac{D-1}{2}-\frac{1}{2}} K_{s-\frac{D-1}{2}-\frac{1}{2}}\left(\frac{n}{\sqrt{a}}\right) \end{aligned}$$

Estamos trabalhando com um sistema tridimensional, então,  $D = 3$ . Como  $s = 2$ , a equação acima fica

$$m^2 = \frac{2A}{(4\pi)^2 \Gamma(2)} \frac{\pi^{1/2}}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\pi n}{c\sqrt{a}}\right)^{\frac{1}{2}} K_{\frac{1}{2}}\left(\frac{n}{\sqrt{a}}\right). \quad (3.40)$$

A função de Bessel é dada por [53]

$$K_{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} e^{-z}, \quad (3.41)$$

com  $z = \frac{n}{\sqrt{a}} = nmL$ . Usando essa definição e as de  $a$  e  $c$  e  $\Gamma(2) = 1$  [53], ficamos com

$$\begin{aligned} m^2 &= \frac{2A \pi^{1/2}}{(4\pi)^2 \Gamma(2) 2\pi} \frac{1}{m} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\pi}{1/2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (nmL)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\pi}{2nmL}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-nmL} \\ m^2 &= \underbrace{\frac{A}{16\pi}}_{A'} \frac{1}{m} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nmL}. \end{aligned} \quad (3.42)$$

O somatório na equação (3.42) é a série geométrica, a não ser por um termo. Acrescentando o

termo que falta, temos

$$\begin{aligned} m^2 &= \frac{A'}{m} \left( \sum_{n=1}^{\infty} (e^{-mL})^n + 1 - 1 \right) \\ &= \frac{A'}{m} \left( \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-mL})^n - 1 \right). \end{aligned}$$

Logo,

$$m^2 = \frac{A'}{m} \cdot \frac{1}{1 - e^{-mL}} - \frac{A'}{m}. \quad (3.43)$$

A equação (3.43) nos mostra a relação da massa,  $m$ , com o comprimento,  $L$ , da dimensão compactificada. Como  $m^2 = \alpha|T - T_c|$  no modelo de Ginzburg-Landau, encontramos uma relação que mostra como a temperatura de transição varia com esse comprimento. Vale a pena fazer uma análise dos casos extremos, ou seja, quando  $L \rightarrow 0$  e quando  $L \rightarrow \infty$ .

No caso de  $L \rightarrow 0$ , ou seja, quando o sistema de três dimensões tende a um sistema de duas dimensões, temos

$$\begin{aligned} \frac{1}{1 - e^{-mL}} &= \frac{e^{mL}}{e^{mL} - 1} \underset{L \rightarrow 0}{\approx} \frac{1 + mL}{1 + mL - 1} = 1 + \frac{1}{mL} \\ m^2 &\underset{L \rightarrow 0}{\approx} \frac{A'}{m} + \frac{A'}{m^2 L} - \frac{A'}{m} \\ m^4 &\underset{L \rightarrow 0}{\approx} \frac{A'}{L} \\ \text{então } (T - T_c)^2 &\underset{L \rightarrow 0}{\approx} \frac{A'}{L}. \end{aligned} \quad (3.44)$$

O que este limite nos mostra é que a temperatura da transição difere da temperatura crítica usual quando o sistema fica próximo de se tornar bidimensional de uma maneira que não podemos prever, já que surge uma divergência. Isso quer dizer que as transições de fase em 2 e 3 dimensões devem apresentar características diferentes. A referência [48] mostra, por meio de simulações, que há uma diferença fundamental entre essas duas transições, chegando à inexistência dos *plateaux* mostrados nas Figura 1.3 para sistemas bidimensionais.

Para o caso de  $L \rightarrow \infty$ , ficamos com

$$\begin{aligned} \lim_{L \rightarrow \infty} e^{-mL} &= 0 \\ m^2 &\underset{L \rightarrow \infty}{\approx} \frac{A'}{m} \frac{1}{1 - 0} - \frac{A'}{m} = \frac{A'}{m} - \frac{A'}{m} = 0 \\ \text{então } T &\rightarrow T_c. \end{aligned} \quad (3.45)$$

Ou seja, quando nos afastamos da região de  $L$  pequeno, a temperatura da transição se aproxima

da temperatura crítica usual.

Para uma análise gráfica do comportamento do sistema, fica mais fácil escrever  $L$  em função de  $m$ , bastando algumas manipulações:

$$\begin{aligned}
 1 &= \frac{A'}{m^3} \cdot \frac{1}{1 - e^{-mL}} - \frac{A'}{m^3} \\
 1 - e^{-mL} &= \frac{A'}{m^3} - \frac{A'}{m^3} (1 - e^{-mL}) \\
 \left( \frac{A'}{m^3} + 1 \right) e^{-mL} &= 1 \\
 -mL &= \ln \left( \frac{1}{A'm^{-3} + 1} \right) \\
 L &= \frac{1}{m} \ln (A'm^{-3} + 1). \tag{3.46}
 \end{aligned}$$

A Figura 3.3 mostra essa relação, para o caso em que  $A' = 1$ . Para valores menores de  $A'$ , as tendências extremas aparecem mais rapidamente; para  $A'$  maiores, elas surgem mais lentamente. O gráfico representa bem o comportamento apresentado na análise dos casos extremos feita acima.

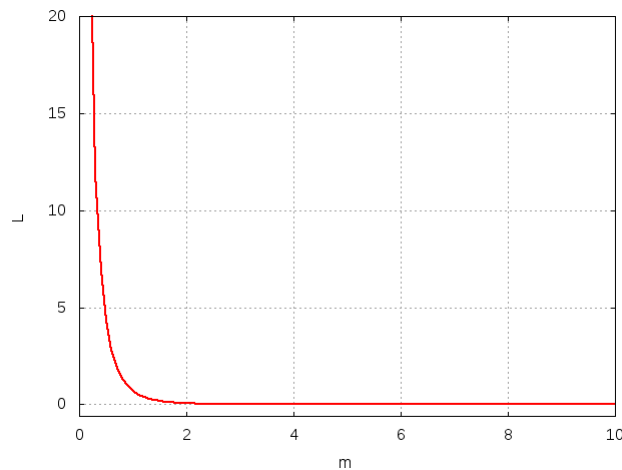


Figura 3.3: Comprimento da dimensão compactificada  $L$  como função de  $m \propto |T - T_c|$ , para  $A' = 1$ .

Mostramos, assim, que um efeito de tamanho finito surge quando compactificamos uma das dimensões de um sistema na vizinhança da transição vítrea, ou seja, quando transformamos o sistema cúbico em um filme. Para comprimentos pequenos da dimensão compactificada, a temperatura da transição aumenta. Isso significa que, para  $L$ 's menores o *plateau* característico da transição vítrea aparece para temperaturas mais elevadas. Por outro lado, quando  $L$  cresce, a temperatura da transição reassume o valor usual  $T_c$ .

No Capítulo 4, apresentamos simulações em que um dos lados de uma caixa inicialmente cúbica é reduzido para verificar o efeito da compactificação. Os resultados que mostramos na Seção 4.4 corroboram com os resultados aqui apresentados.

## 4 *Análise numérica*

Neste Capítulo, apresentamos o modelo utilizado na análise computacional da transição vítrea (Seção 4.1), os métodos computacionais utilizados nas simulações (Seções 4.2 e 4.3) e os resultados obtidos (Seção 4.4). Os códigos desenvolvidos são apresentados no Apêndice A.

### 4.1 O modelo de Kob e Andersen

O modelo de Kob e Andersen foi proposto em um artigo em 1995 [8], com o objetivo de testar computacionalmente algumas previsões da MCT (Seção 2.2.2). Ele se baseia em um modelo anterior, apresentado em [6], com a introdução de algumas modificações.

O sistema é composto por uma mistura de dois tipos de partículas clássicas, **A** e **B**, ambas com massa  $m$ , mas diâmetros diferentes. As partículas interagem por meio de um potencial de Lennard-Jones

$$V_{\alpha\beta} = 4\varepsilon_{\alpha\beta} \left[ \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^6 \right], \quad (4.1)$$

com  $\alpha, \beta \in \{A, B\}$  e  $r$  a distância entre as partículas. Escolhe-se trabalhar com uma mistura binária para inibir a cristalização do sistema a baixas temperaturas [6]. No entanto, com a mistura de 80% de partículas do tipo *A* com 20% do tipo *B* do modelo original isso não é alcançado, segundo Kob e Andersen [8]. A proposição que surge, então, é fazer uma modificação nos diâmetros das partículas, dados pelos valores de  $\sigma_{\alpha\beta}$ . Passa-se a usar  $\sigma_{AA} = 1,0$ ,  $\sigma_{AB} = 0,8$  e  $\sigma_{BB} = 0,88$ , enquanto no modelo original  $\sigma_{AB} = 0,9\sigma_{AA}$  e  $\sigma_{BB} = 0,8\sigma_{AA}$ .

A segunda modificação que surge é com relação ao parâmetro  $\varepsilon_{\alpha\beta}$ , que dá a energia de interação entre as partículas. No modelo original, a energia era a mesma para os três casos,  $\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{AB} = \varepsilon_{BB}$ . Aqui, usa-se  $\varepsilon_{AA} = 1,0$ ,  $\varepsilon_{AB} = 1,5$  e  $\varepsilon_{BB} = 0,5$ . Por fim, corta-se o potencial quando  $r_{cutoff} = 2,5\sigma_{\alpha\beta}$ , enquanto em [6] usa-se uma função para suavizar esse corte, de forma que o potencial de interação vai a zero entre  $r = 1,9\sigma_{\alpha\beta}$  e  $r = 2,3\sigma_{\alpha\beta}$ .

Os parâmetros  $\sigma_{\alpha\beta}$  e  $\varepsilon_{\alpha\beta}$  são introduzidos de maneira que tudo o que é tratado computaci-

onalmente seja adimensional. Assim, todos os comprimentos do sistema são dados em termos de  $\sigma_{AA}$ ; todas as energias, em termos de  $\epsilon_{AA}$  e os tempos, em termos de  $(m\sigma_{AA}^2/48\epsilon_{AA})^{1/2}$ . A comparação apresentada em [8] é com valores para o argônio. Esses valores correspondem a um comprimento de  $3,4\text{\AA}$ , a uma energia de  $(120\text{K})k_B$  e a um tempo de  $3 \cdot 10^{-13}\text{s}$ .

As simulações apresentadas em [8] foram feitas para  $N = 1000$  partículas em uma caixa cúbica de lado  $L = 9,4\sigma_{AA}$  (o que dá uma densidade  $\rho = 1,2$ , em unidades de  $\sigma_{AA}^{-3}$ ), com temperaturas  $T = 5,0, 4,0, 3,0, 2,0, 1,0, 0,8, 0,6, 0,55, 0,5, 0,475$  e  $0,466$ . O principal resultado obtido foi o comportamento do deslocamento quadrático médio com o tempo de simulação para as diferentes temperaturas, já mostrado na Figura 1.3(b), característico da relaxação em dois passos.

A quantidade de partículas na simulação de Kob e Andersen é o dobro da apresentada no modelo original de [6]. Quando comparada a amostras de experimentos reais, entretanto, essa quantidade é muito pequena, o que gera preocupação com os efeitos de tamanho finito sobre os resultados. A referência [47] traz um estudo detalhado desses efeitos para o modelo de Kob e Andersen em duas e três dimensões. A ideia apresentada é definir, partindo da variação do tempo de relaxação  $\alpha$  (lenta) com a quantidade de partículas, um comprimento de correlação estático para o sistema. As simulações foram feitas para diferentes temperaturas, com  $N \in [128, 20164]$ , mantendo a mesma densidade apresentada em [8].

A referência [48] também apresenta, para o modelo de Kob e Andersen em duas dimensões, simulações para diferentes tamanhos do sistema. Neste caso,  $N \in [100, 8 \cdot 10^6]$  partículas, um aumento bastante significativo. O foco dessa referência é, na verdade, a diferença entre as transições vítreas em duas e três dimensões, e o efeito do tamanho do sistema é comentado brevemente. Um resultado bem interessante apresentado é a ausência do *plateau* na função de espalhamento incoerente (ver Figura 1.3(a)) para sistemas bidimensionais a partir de 1 milhão de partículas.

Outro problema que surge, mas não é tratado nas referências estudadas, é com relação à divergência no potencial de interação quando duas partículas se aproximam ( $V_{\alpha\beta} \rightarrow \infty$  quando  $r \rightarrow 0$ ). Essa divergência também aparece no cálculo da força de interação entre as partículas, que é usada na evolução temporal do sistema (uma vez que  $\mathbf{F}_{\alpha\beta} = -\nabla V_{\alpha\beta}$ ). Fizemos várias tentativas de tratar esse problema, entre elas: escolhemos um valor máximo para a força entre partículas, gerando uma distância mínima de interação abaixo da qual a força e a energia potencial teriam um valor fixo; ignoramos a divergência e rodamos os programas sem fazer alterações em  $V_{\alpha\beta}$  e em  $\mathbf{F}_{\alpha\beta}$ ; tentamos simular o sistema para partículas rígidas, impenetráveis, com base em simulações tipo “*event driven*” [54]; finalmente, inserimos um “parâmetro de *softening*”,



escolhido como o diâmetro de interação entre as partículas.

Na Seção 4.4, mostramos os resultados obtidos a partir dessas tentativas. Antes, tratamos dos métodos computacionais utilizados nas simulações.

## 4.2 Métodos de Monte Carlo

Os métodos de Monte Carlo são métodos computacionais usados na solução de problemas de Física Estatística que se baseiam no sorteio de números aleatórios [55, 56]. Seu desenvolvimento ocorreu na década de 1940 para a solução de equações integro-diferenciais como a de Boltzmann e a de Fokker-Planck [57].

Um exemplo clássico é o uso desse método no cálculo do valor de  $\pi$  pela comparação das áreas de um quadrado centrado na origem de um sistema de eixos cartesianos, com lados entre  $-1$  e  $+1$  nos eixos  $x$  e  $y$ , e de uma circunferência de raio unitário, também centrada na origem [55]. Geram-se  $N$  números aleatórios entre  $-1$  e  $+1$  nas duas direções. Todos eles, claro, estarão dentro do quadrado, mas apenas uma fração  $N'$  estará dentro do círculo. Calculamos o valor de  $\pi$  por esta fração, uma vez que

$$\frac{N'}{N} = \frac{A_{circulo}}{A_{quadrado}} = \frac{\pi}{4}. \quad (4.2)$$

Quanto maior o número de pontos gerados, mais preciso será o cálculo.

A Figura (4.1) mostra uma realização desse cálculo, feita para um bilhão de pontos (4.1(a)), e a diferença entre o valor calculado para  $\pi$  e o valor dado por uma biblioteca da linguagem C para diferentes quantidades de pontos gerados (4.1(b)).

Várias outras aplicações desses métodos são largamente utilizadas, desde a solução de integrais passando pela simulação de sistemas de partículas regidos por leis Físicas, até sistemas químicos e biológicos [55, 56]. Para o sistema estudado, usamos dois algoritmos baseados em métodos de Monte Carlo. Eles serão mostrados nas duas sub-seções apresentadas a seguir.

### 4.2.1 Equilibração

O Algoritmo de Metropolis foi desenvolvido na década de 1950, para “calcular as propriedades de qualquer substância que pode ser considerada como composta por moléculas interagindo individualmente” [58] (tradução nossa). De maneira simplificada, é um algoritmo que visa a levar o sistema a uma configuração de equilíbrio (mínimo de energia) por meio de

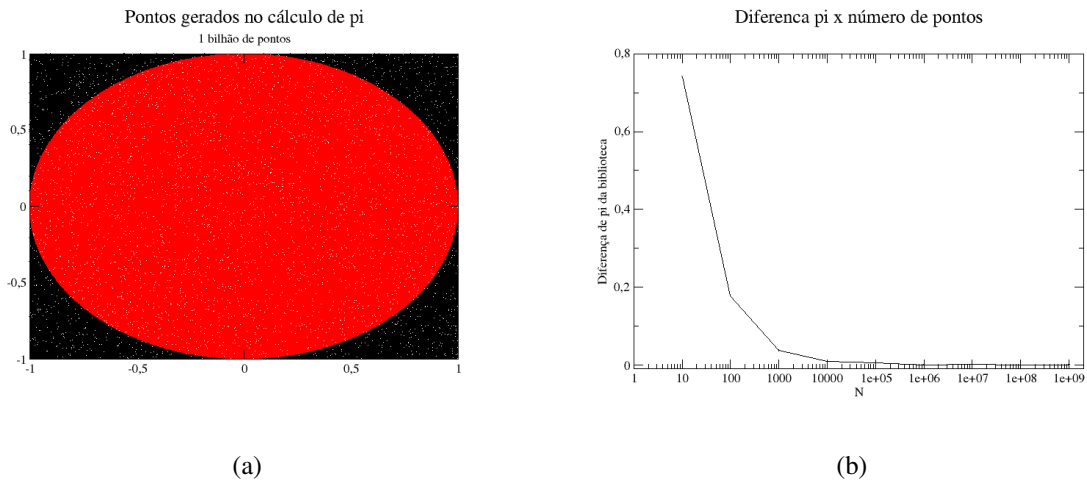


Figura 4.1: Cálculo do valor de  $\pi$  pelo método de Monte Carlo. (a) Pontos internos (em vermelho) e externos à circunferência, para  $N = 10^9$  pontos. (b) Diferença entre os valores de  $\pi$  calculado pelo método de Monte Carlo e da biblioteca “math.h” do C para diferentes valores de  $N$ .

movimentações aleatórias de partículas que compõem o sistema, também escolhidas de forma aleatória [56].

As  $N$  partículas são colocadas em suas posições iniciais, escolhidas de maneira arbitrária. Calcula-se, então, o valor da energia potencial ( $U$ ) do sistema nessa configuração. Estabelece-se um valor  $\delta$ , que é o máximo que uma partícula poderá se deslocar em cada direção em uma rodada. Escolhe-se uma partícula aleatoriamente ( $j$ ) e sorteiam-se três números aleatórios ( $\xi_1, \xi_2, \xi_3$ ), um para cada direção, entre  $-1$  e  $1$  para serem multiplicados por  $\delta$  e somados à posição  $(x_j, y_j, z_j)$  da partícula. Finalmente, calcula-se a variação que o movimento causa na energia potencial ( $\Delta U$ ). Se esta for negativa, o movimento é aceito. Caso contrário, sorteia-se um novo número aleatório ( $\xi_4$ ) entre  $0$  e  $1$ , que é comparado ao peso de Boltzmann ( $\exp(-\Delta U/k_B T)$ ), com  $k_B$  sendo a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura do sistema: se  $\xi_4 < \exp(-\Delta U/k_B T)$ , o movimento é aceito; caso contrário, o movimento é rejeitado. O procedimento é repetido a partir do sorteio da partícula por  $N_{passos}$ , até que o sistema esteja equilibrado.

