



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/07.19.19.03-TDI

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE UM MODELO DE CAMPO DE FASE CRISTALINO PARA O ESTUDO DE CAMADAS ADSORVIDAS

Jorge Anderson Paiva Ramos

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Dr. Enzo Granato, aprovada em 17 de agosto de 2010.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/37SNSA2>>

INPE
São José dos Campos
2010

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):**Presidente:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr^a Regina Célia dos Santos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Horácio Hideki Yanasse - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Deicy Farabello - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Vivéca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/07.19.19.03-TDI

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE UM MODELO DE CAMPO DE FASE CRISTALINO PARA O ESTUDO DE CAMADAS ADSORVIDAS

Jorge Anderson Paiva Ramos

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Dr. Enzo Granato, aprovada em 17 de agosto de 2010.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/37SNSA2>>

INPE
São José dos Campos
2010

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Ramos, Jorge Anderson Paiva.

R147s Simulação numérica de um modelo de campo de fase cristalino para o estudo de camadas adsorvidas / Jorge Anderson Paiva Ramos. – São José dos Campos : INPE, 2010.

xxiv+104 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/07.19.19.03-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.

Orientadores : Dr. Enzo Granato.

1. Transição de Fase. 2. Campo de Fase Cristalino. 3. Camadas Adsorvidas. I. Título.

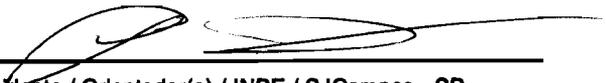
CDU 538.911

Copyright © 2010 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2010 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

**Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Doutor(a) em
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Enzo Granato



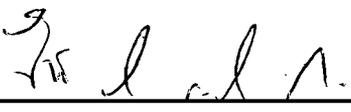
Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Leonel Fernando Perondi



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

**Dr. Erasmo Assunção de Andrada e
Silva**



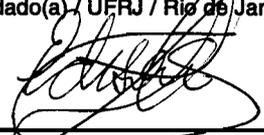
Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Gilson Matheus Carneiro



Convidado(a) / UFRJ / Rio de Janeiro - RJ

Dr. Edson Z. da Silva



Convidado(a) / UNICAMP / Campinas - SP

Aluno (a): Jorge Anderson Paiva Ramos



São José dos Campos, 17 de agosto de 2010

“Só sabemos com exatidão quando sabemos pouco; à medida que vamos adquirindo conhecimentos, instala-se a dúvida”.

JOHANN GOETHE

*A meus pais Geraldo e Aurea, à minha tia Nice e a
minha esposa Sandra*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao Dr. Enzo Granato pela orientação, amizade e disposição em transmitir seus conhecimentos durante nossas longas discussões.

Aos colaboradores externos Cristian Achim, Ken R. Elder, See Chen Ying, Tapio Ala-Nissila e Mikko Karttunen pelas suas idéias enriquecedoras e fundamentais para o aprofundamento no tema deste trabalho.

Aos amigos e colegas de trabalho Silvânio Bezerra, Gonçalo Renildo, Ivanor Nunes, Jornandes Correia, Valmir Henrique, Cristina Porto e, em especial, ao meu amigo-irmão Luizdarcy de Matos Castro pela confiança que sempre depositou em meu potencial, apoio e incentivos que foram essenciais para realização desse curso.

Aos amigos tenistas do INPE Carlos Felgueiras, Alberto Stezer, Marcelo Saba, Medrano e, em especial, ao amigo João Paulo por terem me proporcionado momentos agradáveis de lazer e diversão.

À minha querida esposa Sandra Cristina Ramos, por ter me acompanhado e apoiado em toda a minha trajetória em busca do conhecimento e por ser minha fonte de inspiração.

A toda minha família pelo incentivo e amor dedicados durante todo este período que estive afastado deles.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais - LAS do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, pelo suporte e infra-estrutura oferecidos para realização deste trabalho.

Aos professores e funcionários da Pós-graduação do LAS/INPE pela acolhida e amizade.

À Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB e aos colegas do Departamento de Ciências Exatas - DCE, pela minha liberação e oportunidade de aprimoramento profissional.

À Secretaria de Administração do Estado da Bahia - SAEB pelo suporte financeiro imprescindível para minha manutenção em São José dos Campos.