No nosso caso, inicialmente colocamos as partículas em uma rede regular, igualmente espaçadas. O potencial de interação utilizado foi o do modelo de Kob e Andersen, com  $k_B = 1$  e  $T = 5,0$ , de acordo com as unidades apresentadas na Seção 4.1. Adicionamos condições de contorno periódicas ao algoritmo quando o movimento da partícula é aceito (isso significa que, se a partícula sai por um lado da caixa, “reaparece” do lado oposto). O Algoritmo 4.1 mostra um pseudo-código do programa.

**Algoritmo 4.1:** Algoritmo de Metropolis**Entrada:**  $N_{passos}, x_{inic}, y_{inic}, z_{inic}, \delta, T$ **Resultado:**  $x_{fin}, y_{fin}, z_{fin}, U_{fin}$ **begin**

Cálculo de U;

**while** ( $n^\circ$  do passo  $< N_{passos}$ ) **do**Sorteio da partícula  $j$ ; $\xi_1 = \text{ran}(-1, 1)$ ; $\xi_2 = \text{ran}(-1, 1)$ ; $\xi_3 = \text{ran}(-1, 1)$ ; $x_j \leftarrow x_j + \xi_1 \delta$ ; $y_j \leftarrow y_j + \xi_2 \delta$ ; $z_j \leftarrow z_j + \xi_3 \delta$ ;Cálculo de  $\Delta U$  ;**if** ( $\Delta U < 0$ ) **then** $U \leftarrow U + \Delta U$ ;

Condição de contorno;

**else** $\xi_4 = \text{ran}(0, 1)$ ;**if** ( $\xi_4 < \exp(-\Delta U / k_B T)$ ) **then** $U \leftarrow U + \Delta U$ ;

Condição de contorno;

**end****end****end****end**

## 4.2.2 Distribuição das velocidades

Após a equilibração pelo Algoritmo de Metropolis para a temperatura mais alta, é necessário analisar a evolução do sistema. Isso significa acompanhar as trajetórias das partículas que o compõem de maneira determinística, por meio das equações de movimento que o regem. A maneira como isso é feito será explicada na Seção 4.3.

Para simular essa evolução, precisamos antes atribuir velocidades às partículas, o que não é necessário na equilibração. Essa atribuição é feita por *importance sampling*, a escolha de

números aleatórios a partir de uma distribuição não-uniforme de valores. Essa técnica permite que regiões do espaço das configurações com maior importância para o sistema sejam escolhidas com maior frequência [55, 54, 59]. O Algoritmo de Metropolis é um exemplo de uso dessa técnica, com o peso de Boltzmann especificando as regiões de maior relevância estatística.

O algoritmo utilizado para gerar a distribuição de velocidades é uma versão modificada do apresentado na seção anterior. Parte-se de uma distribuição  $\mu$ , mais facilmente obtida, para outra distribuição  $f$ , de formato mais elaborado. Primeiramente, sorteia-se um número aleatório  $v$  partindo da distribuição  $\mu$ . Calcula-se  $f(v)$  e gera-se um segundo número aleatório  $x \in [0, 1)$  de uma distribuição uniforme (tipo “ran2.c” [60]). Caso  $x$  seja menor que  $\frac{\max \mu}{\max f} \cdot \frac{f(v)}{\mu(v)}$ , aceita-se  $v$ . Caso contrário, rejeita-se  $v$  e os passos são repetidos.

No nosso caso, a distribuição  $\mu$  é uniforme, com intervalo  $[0, 1)$  (usamos a função “ran2.c”) e a distribuição  $f$ , por se tratar de uma distribuição de velocidades, é uma Maxwell-Boltzmann

$$f(v) = 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T}, \quad (4.3)$$

com  $m$  sendo a massa da partícula,  $k_B$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura do sistema. O Algoritmo 4.2 mostra um pseudo-código do programa e a Figura (4.2) mostra a distribuição gerada para 1 milhão de pontos. Note que, no pseudo-código, consideramos que  $f(v)$  é normalizada.

**Algoritmo 4.2:** Algoritmo de *importance sampling*.

```

Entrada:  $N_{\text{pontos}}$ 
Resultado:  $v$  (vários valores)
begin
  while ( $n^{\circ} \text{do ponto} < N_{\text{pontos}}$ ) do
     $v = \text{ran}(0, 1)$ ;
    Cálculo de  $f(v)$ ;
     $x = \text{ran}(0, 1)$ ;
    if  $x < f(v)$  then
       $v$  é aceito;
    end
  end
end

```

Dessa forma, fizemos a distribuição dos módulos das velocidades. Como estamos tratando de um sistema em três dimensões, ainda é necessário fazer uma distribuição semelhante para os

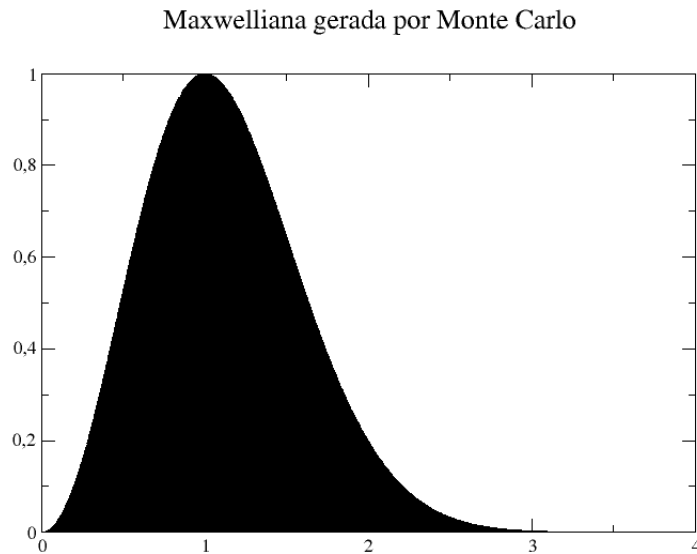


Figura 4.2: Distribuição maxwelliana gerada a partir do Algoritmo 4.2, para  $10^6$  pontos. A distribuição  $\mu$  utilizada é uniforme, obtida a partir da função “ran2.c”.

ângulos polar e azimutal. Com o módulo da velocidade e os dois ângulos, temos as velocidades das partículas e podemos partir para a evolução do sistema.

### 4.3 Dinâmica Molecular

Para simular a evolução de sistemas de muitas partículas clássico, isto é, suas propriedades de equilíbrio e de transporte, é necessário usar técnicas de Dinâmica Molecular [61]. Essas técnicas se baseiam na resolução de equações da Mecânica Clássica, ou seja, equações provenientes das formulações de Euler, Hamilton, Lagrange e Newton e podem ser usadas no estudo de vários tipos de sistemas, como sólidos, polímeros, biomoléculas, entre outros [62].

Nosso sistema, representado por uma modificação do modelo de Kob e Andersen (ver Seção 4.1), é descrito por uma hamiltoniana e, portanto, por equações de movimento clássicas que podem ser resolvidas por Dinâmica Molecular. Surge, então, o questionamento de qual tipo de integrador deve ser utilizado, uma vez que há uma variedade muito grande de métodos disponíveis.

A referência [61] traz uma boa discussão a respeito dos critérios para essa escolha e trata de vários desses métodos. Com base nessa abordagem, o algoritmo que utilizamos é o de Verlet, na forma das velocidades. Trata-se de um algoritmo rápido e que não requer um uso muito grande de memória, apesar da necessidade de calcular as forças em todos os passos de tempo.

A principal vantagem é que a conservação da energia no algoritmo de Verlet é relativamente boa, o que se deve à sua reversibilidade temporal e à conservação do volume no espaço de fase [61]. Além disso, é o algoritmo utilizado no modelo original de Kob e Andersen [8].

O algoritmo de Verlet vem diretamente da expansão em série de Taylor das coordenadas espaciais das partículas [62]. A partir de manipulações envolvendo essas coordenadas e suas derivadas, que são equivalentes aos momentos conjugados (a não ser por um fator multiplicativo), chegamos a uma forma de evolução em dois passos

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_j(t + \frac{dt}{2}) &= \mathbf{p}_j(t) + \frac{dt}{2} \mathbf{F}_j(t) \\ \mathbf{q}_j(t + dt) &= \mathbf{q}_j(t) + dt \frac{\mathbf{p}_j(t + dt/2)}{m_j} \\ \mathbf{p}_j(t + dt) &= \mathbf{p}_j(t + dt/2) + \frac{dt}{2} \mathbf{F}_j(t + dt), \end{aligned} \quad (4.4)$$

onde  $\mathbf{p}_j(t)$  é o vetor momento da  $j$ -ésima partícula no instante  $t$ ,  $\mathbf{q}_j(t)$  seu vetor posição,  $m_j$  sua massa,  $\mathbf{F}_j(t)$  a força que atua sobre ela e  $dt$  o passo de tempo utilizado na integração. Uma derivação detalhada dessas equações é apresentada na referência [63], partindo de uma transformação canônica das variáveis. O Algoritmo 4.3 mostra um pseudo-código desse método.

**Algoritmo 4.3:** Algoritmo de Verlet.

**Entrada:**  $dt, t_{max}, N_{particulas}, q_j, p_j$  e  $m_j$

**Resultado:**  $q_j$  e  $p_j$

**begin**

**while** ( $t < t_{max}$ ) **do**

        Cálculo de  $F_j$ ;

$p_j \leftarrow p_j + \frac{dt}{2} F_j$ ;

$q_j \leftarrow q_j + dt \frac{p_j}{m_j}$ ;

        Novo cálculo de  $F_j$ ;

$p_j \leftarrow p_j + \frac{dt}{2} F_j$ ;

$t \leftarrow t + dt$ ;

**end**

**end**

Pelo algoritmo, nota-se que, a cada passo de tempo, é necessário calcular duas vezes a força que atua sobre cada partícula. Como se trata de um potencial de interação de pares em três dimensões, para cada iteração,  $3N(N - 1)$  interações são calculadas. Há, ainda,  $3N$  evoluções de posições e  $6N$  evoluções de momentos, além dos cálculos feitos para acompanhar a evolução a cada passo de grandezas como a temperatura e a energia potencial do sistema.

Para o estudo de efeitos de tamanho finito, a ideia é aumentar significativamente a quantidade de partículas do sistema, o que acresce um volume muito grande de cálculos a cada iteração. Isso também gera um aumento no tempo computacional, o que pode inviabilizar a execução do programa. Surge, então, a necessidade de paralelizar alguns desses procedimentos, conforme mostraremos na Seção a seguir.

### 4.3.1 Paralelização

Implementamos a paralelização em placa gráfica (GPU - *Graphic Processor Unit*), usando CUDA<sup>®</sup>, uma plataforma de computação em paralelo disponibilizada pela NVIDIA<sup>®</sup> (fabricante das placas gráficas utilizadas). Na paralelização, a linguagem que utilizamos é uma extensão de C, mas a plataforma CUDA<sup>®</sup> também suporta outras linguagens de programação. Esta plataforma foi a primeira a permitir o uso da placa gráfica para propósitos mais gerais sem a necessidade de transformar um problema de cálculo computacional, por exemplo, em um problema gráfico [64].

Como exemplo, explicamos como funciona o cálculo de forças de interação de pares em paralelo em uma plataforma desse tipo. Além dos cálculos de forças, paralelizamos os algoritmos de cálculo das energias cinética e potencial e do integrador numérico. Estes podem ser implementados a partir do modelo para forças.

Considera-se um sistema de  $N$  partículas. Uma partícula  $i$  interage com outra,  $j$ , por meio de uma força  $\mathbf{f}_{ij}$ , formando-se uma matriz  $N$  por  $N$  de forças entre pares. Em programas sequenciais, o uso de  $\mathbf{f}_{ji} = -\mathbf{f}_{ij}$  otimiza o cálculo, mas no caso da plataforma CUDA<sup>®</sup> isso não acontece (em breve, fica claro porquê). A força total  $\mathbf{F}_i$  é, então, a soma de todas as entradas da linha  $i$  da matriz. Cada uma dessas entradas pode ser calculada de forma independente das outras, resultando em  $N^2$  cálculos que poderiam ser feitos paralelamente. Do ponto de vista computacional, isso é inviável, uma vez que levaria à necessidade de uma memória da ordem de  $N^2$ . A solução, então, é fazer parte desses cálculos em série.

O que se faz é “ladrilhar” a placa gráfica. Cada ladrilho (ou *grid*) é composto por uma certa quantidade de blocos (*blocks*) que, por sua vez, é composto por uma certa quantidade de fios (*threads*). A Figura 4.3 mostra um esquema dessa divisão de componentes na placa gráfica.

A princípio, cada interação  $\mathbf{f}_{ij}$  é calculada em um fio (por isso não se usa a simetria da matriz de forças). Essas informações são, então, enviadas para a memória compartilhada, a que todos os fios de um bloco têm acesso, e aí somadas. De cada bloco, vão para a memória global, a que todos os ladrilhos tem acesso. Caso haja mais partículas no sistema em estudo do que fios

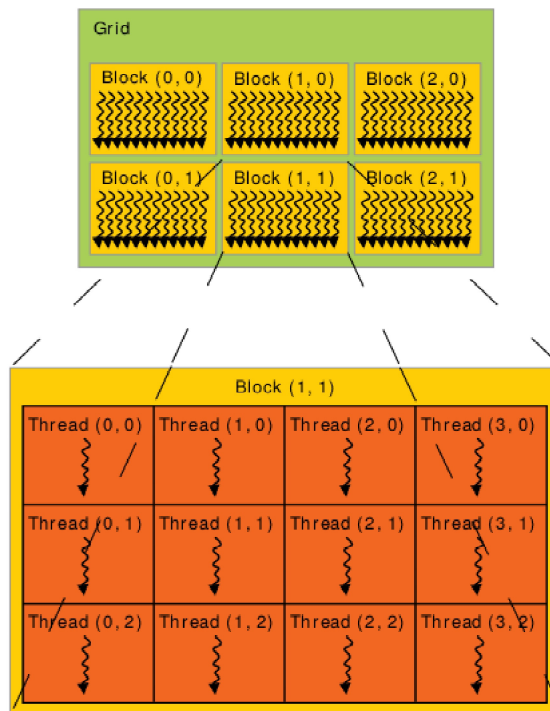


Figura 4.3: Representação esquemática da divisão em unidades da placa gráfica [65].

na divisão da placa, a quantidade excedente de partículas tem suas forças calculadas da mesma forma, mas em fios que já foram “usados” no cálculo de outras partículas. Aí está a parte em série que havíamos mencionado.

Por este procedimento, as  $N(N-1)$  interações que seriam feitas sequencialmente passam a ser feitas paralelamente, o que gera uma economia significativa de tempo computacional. Além dessa economia no cálculo da força, também reduzimos o tempo computacional paralelizando outros processos, conforme mencionamos anteriormente. Com isso, torna-se viável o estudo de sistemas com uma quantidade maior de partículas.

## 4.4 Resultados

Seguimos a metodologia apresentada por Kob e Andersen na referência [8]: equilibramos o sistema para a temperatura mais alta ( $T = 5,0$ ) e, por meio de um “banho térmico estocástico”, diminuímos a temperatura do sistema para os demais valores analisados (Figura 4.4). Como já expusemos na Seção 4.1, surge um problema computacional que é o tratamento da divergência no potencial e na força quando duas partículas se aproximam. Implementamos algumas tentativas que também foram mencionadas naquela Seção, não tendo sido possível obter resultados, exceto quando introduzimos um parâmetro de *softening* no potencial. Conforme menciona-



mos, o parâmetro de *softening* escolhido foi o diâmetro da partícula,  $\sigma_{\alpha\beta}$ . Apresentamos os resultados assim obtidos.

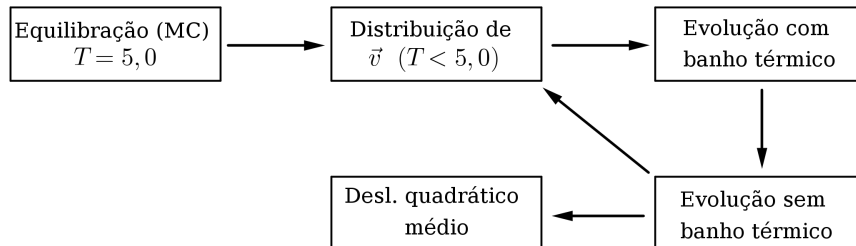


Figura 4.4: Diagrama de blocos da sequência de simulação para os sistemas com caixa cúbica.

#### 4.4.1 Caixa cúbica

Partimos de uma caixa cúbica, centrada na origem. Dividimos a caixa em células de tamanhos iguais e colocamos uma partícula no centro de cada célula. Rodamos o Algoritmo de Metropolis com  $T = 5,0$  e condições de contorno periódicas, para diferentes valores de  $\delta$  e diferentes quantidades de partículas,  $N$ , mantendo a densidade do sistema  $\rho = 1,2$ , conforme [47]. Nas Figuras 4.5, apresentamos como a energia potencial do sistema,  $U$ , varia ao longo da simulação. Na Figura 4.6, mostramos as posições das partículas após a equilibração por Monte Carlo, para o caso  $N = 64$  partículas e diferentes valores de  $\delta$ .

Na Figura 4.5, fica claro que a influência de  $\delta$  na quantidade de passos gastos para que a energia potencial do sistema oscile em torno de um valor fixo é pequena para os sistemas com menos partículas. Isso já não é verdade para os sistemas maiores, em que  $\delta = 0,5$  equilibra o sistema mais rapidamente. Essa diferença é esperada e se deve à quantidade de movimentos por partícula: se todos os movimentos fossem aceitos, para  $10^7$  passos e  $N = 64$  partículas, cada partícula se moveria, em média, mais de 150 mil vezes; já para  $N = 13824$ , esse valor não chega a 800 vezes. Em todos os casos, a energia potencial estabiliza em torno de  $-0,7$ , mesmo para valores bem diferentes de  $N$ .

Na Figura 4.6, é possível ver que diferentes valores de  $\delta$  não influenciam significativamente na configuração do sistema, no sentido de que não se notam aglomerações de partículas ou regiões “favorecidas” para os diferentes valores utilizados. Para os demais sistemas, as posições finais das partículas também são obtidas e podem ser plotadas em um gráfico semelhante.