RESUMO

Nesta tese são utilizadas técnicas de simulação numérica para o estudo de dinâmica e transições de fase em camadas atômicas adsorvidas na superfície de cristais, através de um modelo de Campo de Fase Cristalino (CFC) bidimensional com um potencial de aprisionamento externo representando o substrato. Este modelo foi introduzido recentemente na literatura para o estudo de propriedades de sistemas cristalinos através de um campo de fase que incorpora deformações elásticas e defeitos topológicos do sistema. Uma versão não conservada do modelo foi introduzida para determinar os diagramas de fase, no estado fundamental, em função do descasamento da camada adsorvida com o substrato e do potencial de aprisionamento. Simulações pelo método de Monte Carlo foram utilizadas para determinar os diagramas de fase em função da temperatura nas proximidades de uma fase comensurada. Os resultados mostraram um rico diagrama de fase com fases comensurada, incomensurada e tipo-líquida, com uma topologia fortemente dependente do tipo de estrutura ordenada. Uma análise de escala de tamanho finito da transição de derretimento para fase comensurada $c(2 \times 2)$ mostrou que os valores dos expoentes de comprimento de correlação térmico ν e do calor específico α são consistentes com a classe de universalidade do modelo de Ising. Foi estudada também a resposta da velocidade da camada adsorvida à uma força externa aplicada em $T = 0$, através da resolução da equação dinâmica superamortecida do movimento para diferentes valores do potencial de aprisionamento e do descasamento entre a camada e o substrato. Para altos valores do potencial de aprisionamento ocorre uma transição de desancoramento contínua com a velocidade de deriva variando em função da força externa em uma lei de potência, em concordância com previsões analíticas. Para valores do potencial de aprisionamento suficientemente baixos foi observada uma transição de desancoramento descontínua com efeitos de histerese. Uma transição de desancoramento transversal para o sistema em um estado de movimento também foi encontrada. Por fim, transições dinâmicas e atrito de deslizamento foram estudados através de uma versão modificada do modelo de CFC, onde efeitos de inércia e temperatura foram considerados. Em temperaturas suficientemente baixas e na presença de efeitos inerciais a resposta da velocidade de uma camada inicialmente comensurada apresentou efeitos de histerese com transições dinâmicas de derretimento e congelamento provocadas pelo aumento e redução da força aplicada, em diferentes valores críticos. A principal característica da resposta não linear da velocidade da camada adsorvida no modelo de CFC modificado é a semelhança dos resultados obtidos com resultados de dinâmica molecular de modelos de partículas para camadas adsorvidas.

NUMERICAL SIMULATION OF A PHASE FIELD CRYSTAL MODEL FOR THE STUDY OF ADSORBED LAYERS

ABSTRACT

This thesis used numerical simulation techniques to study dynamics and phase transitions in atomic layers adsorbed on the surface of crystals, using a two-dimensional Phase Field Crystal (PFC) model with an external pinning potential representing the substrate. This model was introduced recently in the literature to study the properties of crystal systems via a phase field that incorporates both elastic deformations and topological defects in the system. We introduced a nonconserved version of the model and determine the ground-state phase diagram as a function of mismatch of the adsorbed layer to the substrate and strength of the pinning potential. Monte Carlo simulations are used to determine the phase diagram as a function of temperature near commensurate phases. The results show a rich phase diagram with commensurate, incommensurate, and liquidlike phases with a topology strongly dependent on the type of ordered structure. A finite-size scaling analysis of the melting transition for the $c(2 \times 2)$ commensurate phase shows that the thermal correlation length exponent and specific heat behavior are consistent with the Ising universality class as expected from analytical arguments. We have also investigated the response speed of the adsorbed layer at $T = 0$ to an driving force by solving the overdamped dynamic equations of motion for different values of mismatch and strengths of the pinning. For large pinning strength the driven depinning transitions are continuous, and the drift velocity varies with the force from the threshold with power-law exponents in agreement with analytical predictions. For values of the pinning potential sufficiently weak we find a discontinuous depinning transition with hysteresis effects. A transverse depinning transition for the system in state of motion was also found. Finally, dynamic transitions and sliding friction were studied by a modified version of the PFC model, where inertia effects and temperature were considered. At sufficiently low temperatures, we find that the velocity response of an initially pinned commensurate layer shows hysteresis with dynamical melting and freezing transitions for increasing and decreasing applied forces at different critical values. The main features of the nonlinear response in the “modified” PFC model are similar to the results obtained previously with molecular dynamics simulations of particle models for adsorbed layers.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Átomos de Kr adsorvidos (círculos escuros) sobre o plano basal hexágonoal do grafite.	6
2.2 Estrutura $c(4 \times 2)$ de CO sobre o Pt(111).	6
2.3 Logaritmo da intensidade do pico de difração do plano (0,1/2) da estrutura $c(4 \times 2)$ de CO sobre o Pt(111) em função da temperatura.	7
2.4 Representação da secção transversal de um cristal com átomos adsorvidos na superfície (círculos fechados e abertos são os átomos adsorvidos e do substrato, respectivamente), mostrando as fases: (A) gás, (B) fluido, (C) e (D) fase sólida comensurada e incomensurada, respectivamente.	8
2.5 Superestruturas adsorvidas sobre a superfície (100) de cristais cúbicos. Círculos brancos e negros são os átomos do substrato e átomos adsorvidos, respectivamente.	9
2.6 Rede hexagonal incomensurada de átomos de xenon sobre o plano basal da grafite (círculos pretos e abertos correspondem a átomos de grafite e de xenon, respectivamente).	11
2.7 Possíveis diagramas de fase no plano temperatura(T)-descasamento(δ) para uma transição de fase comensurada-incomensurada de um estado comensurado $p \times 1$ para um estado incomensurado (IC): (a) $p \leq 2$ e (b) $p \geq 3$. L representa uma fase líquida e p é o número de parâmetros de rede em uma direção por célula unitária no substrato.	12
2.8 Sequência de transições para o derretimento de uma camada adsorvida sobre um substrato (a) liso (fase incomensurada) e (b) retangular (fase comensurada de baixa ordem).	13
2.9 (a) Esquerda: Um bloco deslizando sobre um substrato com uma monocamada de moléculas lubrificante (pontos escuros) Uma força externa \vec{F}_{ext} atua sobre o bloco paralela ao substrato. Direita: Em uma aproximação de campo médio o efeito do bloco sobre a camada lubrificante é substituída por uma tensão tangencial uniforme $\sigma = F_{ext}/A$ atuando sobre a monocamada adsorvida. (b) Esquerda: Um fluido escoando acima de uma superfície sólida plana com uma monocamada lubrificante de moléculas adsorvidas (pontos pretos). Direita: Aproximação de campo médio.	15