Podemos, a partir das posições obtidas para  $T = 5,0$ , atribuir velocidades às partículas da

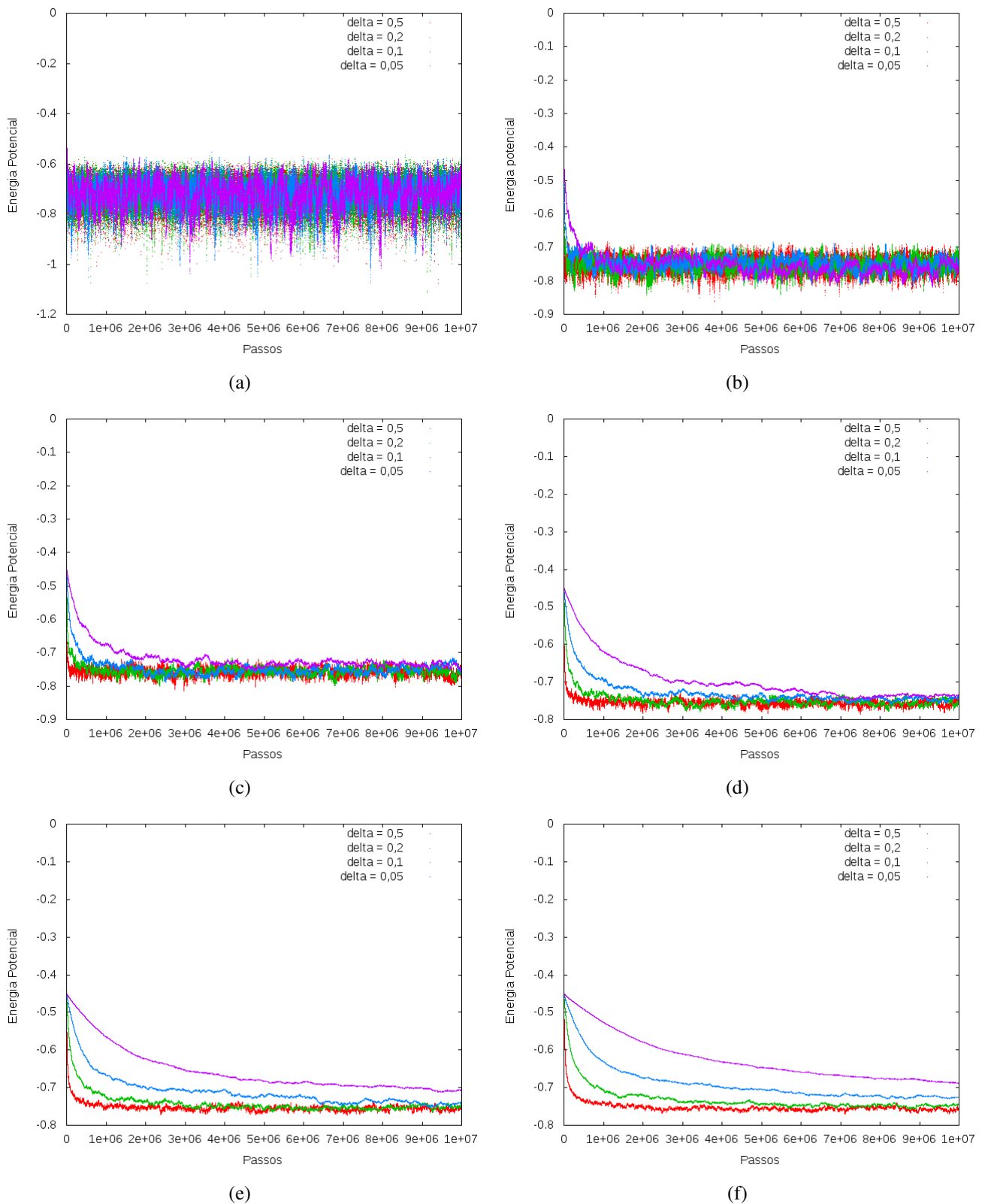


Figura 4.5: Energia potencial *versus* número de passos de Monte Carlo para diferentes valores de  $\delta$ . Rodamos o programa para  $N_{passos} = 1 \cdot 10^7$ , caixas cúbicas centradas na origem, densidade  $\rho = 1,2$ , temperatura  $T = 5,0$  e diferentes quantidades de partículas: (a)  $N = 64$ ; (b)  $N = 512$ ; (c)  $N = 1728$ ; (d)  $N = 4096$ ; (e)  $N = 8000$ ; (f)  $N = 13824$ .

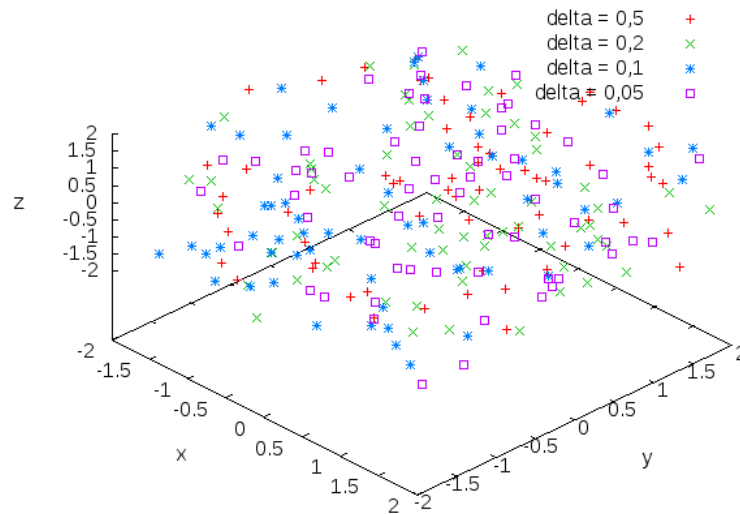


Figura 4.6: Posições das partículas para o sistema com  $N = 64$ , após  $10^7$  passos de Monte Carlo, para diferentes valores de  $\delta$ .

maneira que mostramos na Subsecção 4.2.2 e analisar a evolução do sistema. Também podemos acoplá-lo a um banho térmico estocástico para diminuir sua temperatura e tentar atingir a transição vítrea. Para isso, tomamos as posições finais obtidas para  $\delta = 0,5$ .

A evolução do sistema para temperaturas menores se dá em duas fases. Na primeira, ele é acoplado ao banho térmico, que consiste na redistribuição das velocidades das partículas a cada 50 passos de tempo para que volte à temperatura escolhida. Na segunda, desacopla-se o banho térmico, deixando o sistema se equilibrar livremente. Vale ressaltar que, na segunda fase, a temperatura do sistema pode variar e, ao final da simulação, pode ser diferente da temperatura inicial imposta.

Cada uma das etapas foi feita em paralelo, para um tempo computacional de  $10^6$  e passos  $dt = 0,01$  e  $dt = 0,02$  para temperaturas maiores que 1,0 (inclusive) e menores que 1,0, respectivamente. Para  $T = 4,0$ , começamos o processo com as posições obtidas pelo Algoritmo de Metrópolis para  $T = 5,0$ ; para as demais temperaturas, começamos com as posições da temperatura imediatamente superior, exceto pelas temperaturas entre 2,0 e 3,0, que sempre foram obtidas a partir da configuração de  $T = 3,0$ . Na Figura 4.7, mostramos a evolução da temperatura e da energia potencial para  $T = 4,0$  e  $N = 64$  partículas ao longo do tempo de simulação com banho térmico (a) e sem banho térmico (b).

Repetimos o procedimento para  $T = 3,0, 2,8, 2,5, 2,3, 2,1, 2,0, 1,0, 0,8, 0,6$  e  $0,55$ . A Tabela 4.1 mostra as temperaturas e energias potenciais médias para as diferentes

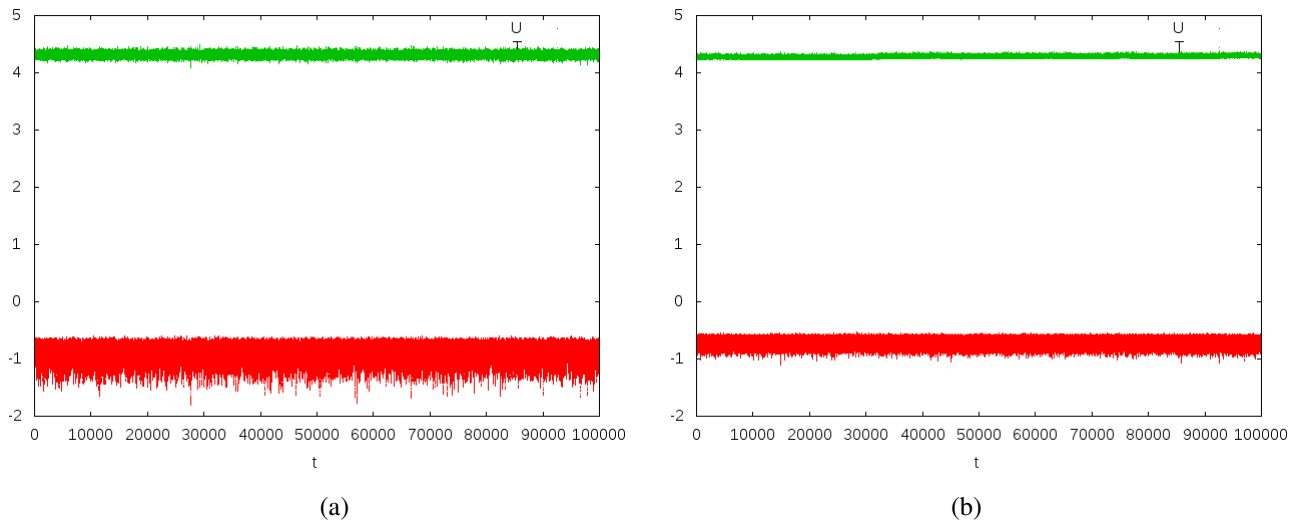


Figura 4.7: Evolução da temperatura (verde) e da energia potencial (vermelho) do sistema (a) com o banho térmico e (b) depois do banho térmico. Parâmetros da simulação:  $t_{max} = 1 \cdot 10^6$ ,  $dt = 0,01$ ,  $T = 4,0$ ,  $N = 64$  partículas, caixa cúbica com densidade  $\rho = 1,2$ .

temperaturas de banho térmico. As médias foram obtidas tomando os últimos 100 pontos da segunda etapa para cada simulação. Os dados da Tabela estão plotados na Figura 4.8, que é bastante semelhante à apresentada em [66].

Tabela 4.1: Temperaturas e energias potenciais médias para as diferentes temperaturas de banho térmico, com  $N = 64$  partículas.

Temperatura do banho	Temperatura média	Energia potencial média
4,0	4,28	-0,684
3,0	2,85	-0,687
2,8	0,939	-2,74
2,5	1,36	-5,88
2,3	1,31	-0,721
2,1	1,69	-11,3
2,0	1,55	-22,0
1,0	1,18	-27,6
0,8	1,49	-11,18
0,6	1,46	-11,6
0,55	1,48	-13,1

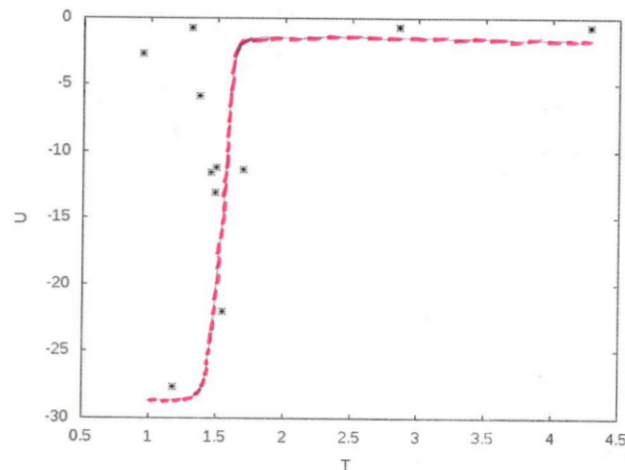


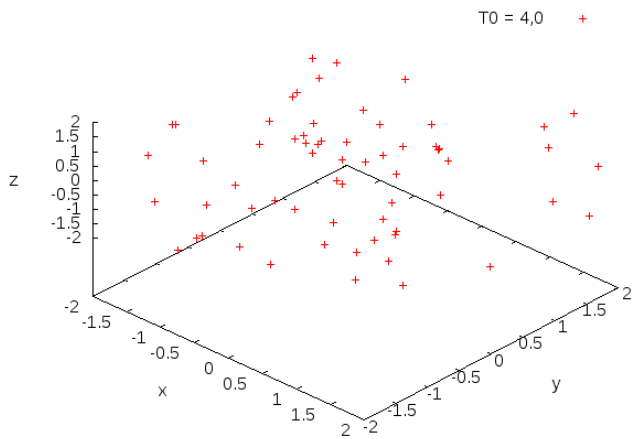
Figura 4.8: Temperatura média *versus* energia potencial média, com  $N = 64$  partículas. A linha pontilhada é apenas uma referência.

A energia potencial média varia muito quando a temperatura do sistema estabiliza em torno de 1,5. Isso mostra que há uma dificuldade na equilibração do sistema em torno dessa temperatura, o que pode ser um indício da transição de fase. Outro indício que surge é a formação de aglomerados de partículas, como mostram as Figuras 4.9 e 4.10, onde as temperaturas das legendas são do banho térmico.

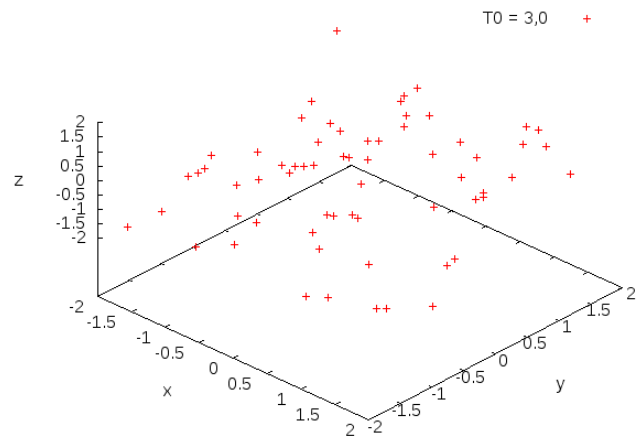
Para verificar a existência de mais evidências da transição, deixamos o sistema evoluir, agora sequencialmente, por mais um intervalo de tempo, calculando o deslocamento quadrático médio (MSD) para as partículas do tipo A. As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam a evolução dos MSD's para as diferentes temperaturas. As temperaturas das legendas também são do banho térmico. O tempo de simulação foi  $t_{max} = 100$ , com passo  $dt = 0,001$ .

As Figuras mostram, claramente, o surgimento do *plateau* em algumas temperaturas. Conforme expusemos, essa é a marca da transição vítrea, o que mostra que conseguimos levar o sistema a ela. Também fica claro que sua ocorrência se dá em torno de  $T = 1,5$ . O próximo passo é repetir os procedimentos descritos até agora para uma quantidade maior de partículas, a fim de verificar como o tamanho do sistema influencia na transição.

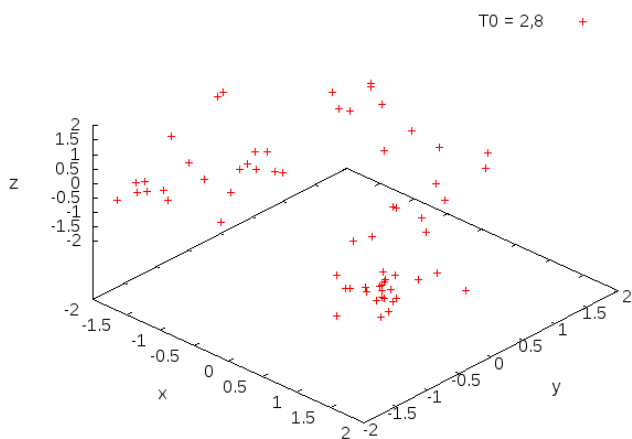
A Figura 4.13 mostra o período de equilibração para  $T = 4,0$  e  $N = 512$  partículas, com banho térmico (a) e sem banho térmico (b). Claramente, há um problema na equilibração do sistema: o valor da energia potencial aumenta significativamente após o desacoplamento do banho térmico. A temperatura, por outro lado, não diminui na mesma proporção, o que ocasiona um aumento no valor do erro na energia associado à simulação. Pode ser que isso seja consequência de uma equilibração não muito eficiente ainda na etapa de Monte Carlo, para  $T = 5,0$ .



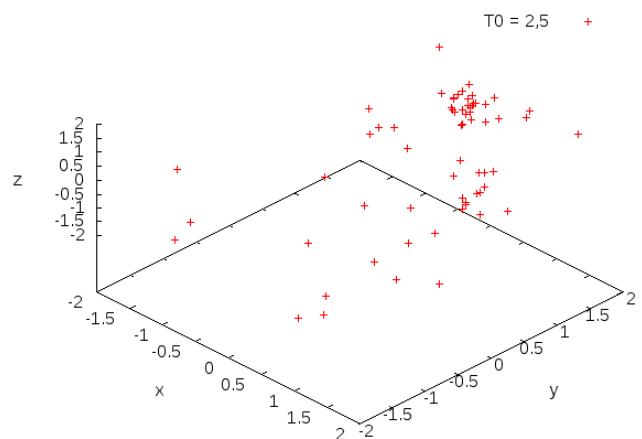
(a)



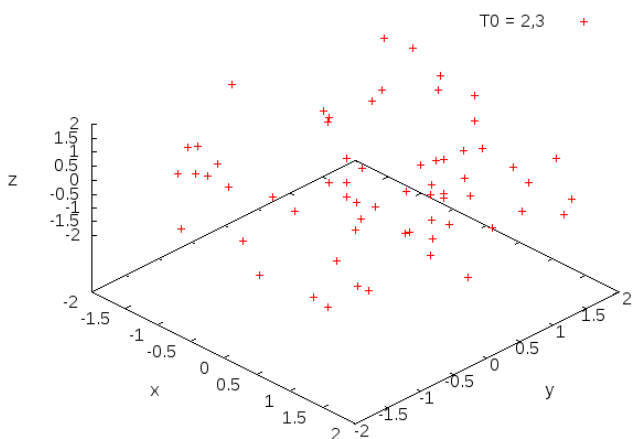
(b)



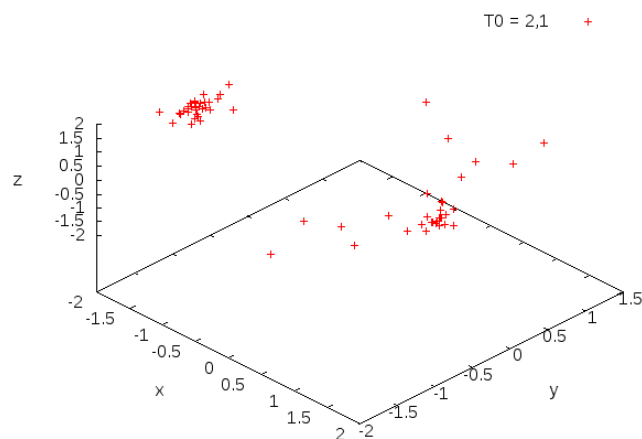
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.9: Posições das partículas ao final da equilibração para uma caixa cúbica com  $N = 64$  partículas, densidade  $\rho = 1,2$  e temperaturas (a) 4,0; (b) 3,0; (c) 2,8; (d) 2,5; (e) 2,3; (f) 2,1.

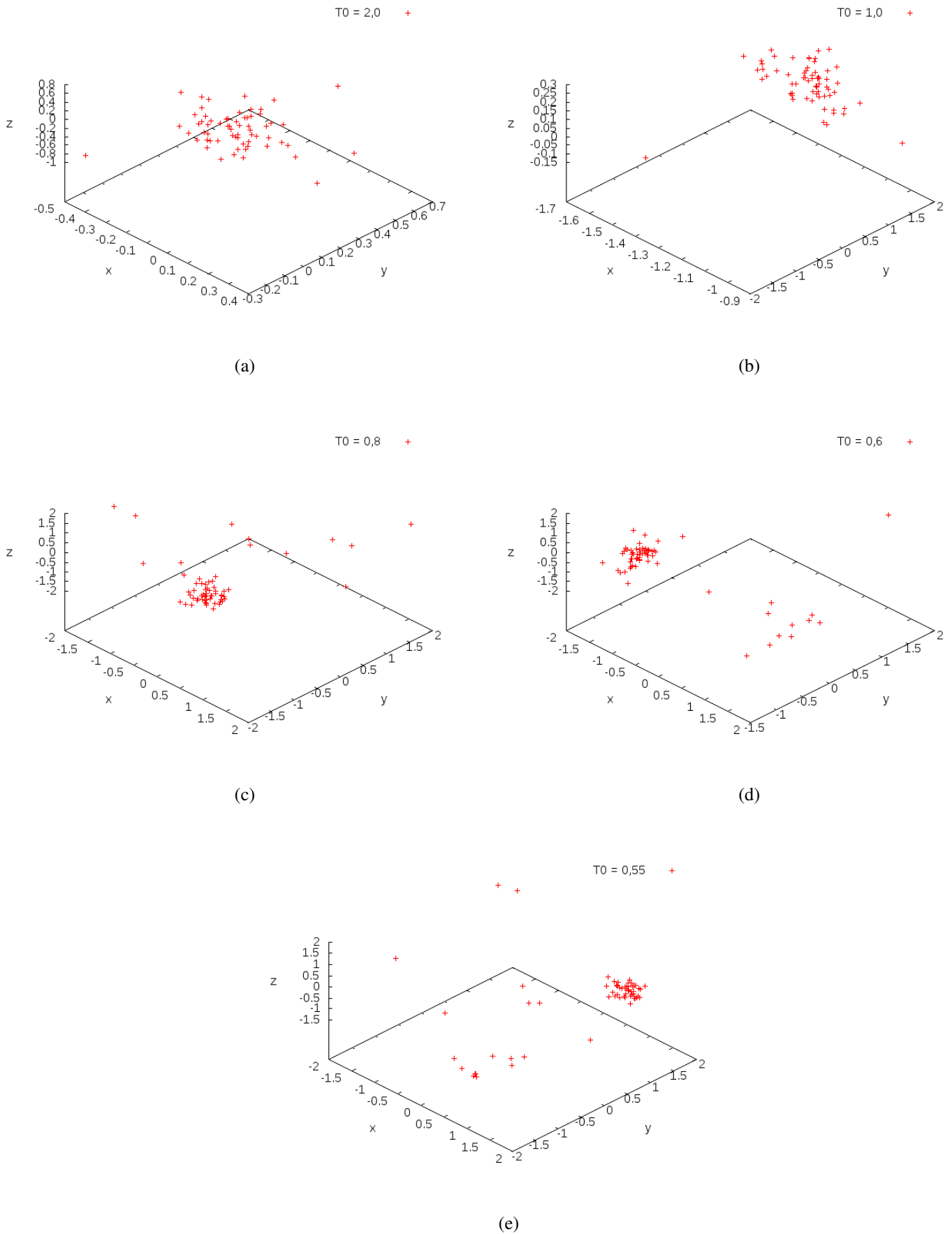
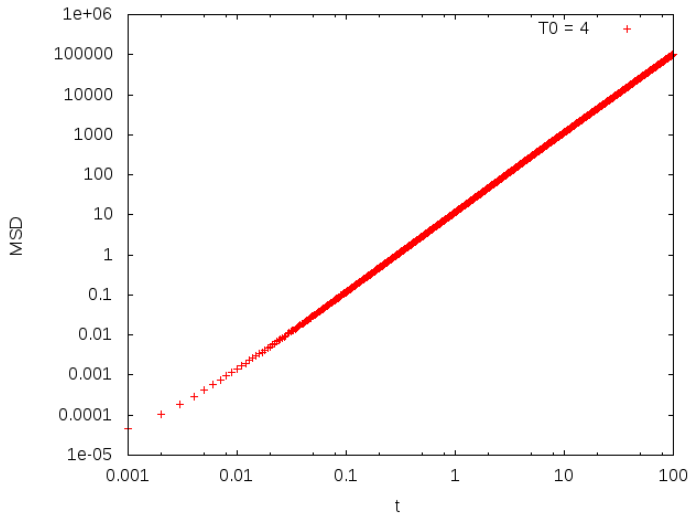
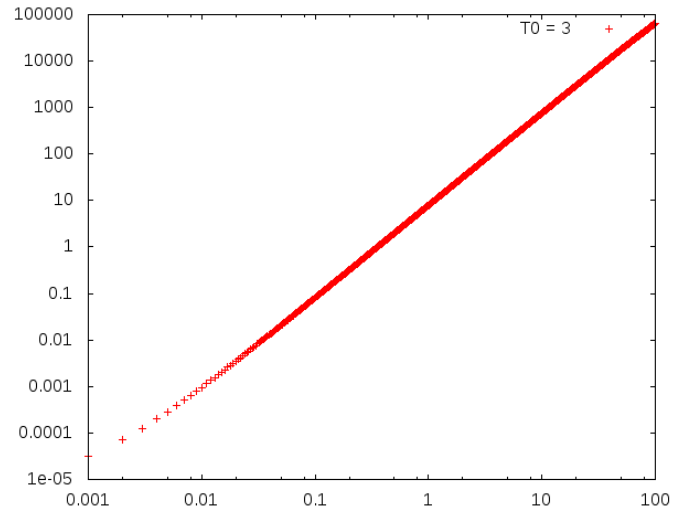


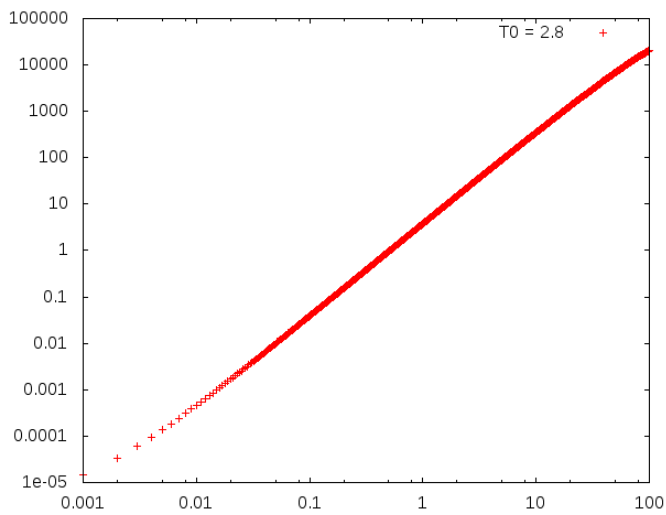
Figura 4.10: Posições das partículas ao final da equilibração para uma caixa cúbica com  $N = 64$  partículas, densidade  $\rho = 1,2$  e temperaturas (a) 2,0; (b) 1,0; (c) 0,8; (d) 0,6; (e) 0,55.



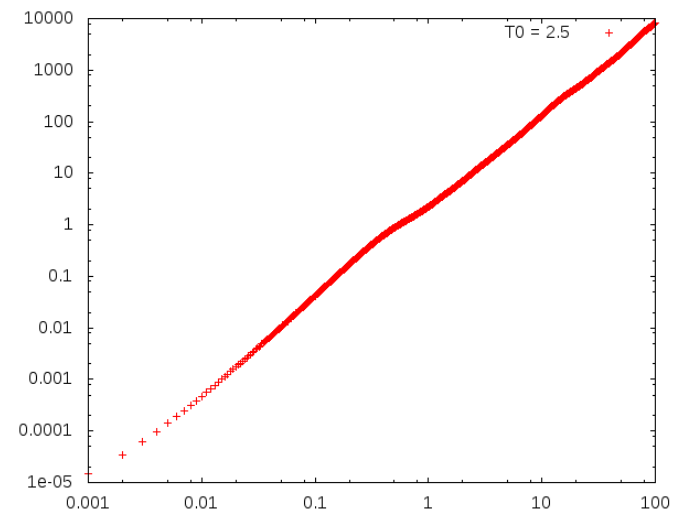
(a)



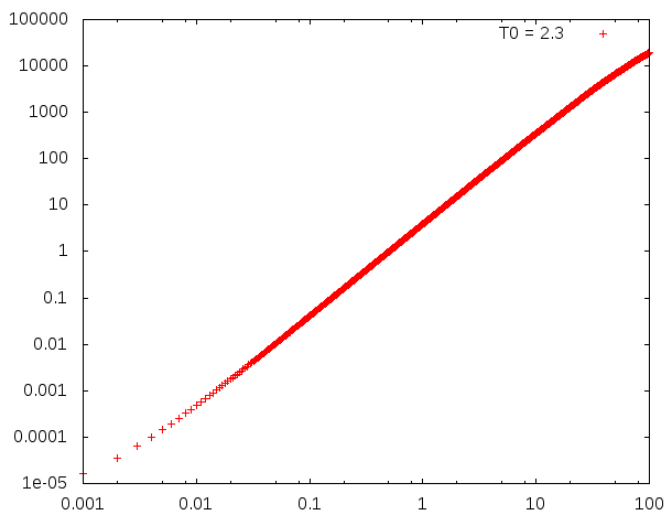
(b)



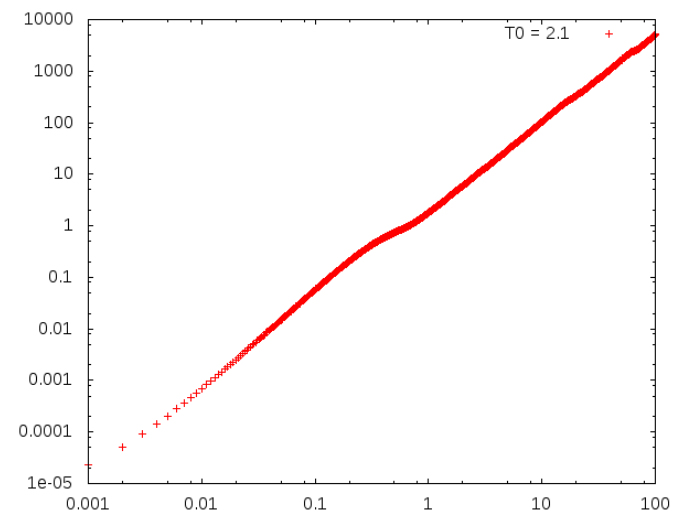
(c)



(d)



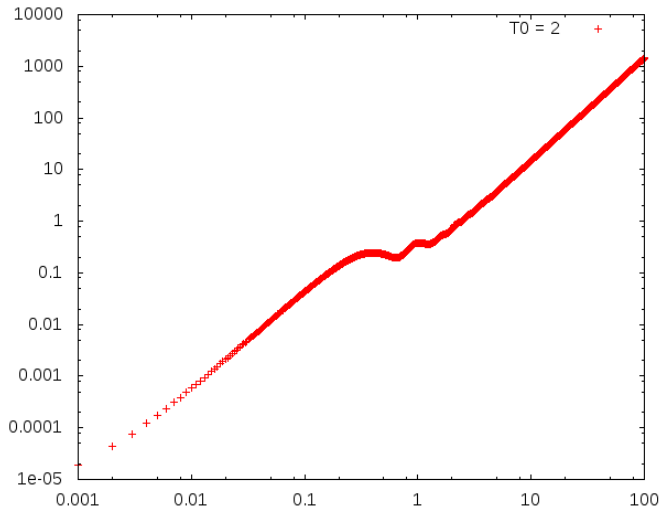
(e)



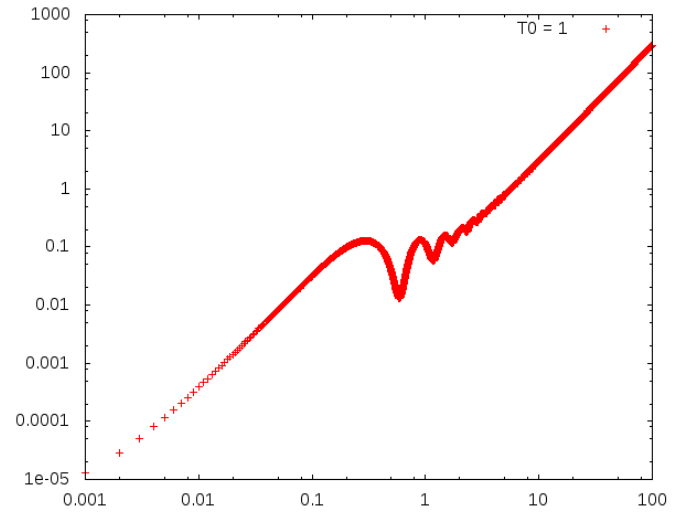
(f)

Figura 4.11: Deslocamento quadrático médio para as partículas do tipo A *versus* tempo de simulação para uma caixa cúbica com  $N = 64$  partículas, densidade  $\rho = 1,2$  e temperaturas (a) 4,0; (b) 3,0; (c) 2,8; (d) 2,5; (e) 2,3; (f) 2,1.

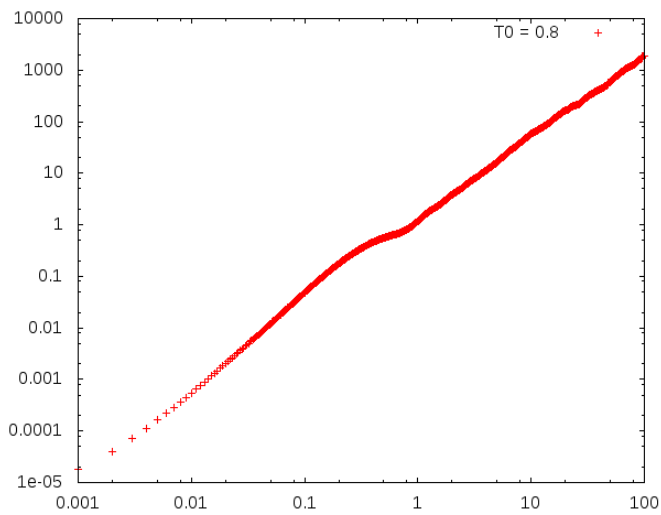




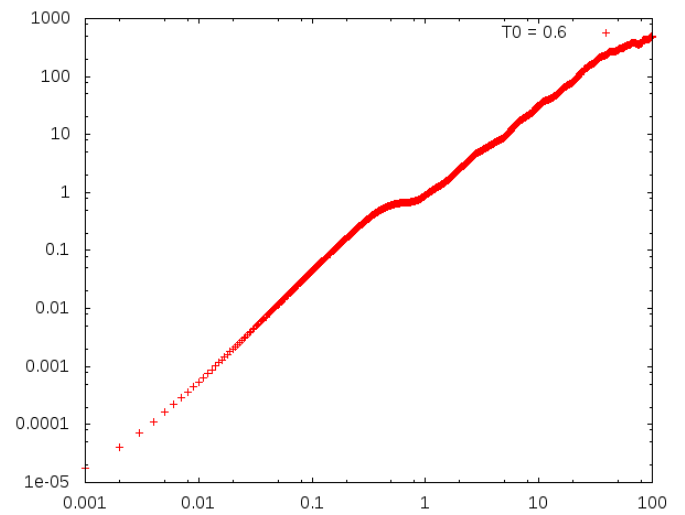
(a)



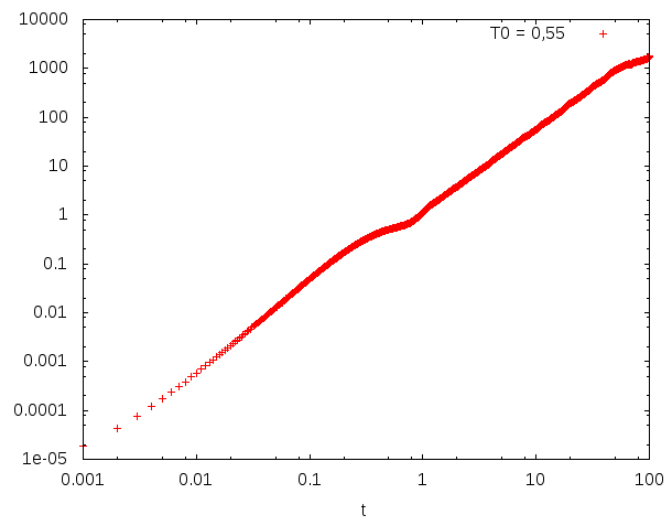
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4.12: Deslocamento quadrático médio para as partículas do tipo A *versus* tempo de simulação para uma caixa cúbica com  $N = 64$  partículas, densidade  $\rho = 1,2$  e temperaturas (a) 2,0; (b) 1,0; (c) 0,8; (d) 0,6; (e) 0,55.

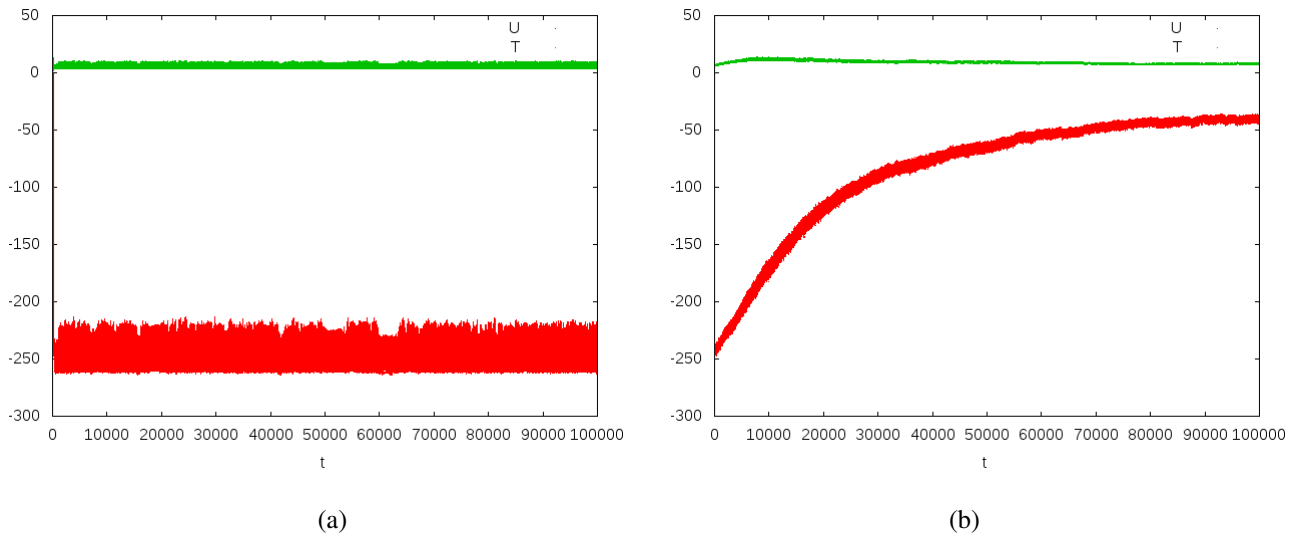


Figura 4.13: Evolução da temperatura (verde) e da energia potencial (vermelho) do sistema (a) com o banho térmico e (b) depois do banho térmico. Parâmetros da simulação:  $t_{max} = 1 \cdot 10^6$ ,  $dt = 0,01$ ,  $T = 4,0$ ,  $N = 512$  partículas, caixa cúbica com densidade  $\rho = 1,2$ .