3.1	(a) A função densidade de energia livre do <i>bulk</i> dada pela Equação 3.3. (b) A solução para coexistência sólido-líquido.	21
3.2	Gráfico do melhor ajuste do pico de primeira ordem para $G(\nabla^2) = \lambda(q_o^2 + \nabla^2)^2$. Os pontos correspondem ao fator de estrutura experimental para o ^{36}Ar na $T=85$ K.	24
3.3	Gráfico dos diagramas de fase para o modelo de CFC 1D(esquerda) e 2D(direita).	27
3.4	(a) Diagrama de fase calculado analiticamente usando a aproximação HSMA. (b) O correspondente diagrama de fase obtido numericamente. C, IC e L correspondem as fases comensurada, incomensurada e tipo-líquido.	31
3.5	Sequência de configurações espaciais de $\psi(x, y)$ e o fator de estrutura correspondente (figuras abaixo), mostrando a transição do sistema de uma rede triangular ($V=0$) para uma rede quadrada ($V > 0$) com $\delta_m=0.14$	32
5.1	Representação do campo de fase $\psi(x)$ mostrando as estruturas comensurada (C) e incomensurada (IC) no estado fundamental em função da amplitude do potencial de aprisionamento V_o e do descasamento δ_m . (a) fase (1×1) C; (b) fase $c(2 \times 2)$ C; (c) fase $c(2 \times 1)$ C; (d) fase hexagonal IC e (e) fase IC próxima à fase $c(2 \times 2)$ C, com paredes de domínio.	51
5.2	Diagrama de fases, no estado fundamental, em função da amplitude do potencial de aprisionamento V_o e do descasamento δ_m para $-0.5 \leq \delta_m \leq -0.225$	52
5.3	Diagrama de fases, no estado fundamental, em função da amplitude do potencial de aprisionamento V_o e do descasamento δ_m para $-0.2 \leq \delta_m \leq 0.40$	52
5.4	Dependência com a temperatura do fator de estrutura normalizado $S(k_m)/N_P$ (a) e do calor específico c (b) para fase comensurada (1×1) ($\delta_m = 0, V_o = 0.10$) e para fase comensurada $c(2 \times 2)$ ($\delta_m = -0.50, V_o = 0.275$). Aqui k_m é o vetor de onda da estrutura ordenada correspondente.	54
5.5	Diagramas de fase próximo a fase comensurada (1×1) . (a) Força de aprisionamento V_o fixo e (b) decaimento entre o parâmetro de rede do filme e do substrato δ_m fixo.	55
5.6	Diagramas de fase próximo a fase comensurada $c(2 \times 2)$. (a) Força de aprisionamento V_o fixo e (b) decaimento entre o parâmetro de rede do filme e do substrato δ_m fixo.	56