O estudo de sistemas com quantidades maiores de partículas precisa, então, ser feito de maneira mais profunda. Não temos convicção de que o aumento da quantidade de passos de Monte Carlo para  $T = 5,0$  ou do tempo de evolução de Dinâmica Molecular para temperaturas mais baixas seria suficiente para solucionar os problemas que surgiram, mas estas poderiam ser as primeiras tentativas. Outra possibilidade seria a equilibração pelo Algoritmo de Metropolis também para as temperaturas mais baixas.

Os resultados obtidos nesta Seção contribuiriam para direcionar a investigação cujos resultados apresentamos a seguir, em que deixamos de trabalhar com caixas cúbicas e densidade fixa.

#### 4.4.2 Compactificação de uma dimensão

Na Seção 3.3, apresentamos como a temperatura crítica varia com o tamanho do lado compactificado da caixa (equação (3.43)). A análise dessa relação mostra que, conforme esse comprimento diminui, a temperatura em que ocorre a transição aumenta, até divergir da temperatura crítica usual quando  $L$  vai a zero (equação (3.44)). Podemos verificar, computacionalmente, se há evidências desse comportamento, o que apresentamos nesta Subseção.

Os procedimentos adotados aqui foram diferentes dos expostos na Subseção 4.4.1. A equilibração foi feita usando o Algoritmo de Metropolis, para  $T = 1,0$  e  $T = 2,0$  e  $N = 64$  partículas (Figura 4.14). Nos dois casos, mantivemos as dimensões  $y$  e  $z$  da caixa ( $L_y$ ,  $L_z$ ) cons-

tantes e iguais a 10,0 e variamos a dimensão  $x$  ( $L_x$ ), sempre com a caixa centrada na origem. Dessa forma, a densidade do sistema muda. Pela análise apresentada na Subsecção anterior, mantivemos o valor de  $\delta$  sempre igual a 0,5.

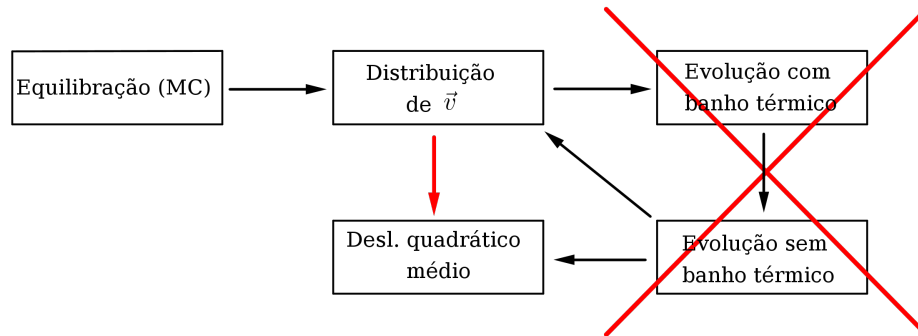


Figura 4.14: Diagrama de blocos da metodologia adotada para os sistemas compactificados.

Na Figura 4.15, mostramos que a energia potencial do sistema converge rapidamente para todos os valores de  $L_x$  nos dois casos apresentados. Para  $T = 1,0$  (Figura (b)), as energias potenciais de  $L_x = 10,0$  e  $L_x = 5,0$  ficam muito próximas, mas muito acima dos valores de  $L_x = 2,5$  e  $L_x = 1,25$  (que também estão muito próximas). Essa separação clara de energias pode ser uma indicação da transição de fase. Para  $T = 2,0$  (Figura (a)), é possível ver as quatro curvas bem discriminadas, mas com energias bastante próximas.

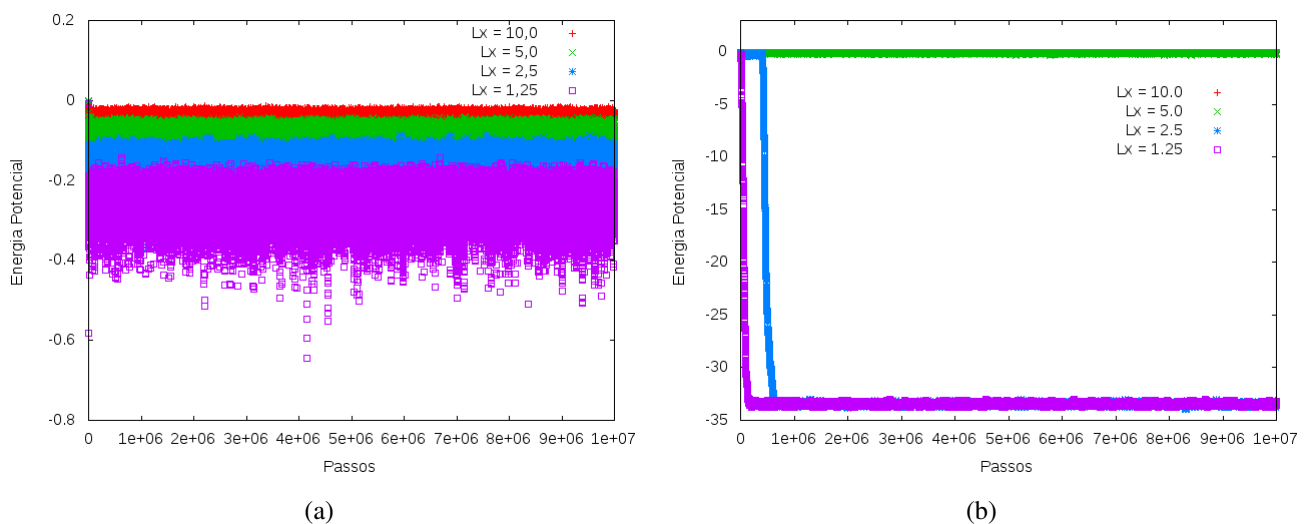


Figura 4.15: Energia potencial *versus* número de passos de Monte Carlo para diferentes valores de  $L_x$ . Rodamos o programa para  $N_{passos} = 1 \cdot 10^7$ , caixas centradas na origem com  $L_y = L_z = 10,0$ ,  $N = 64$  partículas e diferentes temperaturas: (a)  $T = 2,0$ ; (b)  $T = 1,0$ .

Plotamos as posições das partículas para as duas temperaturas, ao final da equilibração, gerando os gráficos das Figuras 4.16 e 4.17. Não se nota diferença qualitativa no arranjo das

partículas para as duas temperaturas e os diferentes valores de  $L_x$ , não havendo indícios de transição de fase.

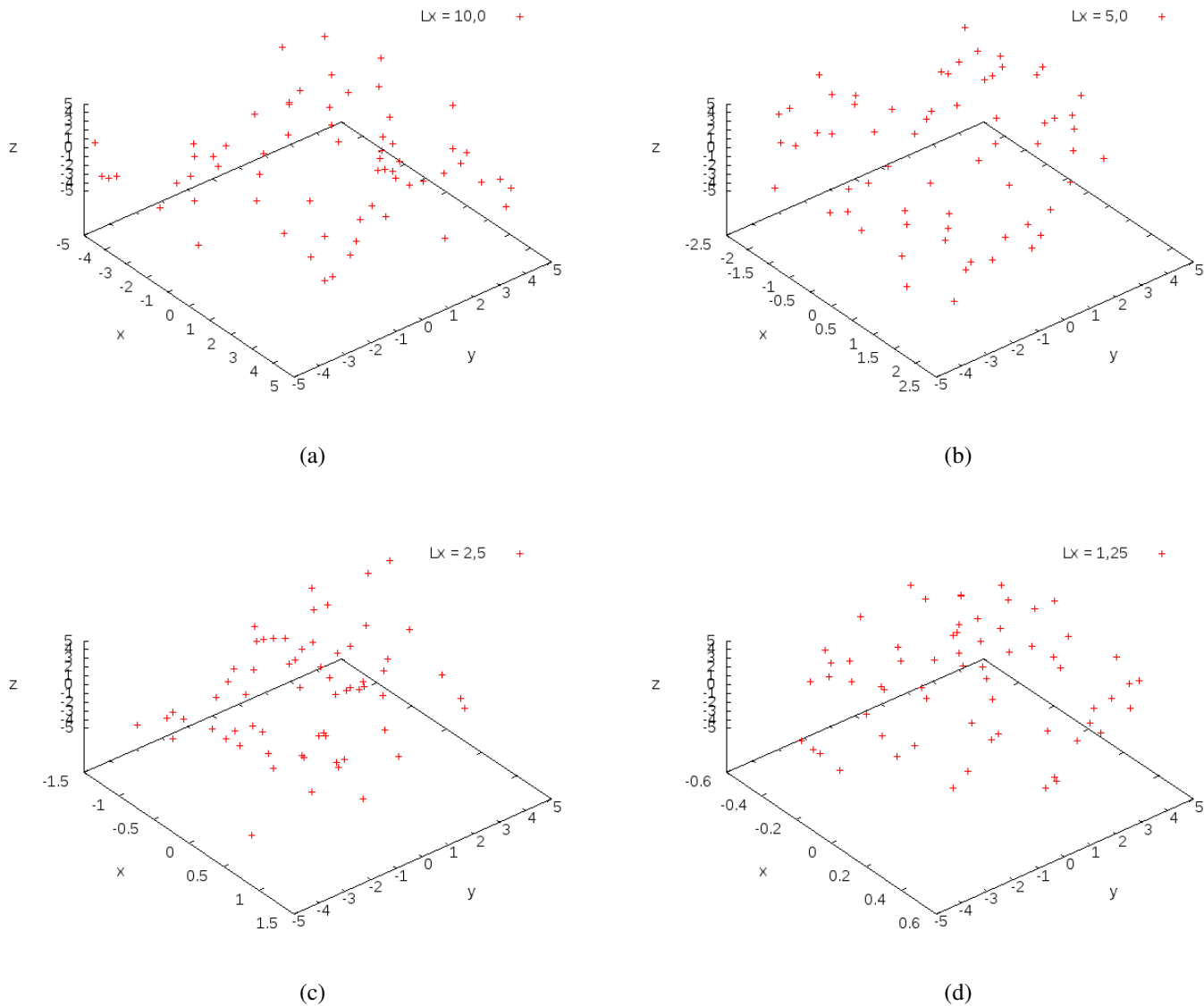


Figura 4.16: Posições das partículas ao final da equilibração para uma caixa com  $L_y = L_z = 10,0$ ,  $N = 64$  partículas, temperatura  $T = 2,0$  e (a)  $L_x = 10,0$ ; (b)  $5,0$ ; (c)  $2,5$ ; (d)  $1,25$ .

Para verificar a possibilidade de o sistema ter passado pela transição vítrea com a variação de  $L_x$ , deixamos o sistema evoluir, sequencialmente, por um intervalo de tempo  $t_{max} = 100$ , com passo  $dt = 0,001$  e calculamos o deslocamento quadrático médio para as partículas do tipo A. As Figuras 4.18 e 4.19 apresentam a evolução dos MSD's para diferentes  $L_x$ . A Figura 4.20 mostra a junção dos quatro gráficos da Figura 4.19.

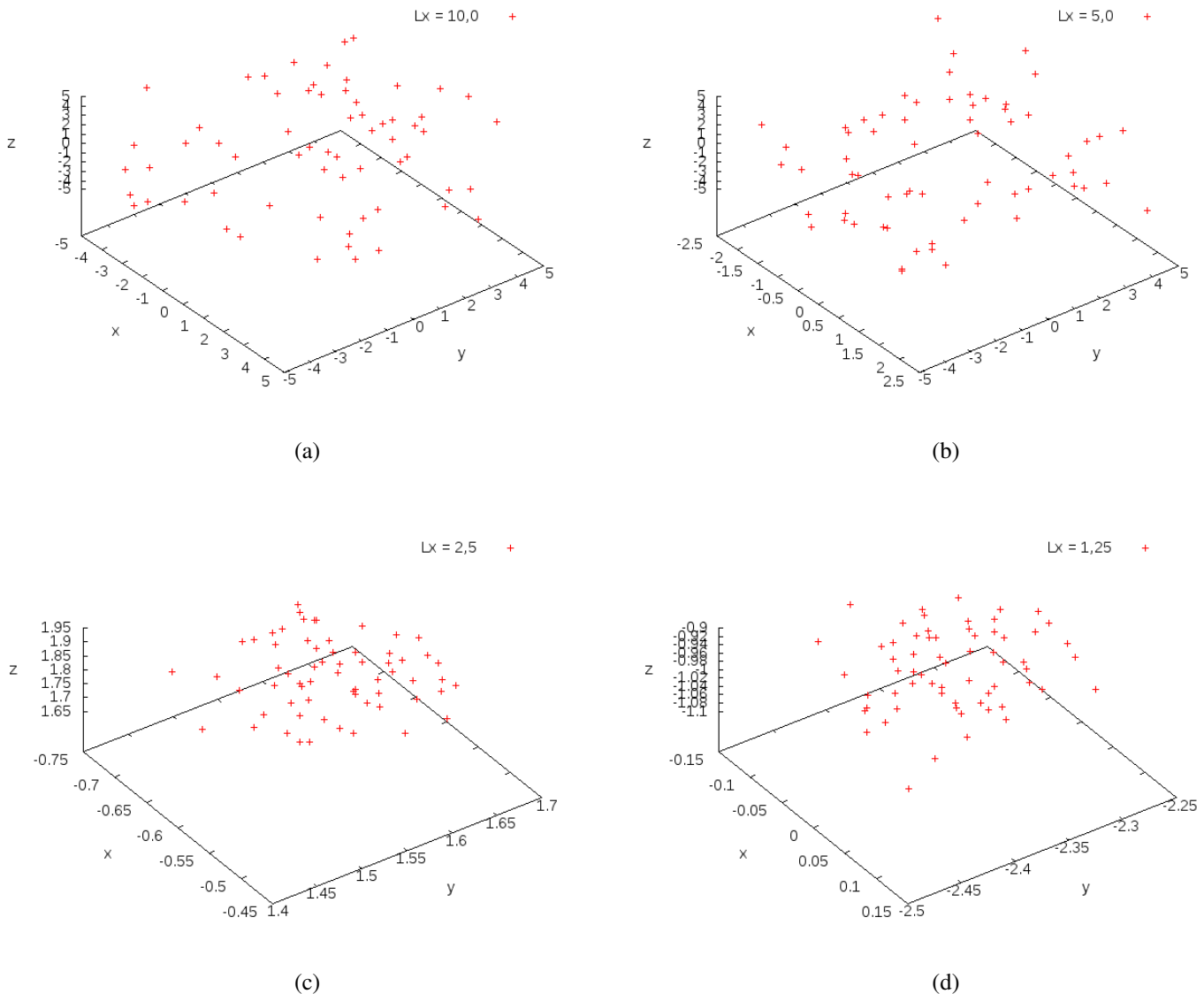


Figura 4.17: Posições das partículas ao final da equilibração para uma caixa com  $L_y = L_z = 10,0$ ,  $N = 64$  partículas, temperatura  $T = 1,0$  e (a)  $L_x = 10,0$ ; (b)  $5,0$ ; (c)  $2,5$ ; (d)  $1,25$ .

Para  $T = 2,0$ , todos os gráficos são idênticos, não existindo o *plateau* característico da transição vítrea. Já para  $T = 1,0$ , as duas caixas mais “finas” apresentam a formação do *plateau*, enquanto ele não aparece para os dois maiores valores de  $L_x$ . Isso significa que, para os valores menores de  $L_x$ , o sistema **já passou pela transição vítrea**. Ou seja, a temperatura de transição é maior para valores menores de  $L_x$ , o que corrobora com o resultado teórico encontrado na Seção 3.3. Na Figura 4.20, a passagem pela transição fica ainda mais clara: as duas curvas com  $L_x$ 's maiores praticamente colapsam; o mesmo ocorre para as duas curvas com  $L_x$ 's menores.

O próximo passo é a ampliação desse resultado, a partir de simulações com maiores quantidades de partículas e para uma fixa maior de temperaturas. O aumento de  $N$  esbarra no problema

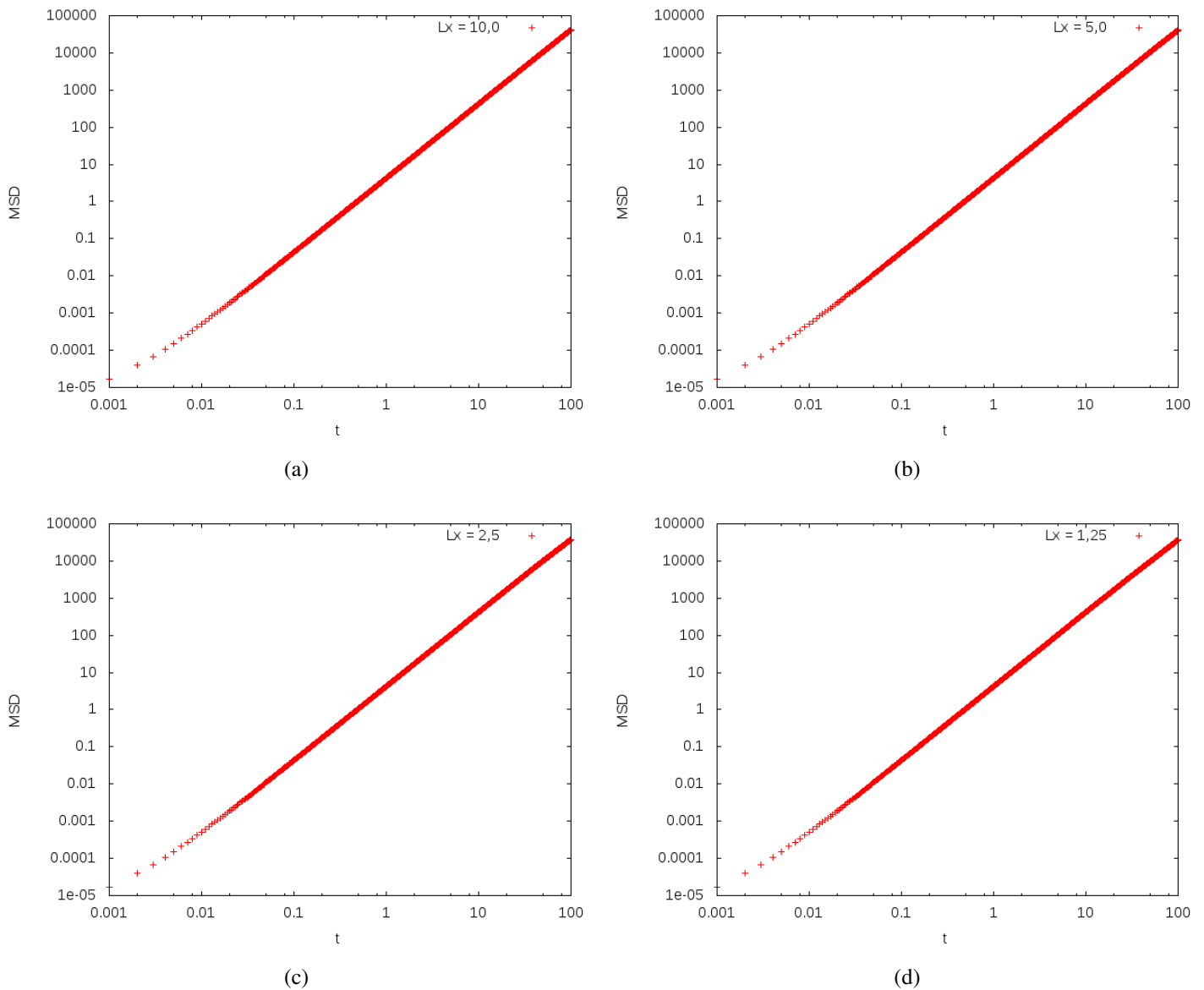


Figura 4.18: Deslocamento quadrático médio para as partículas do tipo A *versus* tempo de simulação para uma caixa com  $L_y = L_z = 10,0$ ,  $N = 64$  partículas, temperatura  $T = 2,0$  e (a)  $L_x = 10,0$ ; (b)  $5,0$ ; (c)  $2,5$ ; (d)  $1,25$ .

apresentado na Subseção 4.4.1, precisando de uma análise mais aprofundada. A cobertura de uma faixa maior de temperaturas é um objetivo mais próximo de ser alcançado, mas que ainda deixamos com perspectiva para trabalhos futuros.

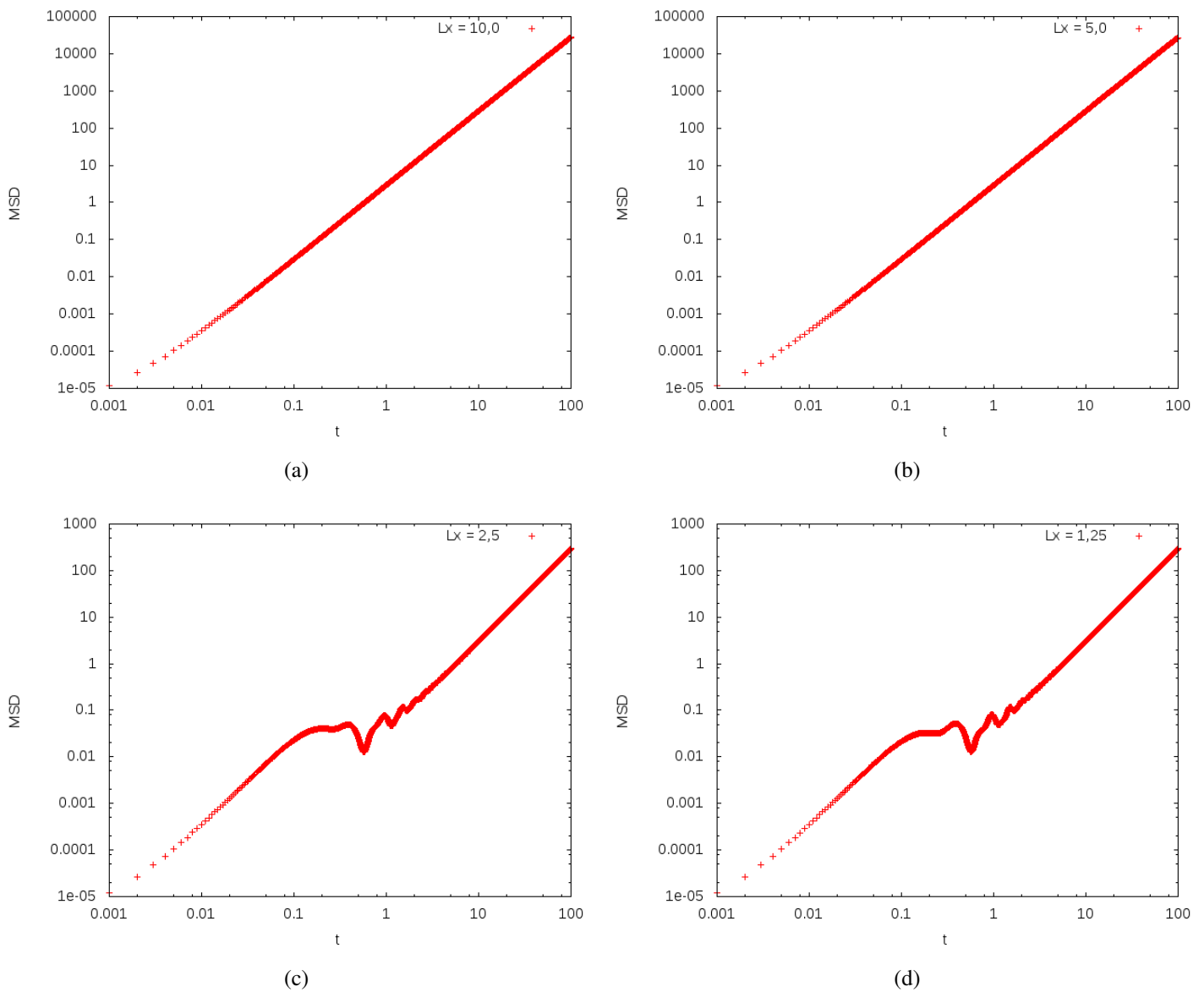


Figura 4.19: Deslocamento quadrático médio para as partículas do tipo A *versus* tempo de simulação para uma caixa com  $L_y = L_z = 10,0$ ,  $N = 64$  partículas, temperatura  $T = 1,0$  e (a)  $L_x = 10,0$ ; (b)  $5,0$ ; (c)  $2,5$ ; (d)  $1,25$ .

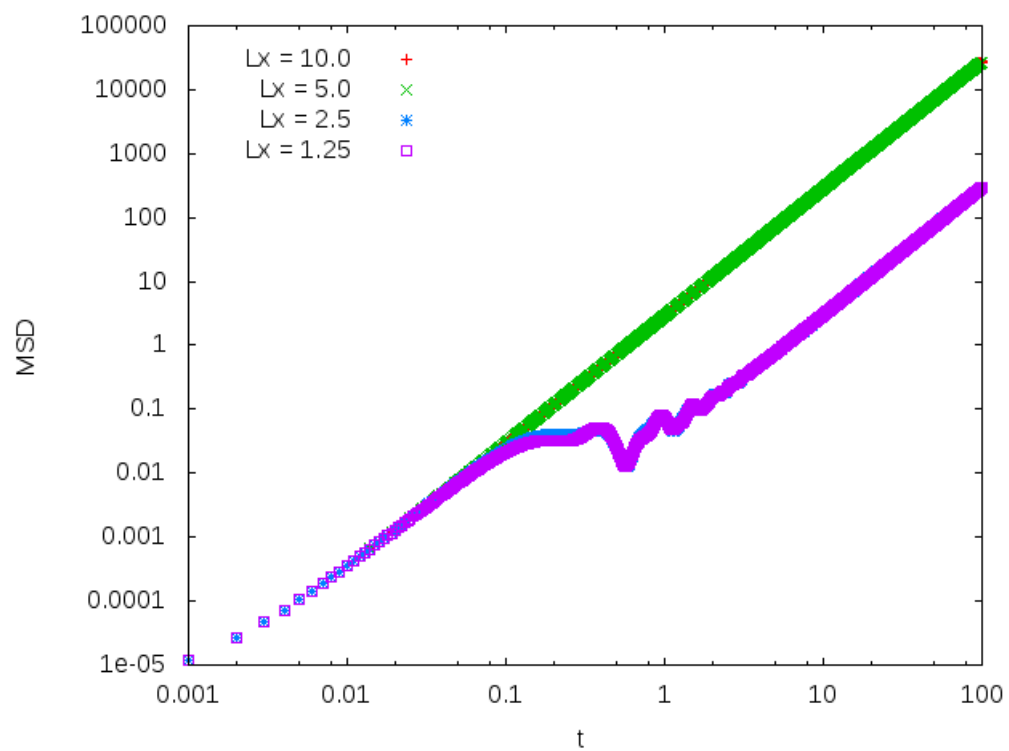


Figura 4.20: Deslocamento quadrático médio para as partículas do tipo A *versus* tempo de simulação para uma caixa com  $L_y = L_z = 10,0$ ,  $N = 64$  partículas, temperatura  $T = 1,0$  e diferentes valores de  $L_x$ : 10,0 (vermelho); 5,0 (verde); 2,5 (azul); 1,25 (roxo).



## 5 *Conclusões e perspectivas*

Nesta tese, apresentamos um estudo dos efeitos de tamanho finito na transição vítrea, por meio de duas abordagens: a primeira, teórica, por técnicas de Teoria Quântica de Campos; a segunda, por meio de uma análise numérica, seguindo o modelo de Kob e Andersen.

Na análise teórica do problema, mostramos que, a partir da Lagrangiana que descreve o sistema e da compactificação de uma de suas dimensões, temos uma primeira linha para esse estudo. A Lagrangiana de interação, seguindo [29], é do tipo  $\phi^3$  e a metodologia seguida na compactificação é apresentada detalhadamente em [49]. O resultado dessa análise mostra que levar o sistema cúbico a um filme altera a temperatura em que a transição vítrea ocorre. Mais especificamente, essa temperatura se eleva cada vez mais para filmes mais estreitos, aparecendo uma divergência no limite  $L \rightarrow 0$ . Esta pode demonstrar que as transições em duas e três dimensões diferem fundamentalmente, podendo ser uma confirmação do que é apresentado em [48].

Como perspectivas dessa análise, ainda podemos fazer perturbações em ordens maiores para melhorar os resultados. Além disso, para que a energia livre associada ao sistema seja limitada, uma possibilidade seria acrescentar um termo  $\phi^4$  à Lagrangiana do sistema. Poderíamos, então, refazer os cálculos e verificar as modificações no resultado final.

Na análise numérica, desenvolvemos códigos para equilibrar o sistema em diferentes temperaturas e, após a equilibração, calcular a evolução temporal do deslocamento quadrático médio (MSD) das partículas. Para um sistema com 64 partículas em uma caixa cúbica, com condições de contorno periódicas, apresentamos evidências bastante claras da transição vítrea. Mostramos, inclusive, gráficos de evolução temporal do MSD em que surge, para algumas temperaturas, o *plateau* característico da relaxação em dois passos e “impressão digital” da transição vítrea. Para sistemas com quantidades maiores de partículas, aparentemente não conseguimos equilibrar efetivamente o sistema.

Fica, assim, como perspectiva aumentar a quantidade de partículas nas simulações, o que tem uma relação direta com um estudo mais aprofundado acerca da equilibração do sistema.

Outro tema que merece aprofundamento é o tratamento da divergência no potencial e na força quando duas partículas estão muito próximas. As referências apresentadas não trazem o tratamento empregado, muito menos discussões sobre o tema.

Por fim, apresentamos um tratamento numérico para comprovar o resultado analítico. Simulamos a compactificação de uma das dimensões da caixa ( $L_x$ ), também para sistemas com 64 partículas. Também verificamos a formação do *plateau* no MSD em algumas simulações. Demonstramos que a temperatura em que ocorre a transição vítrea varia com o comprimento da dimensão compactificada. Mais ainda, mostramos que essa temperatura é maior para comprimentos menores, o que está em conformidade com o resultado analítico.

Como extensão desse resultado, também é necessário aumentar a quantidade de partículas nas simulações. Também ficam para trabalhos futuros a ampliação das faixas de temperaturas e de tamanhos de  $L_x$  analisados.

## *Referências Bibliográficas*

- [1] CAVAGNA, A. Supercooled liquids for pedestrians. *Physics Reports* **476**, 51-124, 2009.
- [2] ZAMPONI, F. Theory of simple glasses. *arXiv: 1212.0309v1*, 2012.
- [3] HANSEN, J.-P.; MCDONALD, I. R. *Theory of simple liquids*. London: Academic Press, 2006.
- [4] RICHERT, R.; ANGELL, C. A. Dynamics of glass-forming liquids. V. On the link between molecular dynamics and configurational entropy. *J. Chem. Phys.* **108**, 9016, 1998.
- [5] ANGELL, C. A. Spectroscopy simulation and scattering, and the medium range order problem in glass. *J. Non-Crystalline Solids* **73**, 1-17, 1985.
- [6] ERNST, R. M.; NAGEL, S. R.; GRETT, G. S. Search for a correlation length in a simulation of the glass transition. *Phys. Rev. B* **43**, 8070-8080, 1991.
- [7] EAVES, J. D.; REICHMAN, D. R. Spatial dimension and the dynamics of supercooled liquids. *PNAS* **106** (36), 15171-15175, 2009.
- [8] KOB, W.; ANDERSEN, H. C. Testing mode-coupling theory for a supercooled binary Lennard-Jones mixture: The van Hove correlation function. *Phys. Rev. E* **51**, 4626, 1995.
- [9] GOLDSTEIN, M. Viscous liquids and the glass transition: A potential energy barrier picture. *J. Chem. Phys.* **51**, 3728, 1969.
- [10] KIRKPATRICK, T. R.; THIRUMALAI, D.; WOLYNES, P. G. Scaling concepts for the dynamics of viscous liquids near an ideal glassy state. *Phys. Rev. A* **40**, 1045, 1989.
- [11] KAUZMANN, W. The nature of the glassy state and the behaviour of liquids at low temperatures. *Chem. Rev.* **43**, 219, 1948.
- [12] ANGELL, C. A. Perspective on the glass transition. *J. Phys. Chem. Solids* **49**, 8, 863-871, 1988.
- [13] HEDGES, L. O. Imagem da capa. *PNAS* **106** (36), 2009.
- [14] BERTHIER, L.; BIROLI, G. Theoretical perspectives on the glass transition and amorphous materials. *Rev. Modern Phys.* **83**, 587, 2011.
- [15] HERTZ, J. Spin glass physics. <http://www.nbi.dk/hertz/nssg.html> - *Lecture notes on Spin Glass Physics*, 1998.
- [16] CASTELLANI, T.; CAVAGNA, A. Spin-glass theory for pedestrians. *J. Stat. Mech* **p05012**, 2005.

- [17] MÉZARD, M.; PARISI, G. A first-principle computation of the thermodynamics of glasses. *J. Chem. Phys.*, **111**, 1076, 1999.
- [18] MÉZARD, M. How to compute the thermodynamics of a glass using a cloned liquid. *Physica A*, **265**, 352, 1999.
- [19] KIRKPATRICK, T. R.; THIRUMALAI, D. Comparison between dynamical theories and metastable states in regular and glassy mean-field spin models with underlying first-order-like phase transitions. *Phys. Rev. A*, **37**, 4439, 1988.
- [20] ULLRICH, C. A.; YANG, Z. A brief compendium of time-dependent density-functional theory. *arXiv:1305.1388*, 2013.
- [21] SINGH, Y.; STOESSEL, J. P.; WOLYNES, P. G. Hard-sphere glass and the density-functional theory of aperiodic crystals. *Phys. Rev. Lett*, **54**, 1059, 1985.
- [22] GOTZE, W.; SJOGREN, L. Hard-sphere glass and the density-functional theory of aperiodic crystals. *Rep. Prog. Phys.*, **58**, 241, 1992.
- [23] ANDREANOV, A.; BIROLI, G.; BOUCHAUD, J. P. Mode coupling as a Landau theory of the glass transition. *Europhys. Lett.*, **88**, 16001, 2009.
- [24] MÉZARD, M.; PARISI, G. A tentative replica study of the glass transition. *J. Phys. A: Math. Gen*, **29**, 6515, 1996.
- [25] KIRKPATRICK, T. R.; WOLYNES, P. G. Connections between some kinetic and equilibrium theories of the glass transition. *Phys. Rev. A*, **35**, 3072, 1987.
- [26] GITTERMAN, M.; HALPERN, V. *Phase Transitions: A Brief Account with Modern Applications*. Singapura: World Scientific Publishing, 2004.
- [27] LUBCHENKO, V.; WOLYNES, P. G. Theory of structural glasses and supercooled liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **58**, 235, 2007.
- [28] FRANZ, S.; PARISI, G. On non-linear susceptibility in supercooled liquids. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **12**, 6335, 2000.
- [29] FRANZ, S. et al. Field theory of fluctuations in glasses. *Eur. Phys. J. E*, **34**, 102, 2011.
- [30] FRANZ, S. et al. Quantitative field theory of the glass transition. *PNAS*, **109**, 18725, 2012.
- [31] DAS, S. P. *Statistical physics of liquids at freezing and beyond*. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.
- [32] ADAM, G.; GIBBS, J. H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *J. Chem. Phys.*, **43**, 139, 1965.
- [33] MONTANARI, A.; SEMERJIAN, G. Rigorous inequalities between length and time scales in glassy systems. *arXiv:0603018v2*, 2008.
- [34] BOUCHAUD, J.-P.; BIROLI, G. On the Adam-Gibbs-Kirkpatrick-Thirumalai-Wolynes scenario for the viscosity increase in glasses. *J. Chem. Phys.*, **121**, 7347, 2004.

- [35] RAINONE, C. *Following the evolution of metastable glassy states under external perturbations: compression and shear-strain*. Tese (Tese de Doutorado) — Sapienza University of Rome - École Normale Supérieure, Paris, Roma, 2015.
- [36] KIVELSON, D. et al. *Physica A* **219**, 27, 1995.
- [37] CHANDLER, D.; GARRAHAN, J. P. Dynamics on the way to forming glass: Bubbles in space-time. *Annual Review of Physical Chemistry* **61**, 2010.
- [38] HENTSCHEL, H. et al. *Phys. Rev. E* **75** 050404, 2007.
- [39] ILYIN, V. et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 135702, 2007.
- [40] MOORE, M.; YEO, J. *Phys. Rev. Lett.* **96** 095701, 2006.
- [41] TARZIA, M.; MOORE, M. *Phys. Rev. E* **75** 031502, 2007.
- [42] CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. Nova Iorque: John Wiley and Sons, 1985.
- [43] AMIT, D. J. *Field Theory, the Renormalization Group, and Critical Phenomena*. Singapura: World Scientific, 1984.
- [44] STANLEY, H. E. *Introduction to phase transitions and critical phenomena*. Londres: Oxford University Press, 1971.
- [45] CROSS, M. Landau theory of second order phase transitions. <http://www.pma.caltech.edu/mcc/Ph127/b/Lecture6> - *Lecture notes on Statistical Physics*, 2006.
- [46] RYDER, L. H. *Quantum Field Theory*. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.
- [47] KARMAKAR, S.; PROCACCIA, I. Finite-size scaling for the glass transition: The role of a static length scale. *Phys. Rev. E* **86**, 061502, 2012.
- [48] FLENNER, E.; SZAMEL, G. Fundamental differences between glassy dynamics in two and three dimensions. *Nature Communications* **6**, 7392, 2015.
- [49] KHANNA, F. C. et al. Quantum field theory on toroidal topology: Algebraic structure and applications. *Physics Reports*, **539**, 2014.
- [50] RAMOND, P. *Field Theory: A Modern Primer*. [S.l.]: Westview Press, 1981.
- [51] KIRSTEN, K. Generalized multidimensional epstein zeta functions. *J. Math. Phys.* **35**, 459, 1994.
- [52] ELIZALDE, E. Explicit zeta functions for bosonic and fermionic fields on a non-commutative toroidal spacetime. *J. Phys. A: Math. Gen.* **34** 3025, 2001.
- [53] ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. Nova Iorque: Dover Publications, Inc., 2013.
- [54] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Oxford University Press, 1987.

- [55] KRAUTH, W. *Statistical Mechanics: Algorithms and Computations*. Nova Iorque: Oxford University Press, 2010.
- [56] LANDAU, D. P.; BINDER, K. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- [57] METROPOLIS, N.; ULAM, S. The monte carlo method. *Journal of the American Statistical Association*, **44**, 247, 1949.
- [58] METROPOLIS, N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*, **21**, 6, 1953.
- [59] HANSEN, J. P.; MCDONALD, I. R. *Theory of simple liquids*. San Diego: Academic Press, 1986.
- [60] PRESS, W. H. et al. *Numerical recipes in C: the art of scientific computing*. Nova Iorque: Cambridge University Press, 1992.
- [61] FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Orlando: Academic Press, 1996.
- [62] RAPAPORT, D. C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Nova Iorque: Cambridge University Press, 2004.
- [63] FILHO, L. H. M. *Caos em Sistemas Hamiltonianos: Métodos Numéricos para o Cálculo dos Expoentes de Lyapunov*. Tese (Tese de Doutorado) — Universidade de Brasília, Brasília, 2016.
- [64] SANDERS, J.; KANDROT, E. *CUDA by Example: An Introduction to General-Purpose GPU Programming*. Boston: Addison-Wesley, 2011.
- [65] CORPORATION, N. *NVIDIA CUDA C programming guide. PG-02829-001 v6.5*. [S.l.: s.n.], 2014.
- [66] DEBENEDETTI, P. G.; STILLINGER, F. H. *Nature* **410**, 2001.

## ***APÊNDICE A – Códigos***

Apresentamos os códigos utilizados nas etapas de simulação.

### **A.1 Equilibração pelo Algoritmo de Metropolis**

Programa principal

```
#include<stdio.h>
#include<stdlib.h>
#include<math.h>

#include"condinipos.c"
#include"Pot2.c"
#include"ran2.c"
#include"PotMod2.c"
#include"condcont.c"

int main()
{

long N, n1, seed, i, j, t = 0, tmax;
double U, dU, T, qix, qiy, qiz, Lx, Ly, Lz, delta, eta, ex;
FILE *ini, *pos, *eng;
char nompos[50], nomeng[50];

// Leitura dos parametros iniciais
ini = fopen("Cini.in","r");
```

```

fscanf(ini, "%lf", &T);
fscanf(ini, "%lf", &Lx);
fscanf(ini, "%lf", &Ly);
fscanf(ini, "%lf", &Lz);
fscanf(ini, "%lf", &delta);
fscanf(ini, "%li", &tmax);
fscanf(ini, "%li", &N);
fscanf(ini, "%li", &seed);

fclose(ini);

n1 = 0.8*N;

// Alocação de memoria das posicoes
double *q = (double*)malloc(3*N*sizeof(double));

// Condições iniciais
CondIniciPos(N,Lx,Ly,Lz,q);

// Calculo da energia inicial
U = Pot(N,n1,q,Lx,Ly,Lz);

sprintf(nomeng, "./dat/EnergiaN%liT%gdelta%g.dat", N, T, delta);
eng = fopen(nomeng, "w");

// Evolucao do sistema
while(t < tmax)
{
i = N*(ran2(&seed));
qix = q[3*i] + ((double)ran2(&seed))*delta;
qiy = q[3*i+1] + ((double)ran2(&seed))*delta;
qiz = q[3*i+2] + ((double)ran2(&seed))*delta;

// Calculo da variacao da energia
dU = PotMod(N,n1,i,qix,qiy,qiz,q,Lx,Ly,Lz);

```



```
if(dU < 0.0)
{
q[3*i] = qix;
q[3*i+1] = qiy;
q[3*i+2] = qiz;

// Condicoes de contorno periodicas
contorno(i,q,Lx,Ly,Lz);
U += dU;
}
else
{
eta = (double)ran2(&seed);
ex = exp(-dU/T);
if(eta < ex)
{
q[3*i] = qix;
q[3*i+1] = qiy;
q[3*i+2] = qiz;

// Condicoes de contorno periodicas
contorno(i,q,Lx,Ly,Lz);
U += dU;
}
}

// Impressao da energia
fprintf(eng, "%li %lf\n", t, U/N);
t++;
}

fclose(eng);

// Impressao das posicoes finais
```

```

sprintf(nompos, "./dat/PosicoesN%liT%gdelta%g.dat", N, T, delta);
pos = fopen(nompos, "w");

for(j = 0; j < N; j++)
{
fprintf(pos, "%lf %lf %lf\n", q[3*j], q[3*j+1], q[3*j+2]);
}

fclose(pos);

return 0;
}

```

Função que estabelece as condições iniciais (“condinipos.c”)

```

#include<math.h>

void CondIniciPos(long N, double Lx, double Ly, double Lz, double *q)
{
int i, j, k, n, npart;
double lx, ly, lz;

n = (int) cbrt((double)N);
lx = Lx/(double)n;
ly = Ly/(double)n;
lz = Lz/(double)n;
npart = 0;

for(i = 0; i < n; i++)
{
for(j = 0; j < n; j++)
{
for(k = 0; k < n; k++)
{
q[3*npart] = -Lx/2.0 + (((double) i) + 0.5)*lx;

```

```

q[3*npart+1] = -Ly/2.0 + (((double) j) + 0.5)*ly;
q[3*npart+2] = -Lz/2.0 + (((double) k) + 0.5)*lz;

npart++;
}
}
}

return;
}

```

Função que calcula a energia potencial inicial (“Pot2.c”)

```

#include<math.h>

#include"precision.inc" // Arquivo onde estao os parametros SAA, SAB, SBB,
rcaa, rcab, rcbb, epsaa, epsab, epsbb.

double Pot(long N, long n1, double *q, double Lx, double Ly, double Lz)
{
long i, j;
double dx, dy, dz, dis, rs, rs3, U = 0.0;

for(i = 0; i < n1; i++) // Particulas i do tipo A
{
for(j = 0; j < n1; j++) // Particulas j do tipo A => Interacao AA
{
if(i < j)
{
dx = fabs(q[3*j] - q[3*i]);
dy = fabs(q[3*j+1] - q[3*i+1]);
dz = fabs(q[3*j+2] - q[3*i+2]);
// Para que as condicoes de contorno facam sentido
if(dx > Lx/2.0) dx = Lx - dx;
if(dy > Ly/2.0) dy = Ly - dy;

```

```

if(dz > Lz/2.0) dz = Lz - dz;

dis = dx*dx + dy*dy + dz*dz; // dis = |ri - rj|^2
if(dis < rcaa) // Corte na distancia maxima ( = 2.5*SAA)
{
dis = sqrt(dis) + SAA;
dis = dis*dis;
rs = SAA*SAA/dis; // rs = (SAA^2)/dis
rs3 = rs*rs*rs; // rs3 = (SAA^6)/(dis)^3
U += epsaa*rs3*(rs3 - 1.0);
}
}
}

for(j = n1; j < N; j++) // Particulas j do tipo B => Interacao AB
{
dx = fabs(q[3*j] - q[3*i]);
dy = fabs(q[3*j+1] - q[3*i+1]);
dz = fabs(q[3*j+2] - q[3*i+2]);
// Para que as condicoes de contorno facam sentido
if(dx > Lx/2.0) dx = Lx - dx;
if(dy > Ly/2.0) dy = Ly - dy;
if(dz > Lz/2.0) dz = Lz - dz;

dis = dx*dx + dy*dy + dz*dz; // dis = |ri - rj|^2
if(dis < rcab) // Corte na distancia maxima ( = 2.5*SAB)
{
dis = sqrt(dis) + SAB;
dis = dis*dis;
rs = SAB*SAB/dis; // rs = (SAB^2)/dis
rs3 = rs*rs*rs; // rs3 = (SAB^6)/(dis)^3
U += epsab*rs3*(rs3 - 1.0);
}
}
}

```

```

for(i = n1; i < N; i++) // Particulas i do tipo B
{
for(j = n1; j < N; j++) // Particulas j do tipo B => Interacao BB
{
if(i < j)
{
dx = fabs(q[3*j] - q[3*i]);
dy = fabs(q[3*j+1] - q[3*i+1]);
dz = fabs(q[3*j+2] - q[3*i+2]);
// Para que as condicoes de contorno facam sentido
if(dx > Lx/2.0) dx = Lx - dx;
if(dy > Ly/2.0) dy = Ly - dy;
if(dz > Lz/2.0) dz = Lz - dz;

dis = dx*dx + dy*dy + dz*dz; // dis = |ri - rj|^2
if(dis < rcbb) // Corte na distancia maxima ( = 2.5*SBB)
{
dis = sqrt(dis) + SBB;
dis = dis*dis;
rs = SBB*SBB/dis; // rs = (SBB^2)/dis
rs3 = rs*rs*rs; // rs3 = (SBB^6)/(dis)^3
U += epsbb*rs3*(rs3 - 1.0);
}
}
}
}

U *= 4.0; // Todos os tipos de interacao sao multiplicados por um fator 4.

return U;
}

```

Função que calcula a variação da energia potencial após um movimento (“PotMod2.c”)

```
#include<math.h>

#include"precision.inc"

double PotMod(long N, long n1, long i, double qix, double qiy, double qiz,
double *q, double Lx, double Ly, double Lz)
{
long j;
double dx, dy, dz, dis, rs, rs3, Un = 0.0, Um = 0.0, dU;

if(i < n1) // Particula i do tipo A
{
for(j = 0; j < n1; j++) // Interacao AA
{
if(i != j)
{
// Energia depois do movimento
dx = fabs(q[3*j] - qix);
dy = fabs(q[3*j+1] - qiy);
dz = fabs(q[3*j+2] - qiz);

if(dx > Lx/2.0) dx = Lx - dx;
if(dy > Ly/2.0) dy = Ly - dy;
if(dz > Lz/2.0) dz = Lz - dz;

dis = dx*dx + dy*dy + dz*dz; // dis = |ri - rj|^2
if(dis < rcaa) // Corte na distancia maxima ( = 2.5*SAA)
{
dis = sqrt(dis) + SAA;
dis = dis*dis;
rs = SAA*SAA/dis; // rs = (SAA^2)/dis
rs3 = rs*rs*rs; // rs3 = (SAA^6)/(dis)^3
Un += epsaa*rs3*(rs3 - 1.0);
}
}
}
}
```

```

// Energia antes do movimento
dx = fabs(q[3*j] - q[3*i]);
dy = fabs(q[3*j+1] - q[3*i+1]);
dz = fabs(q[3*j+2] - q[3*i+2]);

if(dx > Lx/2.0) dx = Lx - dx;
if(dy > Ly/2.0) dy = Ly - dy;
if(dz > Lz/2.0) dz = Lz - dz;

dis = dx*dx + dy*dy + dz*dz; // dis = |ri - rj|^2
if(dis < rcaa) // Corte na distancia maxima ( = 2.5*SAA)
{
dis = sqrt(dis) + SAA;
dis = dis*dis;
rs = SAA*SAA/dis; // rs = (SAA^2)/dis
rs3 = rs*rs*rs; // rs3 = (SAA^6)/(dis)^3
Um += epsaa*rs3*(rs3 - 1.0);
}
}
}
for(j = n1; j < N; j++) // Interacao AB
{
// Energia depois do movimento
dx = fabs(q[3*j] - qix);
dy = fabs(q[3*j+1] - qiy);
dz = fabs(q[3*j+2] - qiz);
// Para que as condicoes de contorno facam sentido
if(dx > Lx/2.0) dx = Lx - dx;
if(dy > Ly/2.0) dy = Ly - dy;
if(dz > Lz/2.0) dz = Lz - dz;

dis = dx*dx + dy*dy + dz*dz; // dis = |ri - rj|^2
if(dis < rcab) // Corte na distancia maxima ( = 2.5*SAB)
{
dis = sqrt(dis) + SAB;
}
}
}

```

```

dis = dis*dis;
rs = SAB*SAB/dis; // rs = (SAB^2)/dis
rs3 = rs*rs*rs; // rs3 = (SAB^6)/(dis)^3
Un += epsab*rs3*(rs3 - 1.0);
}
// Energia antes do movimento
dx = fabs(q[3*j] - q[3*i]);
dy = fabs(q[3*j+1] - q[3*i+1]);
dz = fabs(q[3*j+2] - q[3*i+2]);
// Para que as condicoes de contorno facam sentido
if(dx > Lx/2.0) dx = Lx - dx;
if(dy > Ly/2.0) dy = Ly - dy;
if(dz > Lz/2.0) dz = Lz - dz;

dis = dx*dx + dy*dy + dz*dz; // dis = |ri - rj|^2
if(dis < rcab) // Corte na distancia maxima ( = 2.5*SAB)
{
dis = sqrt(dis) + SAB;
dis = dis*dis;
rs = SAB*SAB/dis; // rs = (SAB^2)/dis
rs3 = rs*rs*rs; // rs3 = (SAB^6)/(dis)^3
Um += epsab*rs3*(rs3 - 1.0);
}
}
}
else // Particula i do tipo B
{
for(j = 0; j < n1; j++) // Interacao AB
{
// Energia depois do movimento
dx = fabs(q[3*j] - qix);
dy = fabs(q[3*j+1] - qiy);
dz = fabs(q[3*j+2] - qiz);
// Para que as condicoes de contorno facam sentido
if(dx > Lx/2.0) dx = Lx - dx;

```



```

if(dy > Ly/2.0) dy = Ly - dy;
if(dz > Lz/2.0) dz = Lz - dz;

dis = dx*dx + dy*dy + dz*dz; // dis = |ri - rj|^2
if(dis < rcab) // Corte na distancia maxima ( = 2.5*SAB)
{
dis = sqrt(dis) + SAB;
dis = dis*dis;
rs = SAB*SAB/dis; // rs = (SAB^2)/dis
rs3 = rs*rs*rs; // rs3 = (SAB^6)/(dis)^3
Un += epsab*rs3*(rs3 - 1.0);
}
// Energia antes do movimento
dx = fabs(q[3*j] - q[3*i]);
dy = fabs(q[3*j+1] - q[3*i+1]);
dz = fabs(q[3*j+2] - q[3*i+2]);
// Para que as condicoes de contorno facam sentido
if(dx > Lx/2.0) dx = Lx - dx;
if(dy > Ly/2.0) dy = Ly - dy;
if(dz > Lz/2.0) dz = Lz - dz;

dis = dx*dx + dy*dy + dz*dz; // dis = |ri - rj|^2
if(dis < rcab) // Corte na distancia maxima ( = 2.5*SAB)
{
dis = sqrt(dis) + SAB;
dis = dis*dis;
rs = SAB*SAB/dis; // rs = (SAB^2)/dis
rs3 = rs*rs*rs; // rs3 = (SAB^6)/(dis)^3
Un += epsab*rs3*(rs3 - 1.0);
}
}
for(j = n1; j < N; j++) // Interacao BB
{
if(i != j)
{

```

```

// Energia depois do movimento
dx = fabs(q[3*j] - qix);
dy = fabs(q[3*j+1] - qiy);
dz = fabs(q[3*j+2] - qiz);
// Para que as condicoes de contorno facam sentido
if(dx > Lx/2.0) dx = Lx - dx;
if(dy > Ly/2.0) dy = Ly - dy;
if(dz > Lz/2.0) dz = Lz - dz;

dis = dx*dx + dy*dy + dz*dz; // dis = |ri - rj|^2
if(dis < rcbb) // Corte na distancia maxima ( = 2.5*SBB)
{
dis = sqrt(dis) + SBB;
dis = dis*dis;
rs = SBB*SBB/dis; // rs = (SBB^2)/dis
rs3 = rs*rs*rs; // rs3 = (SBB^6)/(dis)^3
Un += epsbb*rs3*(rs3 - 1.0);
}
// Energia antes do movimento
dx = fabs(q[3*j] - q[3*i]);
dy = fabs(q[3*j+1] - q[3*i+1]);
dz = fabs(q[3*j+2] - q[3*i+2]);
// Para que as condicoes de contorno facam sentido
if(dx > Lx/2.0) dx = Lx - dx;
if(dy > Ly/2.0) dy = Ly - dy;
if(dz > Lz/2.0) dz = Lz - dz;

dis = dx*dx + dy*dy + dz*dz; // dis = |ri - rj|^2
if(dis < rcbb) // Corte na distancia maxima ( = 2.5*SBB)
{
dis = sqrt(dis) + SBB;
dis = dis*dis;
rs = SBB*SBB/dis; // rs = (SBB^2)/dis
rs3 = rs*rs*rs; // rs3 = (SBB^6)/(dis)^3
Um += epsbb*rs3*(rs3 - 1.0);
}

```

```

}
}
}
}

```

```
dU = 4.0*(Un - Um);
```

```
return dU;
```

```
}

```

Função que impõe as condições de contorno (“condcont.c”).

```
void contorno(long i,double *q, double Lx, double Ly, double Lz)
```

```
{
```

```
while(q[3*i] > Lx/2.0)
```

```
{
```

```
q[3*i] -= Lx;
```

```
}
```

```
while(q[3*i+1] > Ly/2.0)
```

```
{
```

```
q[3*i+1] -= Ly;
```

```
}
```

```
while(q[3*i+2] > Lz/2.0)
```

```
{
```

```
q[3*i+2] -= Lz;
```

```
}
```

```
while(q[3*i] < -Lx/2.0)
```

```
{
```

```
q[3*i] += Lx;
```

```
}
```

```
while(q[3*i+1] < -Ly/2.0)
```

```
{
```

```
q[3*i+1] += Ly;
```

```
}
```

```
while(q[3*i+2] < -Lz/2.0)
```

```

{
q[3*i+2] += Lz;
}

return;
}

```

## A.2 Evolução temporal sequencial

Programa principal

```

#include<stdio.h>
#include<stdlib.h>

#include"condinivel.c"
#include"Pot2.c"
#include"Kin.c"
#include"is2.c"
#include"MSD.c"

int main()
{
long N, n1, i, count = 0;
double T, Lx, Ly, Lz, delta;
double m1, m2, K, U, E0, T0, t, dt, tmax, msd, E, erro;
char nomposi[50], nomeng[50], nomdesl[50];
FILE *ini, *posini, *eng, *desl;

// Leitura dos parametros iniciais
ini = fopen("Cini.in","r");

fscanf(ini, "%lf", &T);
fscanf(ini, "%lf", &Lx);
fscanf(ini, "%lf", &Ly);

```

```

fscanf(ini, "%lf", &Lz);
fscanf(ini, "%lf", &delta);
fscanf(ini, "%lf", &m1);
fscanf(ini, "%lf", &m2);
fscanf(ini, "%lf", &t);
fscanf(ini, "%lf", &dt);
fscanf(ini, "%lf", &tmax);
fscanf(ini, "%li", &N);

fclose(ini);

n1 = 0.8*N;

// Alocação de memória das posições, momentos e forças
double *q = (double*)malloc(3*N*sizeof(double));
double *q0 = (double*)malloc(3*N*sizeof(double));
double *qr = (double*)malloc(3*N*sizeof(double));
double *p = (double*)malloc(3*N*sizeof(double));
double *f = (double*)malloc(3*N*sizeof(double));

// Leitura das condições iniciais de posição e estabelecimento das de velocidade
sprintf(nomposi, "./dat/PosicoesN%liT%gdelta%gLx%g.dat", N, T, delta, Lx);
posini = fopen(nomposi, "r");

for(i = 0; i < N; i++)
{
fscanf(posini, "%lf %lf %lf", &q0[3*i], &q0[3*i+1], &q0[3*i+2]);
q[3*i] = q0[3*i];
q[3*i+1] = q0[3*i+1];
q[3*i+2] = q0[3*i+2];
qr[3*i] = q0[3*i];
qr[3*i+1] = q0[3*i+1];
qr[3*i+2] = q0[3*i+2];
}

```

```

fclose(posini);

CondIniciVel(N,n1,T,p,m1,m2);

// Energias iniciais
K = Kin(N,n1,p,m1,m2);
K = K/((double)N);
U = Pot(N,n1,q,Lx,Ly,Lz);
U = U/((double)N);
E0 = K + U;
T0 = 2.0*K/3.0;

// Impressao de alguns dados iniciais na tela
printf("\nEnergias por partícula: \n");
printf("K = %lf, U = %lf, E0 = %lf, T0 = %lf\n", K, U, E0, T0);

sprintf(nomeng, "./dat/EnergiaN%liTi%gLx%g.dat", N, T, Lx);
eng = fopen(nomeng, "w");

sprintf(nomdesl, "./dat/MSDN%liTi%gLx%g.dat", N, T, Lx);
desl = fopen(nomdesl, "w");

// Evolucao do sistema
while(t < tmax)
{
is2(N,n1,q,qr,p,f,dt,m1,m2,Lx,Ly,Lz);

msd = DQM(n1,q0,qr);
K = Kin(N,n1,p,m1,m2);
K = K/((double)N);
U = Pot(N,n1,q,Lx,Ly,Lz);
U = U/((double)N);
E = K + U;
erro = fabs((E - E0)/E0);

```

```

T0 = 2.0*K/3.0;

fprintf(desl, "%lf %lf\n", t, msd);
fprintf(eng, "%lf %lf %lf %lf\n", t, U, T0, erro);

t += dt;
count++;

if(count%1000 == 0)
{
printf("t = %lf\n", t);
}
}

fclose(eng);
fclose(desl);

return 0;
}

```

Função que estabelece as condições iniciais de velocidade (“condinivel.c”)

```

#include<math.h>

#include"ran2.c"

void CondIniciVel(long N, long n1, double T0, double *p, double m1, double m2)
{
long i;
long seed1, seed2, seed3, seed4, seed5;
double a1, a2, b1, b2, aprov, fm, vm, v, r, rl, aux, theta, phi;

seed1 = -674;
seed2 = -498;
seed3 = -17;

```

```
seed4 = -38;
seed5 = -26;

aprov = sqrt(m1/(2.0*M_PI*T0));
a1 = 4.0*M_PI*aprov*aprov*aprov;
b1 = m1/(2.0*T0);

for(i = 0; i < n1; i++) // Particulas do tipo A
{
  fm = 0.0;
  v = 2.0;

  while(v > fm)
  {
    vm = 13.0*(double)ran2(&seed1);
    fm = a1*vm*vm*exp(-b1*vm*vm);
    v = (double)ran2(&seed2);
  }

  aux = 0.0;
  r1 = 2.0;

  while(r1 > aux)
  {
    r = M_PI*(double)ran2(&seed3);
    aux = fabs(cos(r));
    r1 = (double)ran2(&seed4);
  }

  theta = r;
  phi = 2.0*M_PI*(double)ran2(&seed5);

  p[3*i] = m1*vm*sin(theta)*cos(phi);
  p[3*i+1] = m1*vm*sin(theta)*sin(phi);
  p[3*i+2] = m1*vm*cos(theta);
}
```



```
}

aprov = sqrt(m2/(2.0*M_PI*T0));
a2 = 4.0*M_PI*aprov*aprov*aprov;
b2 = m2/(2.0*T0);

for(i = n1; i < N; i++) // Particulas do tipo B
{
fm = 0.0;
v = 2.0;

while(v > fm)
{
vm = 13.0*(double)ran2(&seed1);
fm = a2*vm*vm*exp(-b2*vm*vm);
v = (double)ran2(&seed2);
}

aux = 0.0;
r1 = 2.0;

while(r1 > aux)
{
r = M_PI*(double)ran2(&seed3);
aux = fabs(cos(r));
r1 = (double)ran2(&seed4);
}

theta = r;
phi = 2.0*M_PI*(double)ran2(&seed5);

p[3*i] = m2*vm*sin(theta)*cos(phi);
p[3*i+1] = m2*vm*sin(theta)*sin(phi);
p[3*i+2] = m2*vm*cos(theta);
}
```

```
return;
}
```

Função que calcula a energia cinética do sistema (“Kin.c”)

```
double Kin(long N, long n1, double *p, double m1, double m2)
{
long i;
double K = 0.0, K1 = 0.0, K2 = 0.0;

for(i = 0; i < n1; i++)
{
K1 += p[3*i]*p[3*i] + p[3*i+1]*p[3*i+1] + p[3*i+2]*p[3*i+2];
}

for(i = n1; i < N; i++)
{
K2 += p[3*i]*p[3*i] + p[3*i+1]*p[3*i+1] + p[3*i+2]*p[3*i+2];
}

K = K1/(2.0*m1) + K2/(2.0*m2);

return K;
}
```

Função que calcula a energia potencial do sistema (“Pot2.c”)

```
#include<math.h>

#include"precision.inc" // Arquivo onde estao os parametros

double Pot(long N, long n1, double *q, double Lx, double Ly, double Lz)
{
```

```

long i, j;
double dx, dy, dz, dis, rs, rs3, U = 0.0;

for(i = 0; i < n1; i++) // Particulas i do tipo A
{
for(j = 0; j < n1; j++) // Particulas j do tipo A => Interacao AA
{
if(i < j)
{
dx = fabs(q[3*j] - q[3*i]);
dy = fabs(q[3*j+1] - q[3*i+1]);
dz = fabs(q[3*j+2] - q[3*i+2]);
// Para que as condicoes de contorno facam sentido
if(dx > Lx/2.0) dx = Lx - dx;
if(dy > Ly/2.0) dy = Ly - dy;
if(dz > Lz/2.0) dz = Lz - dz;

dis = dx*dx + dy*dy + dz*dz; // dis = |ri - rj|^2
if(dis < rcaa) // Corte na distancia maxima ( = 2.5*SAA)
{
dis = sqrt(dis) + SAA;
dis = dis*dis;
rs = SAA*SAA/dis; // rs = (SAA^2)/dis
rs3 = rs*rs*rs; // rs3 = (SAA^6)/(dis)^3
U += epsaa*rs3*(rs3 - 1.0);
}
}
}

for(j = n1; j < N; j++) // Particulas j do tipo B => Interacao AB
{
dx = fabs(q[3*j] - q[3*i]);
dy = fabs(q[3*j+1] - q[3*i+1]);
dz = fabs(q[3*j+2] - q[3*i+2]);
// Para que as condicoes de contorno facam sentido

```

```

if(dx > Lx/2.0) dx = Lx - dx;
if(dy > Ly/2.0) dy = Ly - dy;
if(dz > Lz/2.0) dz = Lz - dz;

dis = dx*dx + dy*dy + dz*dz; // dis = |ri - rj|^2
if(dis < rcab) // Corte na distancia maxima (= 2.5*SAB)
{
dis = sqrt(dis) + SAB;
dis = dis*dis;
rs = SAB*SAB/dis; // rs = (SAB^2)/dis
rs3 = rs*rs*rs; // rs3 = (SAB^6)/(dis)^3
U += epsab*rs3*(rs3 - 1.0);
}
}
}

for(i = n1; i < N; i++) // Particulas i do tipo B
{
for(j = n1; j < N; j++) // Particulas j do tipo B => Interacao BB
{
if(i < j)
{
dx = fabs(q[3*j] - q[3*i]);
dy = fabs(q[3*j+1] - q[3*i+1]);
dz = fabs(q[3*j+2] - q[3*i+2]);
// Para que as condicoes de contorno facam sentido
if(dx > Lx/2.0) dx = Lx - dx;
if(dy > Ly/2.0) dy = Ly - dy;
if(dz > Lz/2.0) dz = Lz - dz;

dis = dx*dx + dy*dy + dz*dz; // dis = |ri - rj|^2
if(dis < rcbb) // Corte na distancia maxima (= 2.5*SBB)
{
dis = sqrt(dis) + SBB;
dis = dis*dis;

```

```

rs = SBB*SBB/dis; // rs = (SBB^2)/dis
rs3 = rs*rs*rs; // rs3 = (SBB^6)/(dis)^3
U += epsbb*rs3*(rs3 - 1.0);
}
}
}
}

U *= 4.0; // Todos os tipos de interacao sao multiplicados por um fator 4.

return U;
}

```

Função que evolui posições e momentos das partículas - Algoritmo de Verlet (“is2.c”)

```

#include"force2.c" // Funcao que calcula as forcas sobre as particulas
#include"condcont.c" // Funcao que estabelece as condicoes de contorno

void is2(long N, long n1, double *q, double *qr, double *p, double *f, double dt, d
{
long i;

force(N,n1,q,p,f,m1,m2,Lx,Ly,Lz); // Forca
for(i = 0; i < 3*N; i++)
{
p[i] += 12.0*f[i]*dt; // 12.0: (fator 24.0 da forca)/(fator 2.0 do algoritmo)
q[i] += p[i]*dt;
qr[i] += p[i]*dt;
}

contorno(N,q,Lx,Ly,Lz); // Condicao de contorno

force(N,n1,q,p,f,m1,m2,Lx,Ly,Lz); // Forca
for(i = 0; i < 3*N; i++)
{

```

```

p[i] += 12.0*f[i]*dt; // 12.0: (fator 24.0 da forca)/(fator 2.0 do algoritmo)
}

return;
}

```

Função que calcula as forças entre partículas (“force2.c”)

```

#include<math.h>

#include"precision.inc" // Arquivo onde estao os parametros

void force(long N, long n1, double *q, double *p, double *f, double m1,
double m2, double Lx, double Ly, double Lz)
{
long i, j;
double dx, dy, dz, dis, rs, rs2, rs3, rs4, col;

for(i = 0; i < n1; i++) // Particulas i do tipo A
{
f[3*i] = 0.0;
f[3*i+1] = 0.0;
f[3*i+2] = 0.0;

for(j = 0; j < n1; j++) // Particulas j do tipo A => Interacao AA
{
if(i != j)
{
dx = q[3*i] - q[3*j];
dy = q[3*i+1] - q[3*j+1];
dz = q[3*i+2] - q[3*j+2];
// Para que as condicoes de contorno facam sentido
if(dx > Lx/2.0) dx -= Lx;
else if(dx < -Lx/2.0) dx += Lx;
if(dy > Ly/2.0) dy -= Ly;

```

```

else if(dy < -Ly/2.0) dy += Ly;
if(dz > Lz/2.0) dz -= Lz;
else if(dz < -Lz/2.0) dz += Lz;

dis = dx*dx + dy*dy + dz*dz; // dis = (ri - rj)^2

if(dis < rcaa) // Corte na distancia maxima (= 2.5*SAA)
{
dis = sqrt(dis) + SAA;
dis = dis*dis; // dis = (|ri - rj| + SAA)^2
rs = SAA*SAA/dis; // rs = (SAA^2)/dis
rs2 = rs*rs; // rs2 = (SAA^4)/(dis)^2
rs3 = rs*rs2; // rs3 = (SAA^6)/(dis)^3
rs4 = rs2*rs2; // rs4 = (SAA^8)/(dis)^4
f[3*i] += (epsaa/(SAA*SAA))*rs4*(2.0*rs3 - 1.0)*dx;
f[3*i+1] += (epsaa/(SAA*SAA))*rs4*(2.0*rs3 - 1.0)*dy;
f[3*i+2] += (epsaa/(SAA*SAA))*rs4*(2.0*rs3 - 1.0)*dz;
}
}
}

for(j = n1; j < N; j++) // Particulas j do tipo B => Interacao AB
{
dx = q[3*i] - q[3*j];
dy = q[3*i+1] - q[3*j+1];
dz = q[3*i+2] - q[3*j+2];
// Para que as condicoes de contorno facam sentido
if(dx > Lx/2.0) dx -= Lx;
else if(dx < -Lx/2.0) dx += Lx;
if(dy > Ly/2.0) dy -= Ly;
else if(dy < -Ly/2.0) dy += Ly;
if(dz > Lz/2.0) dz -= Lz;
else if(dz < -Lz/2.0) dz += Lz;

dis = dx*dx + dy*dy + dz*dz; // dis = (ri - rj)^2

```

```

if(dis < rcab) // Corte na distancia maxima ( = 2.5*SAB)
{
dis = sqrt(dis) + SAB;
dis = dis*dis; // dis = (|ri - rj| + SAB)^2
rs = SAB*SAB/dis; // rs = (SAB^2)/dis
rs2 = rs*rs; // rs2 = (SAB^4)/(dis)^2
rs3 = rs*rs2; // rs3 = (SAB^6)/(dis)^3
rs4 = rs2*rs2; // rs4 = (SAB^8)/(dis)^4
f[3*i] += (epsab/(SAB*SAB))*rs4*(2.0*rs3 - 1.0)*dx;
f[3*i+1] += (epsab/(SAB*SAB))*rs4*(2.0*rs3 - 1.0)*dy;
f[3*i+2] += (epsab/(SAB*SAB))*rs4*(2.0*rs3 - 1.0)*dz;
}
}
}

for(i = n1; i < N; i++) // Particulas i do tipo B
{
f[3*i] = 0.0;
f[3*i+1] = 0.0;
f[3*i+2] = 0.0;

for(j = 0; j < n1; j++) // Particulas j do tipo A. => Interacao AB
{
dx = q[3*i] - q[3*j];
dy = q[3*i+1] - q[3*j+1];
dz = q[3*i+2] - q[3*j+2];
// Para que as condicoes de contorno facam sentido
if(dx > Lx/2.0) dx -= Lx;
else if(dx < -Lx/2.0) dx += Lx;
if(dy > Ly/2.0) dy -= Ly;
else if(dy < -Ly/2.0) dy += Ly;
if(dz > Lz/2.0) dz -= Lz;
else if(dz < -Lz/2.0) dz += Lz;
}
}
}

```



```

dis = dx*dx + dy*dy + dz*dz; // dis = (ri - rj)^2

if(dis < rcab) // Corte na distancia maxima ( = 2.5*SAB)
{
dis = sqrt(dis) + SAB;
dis = dis*dis; // dis = (|ri - rj| + SAB)^2
rs = SAB*SAB/dis; // rs = (SAA^2)/dis
rs2 = rs*rs; // rs2 = (SAA^4)/(dis)^2
rs3 = rs*rs2; // rs3 = (SAA^6)/(dis)^3
rs4 = rs2*rs2; // rs4 = (SAA^8)/(dis)^4
f[3*i] += (epsab/(SAB*SAB))*rs4*(2.0*rs3 - 1.0)*dx;
f[3*i+1] += (epsab/(SAB*SAB))*rs4*(2.0*rs3 - 1.0)*dy;
f[3*i+2] += (epsab/(SAB*SAB))*rs4*(2.0*rs3 - 1.0)*dz;
}
}

for(j = n1; j < N; j++) // Particulas j do tipo B. => Interacao BB
{
if(i != j)
{
dx = q[3*i] - q[3*j];
dy = q[3*i+1] - q[3*j+1];
dz = q[3*i+2] - q[3*j+2];
// Para que as condicoes de contorno facam sentido
if(dx > Lx/2.0) dx -= Lx;
else if(dx < -Lx/2.0) dx += Lx;
if(dy > Ly/2.0) dy -= Ly;
else if(dy < -Ly/2.0) dy += Ly;
if(dz > Lz/2.0) dz -= Lz;
else if(dz < -Lz/2.0) dz += Lz;

dis = dx*dx + dy*dy + dz*dz; // dis = (ri - rj)^2

if(dis < rcbb) // Corte na distancia maxima ( = 2.5*SBB)
{

```

```

dis = sqrt(dis) + SBB;
dis = dis*dis; // dis = (|ri - rj| + SBB)^2
rs = SBB*SBB/dis; // rs = (SAA^2)/dis
rs2 = rs*rs; // rs2 = (SAA^4)/(dis)^2
rs3 = rs*rs2; // rs3 = (SAA^6)/(dis)^3
rs4 = rs2*rs2; // rs4 = (SAA^8)/(dis)^4
f[3*i] += (epsbb/(SBB*SBB))*rs4*(2.0*rs3 - 1.0)*dx;
f[3*i+1] += (epsbb/(SBB*SBB))*rs4*(2.0*rs3 - 1.0)*dy;
f[3*i+2] += (epsbb/(SBB*SBB))*rs4*(2.0*rs3 - 1.0)*dz;
}
}
}
}

return;
}

```

Função que estabelece as condições de contorno periódicas (“condcont.c”)

```

void contorno(long N, double *q, double Lx, double Ly, double Lz)
{
long i, div;
for(i = 0; i < N; i++)
{
div = 0;
if(q[3*i] > Lx/2.0)
{
div = (long)((q[3*i]/Lx) + 0.5);
q[3*i] = q[3*i] - ((double)div)*Lx;
}
else if(q[3*i] < -Lx/2.0)
{
div = (long)((q[3*i]/Lx) - 0.5);
q[3*i] = q[3*i] - ((double)div)*Lx;
}
}
}

```

```

if(q[3*i+1] > Ly/2.0)
{
div = (long)((q[3*i+1]/Ly) + 0.5);
q[3*i+1] = q[3*i+1] - ((double)div)*Ly;
}
else if(q[3*i+1] < -Ly/2.0)
{
div = (long)((q[3*i+1]/Ly) - 0.5);
q[3*i+1] = q[3*i+1] - ((double)div)*Ly;
}

if(q[3*i+2] > Lz/2.0)
{
div = (long)((q[3*i+2]/Lz) + 0.5);
q[3*i+2] = q[3*i+2] - ((double)div)*Lz;
}
else if(q[3*i+2] < -Lz/2.0)
{
div = (long)((q[3*i+2]/Lz) - 0.5);
q[3*i+2] = q[3*i+2] - ((double)div)*Lz;
}
}

return;
}

```

Função que calcula o deslocamento quadrático médio das partículas do tipo A (“MSD.c”)

```

double DQM(long n1, double *q0, double *qr)
{
long i;
double r2 = 0.0, x, y, z;

```

```
for(i = 0; i < n1; i++)
{
x = qr[3*i] - q0[3*i];
y = qr[3*i+1] - q0[3*i+1];
z = qr[3*i+2] - q0[3*i+2];
r2 += x*x + y*y + z*z;
}

r2 = r2/(double)n1;

return r2;
}
```