5.7	(a) Dependência com a temperatura da razão de Binder $U_L(T)$ para diferentes tamanhos L do sistema, próxima à transição de derretimento da fase comensurada $c(2 \times 2)$ para $\delta_m = -0.5$ e $V_o = 0.275$. (a) Estimativa do expoente crítico termal ν a partir do gráfico log-log de $\partial U_L(T)/\partial T$ na temperatura T_c em função de L para os três maiores tamanhos do sistema.	58
5.8	(a) Dependência com a temperatura do calor específico c para diferentes tamanhos L do sistema, próxima à transição de derretimento da fase comensurada $c(2 \times 2)$ para $\delta_m = -0.5$ e $V_o = 0.275$. (b) Valor máximo do calor específico c_{max} em um gráfico linear-log, indicando um comportamento logarítmico em função de L para os três maiores tamanhos do sistema.	59
5.9	Estimativa do expoente da função de correlação η a partir do gráfico log-log de $S(k_m)/L^2$ em T_c , em função de L , para os três maiores tamanhos do sistema.	60
6.1	(a) Variação da velocidade com a força externa para uma transição de desancoramento descontínua para uma fase comensurada (1×1) ($\delta_m = 0.125$ e $V_o = 0.0350$) e (b) a variação do gap Δf_c versus V_o para um mesmo descasamento $\delta_m = 0.125$.	66
6.2	Variação da velocidade em função da força externa para uma transição de desancoramento contínua de uma fase comensurada (1×1) ($\delta_m = 0.125$ e $V_o = 0.090$) e o correspondente ajuste de uma lei de potência. Os triângulos representam os dados numéricos, enquanto a linha contínua o ajuste da lei de potência com $\zeta = 0.50 \pm 0.03$.	67
6.3	Mudança na estrutura da rede e do fator de estrutura com uma força aplicada para $\delta_m = 0.125$ e $V_o = 0.090$, quando a transição de desancoramento é contínua. As imagens correspondem a (a) $f=0.3776$ (antes da transição) e (b) $f=0.3782$ (logo após a transição).	68
6.4	Mudança na estrutura da rede (imagens acima) e o correspondente fator de estrutura (imagens abaixo) em função da força aplicada para $\delta_m = 0.125$ e $V_o = 0.0350$, quando a transição de desancoramento é descontínua. A imagem (b) corresponde a $f=0.11$ a partir de uma configuração inicial parada, enquanto que para (c) a força aplicada é a mesma, porém a configuração inicial está em movimento. Os casos (a) $f=0.07$ e (d) $f=0.13$ estão fora da região da histerese.	69

6.5	(a) Variação da velocidade em função da força externa aplicada, para uma transição descontínua, de uma fase comensurada $c(2 \times 2)$ ($\delta_m = -0.50, V_o = 0.099$) e (b) Δf_c versus V_o para $\delta_m = -0.50$	70
6.6	Variação da velocidade em função da força externa aplicada para uma transição contínua de uma fase comensurada (1×1) ($\delta_m = 0.125, V_o = 0.090$) e o correspondente ajuste de uma lei de potência. Os triângulos representam os dados numéricos, enquanto a linha contínua o ajuste da lei de potência com $\zeta = 0.52 \pm 0.03$	71
6.7	Mudança na estrutura da rede (imagens acima) e o correspondente fator de estrutura (imagens abaixo) em função da força aplicada para $\delta_m = 0.50$ e $V_o = 0.09$, quando a transição de desancoramento é descontínua. A imagem (b) corresponde a $f=0.10504$ a partir de uma configuração inicial parada, enquanto que para (c) a força aplicada é a mesma, porém a configuração inicial está em movimento. Os casos (a) $f=0.018$ e (d) $f=0.13$ estão fora da região da histerese.	71
6.8	Mudança na estrutura da rede e do fator de estrutura com uma força aplicada para $\delta_m = 0.50$ e $V_o = 0.207$, quando a transição de desancoramento é contínua. As imagens correspondem a (a) $f=0.11116645$ (antes da transição)e (b) $f=0.11116728$ (logo após a transição).	72
6.9	(a) v_y , em função de uma força adicional f_y , na direção transversal, com f_x fixa. (b) Força crítica transversal f_{cy} em função da força longitudinal f_x . Resultados para $\delta_m = 0.50$ e $V_o = 0.275$	73
7.1	Dependência com a temperatura do (a) pico do fator de estrutura escalado $S(k_c)/N_P$; (b) calor específico C e (c) mobilidade μ para o modelo de CFC sem uma força de condução externa.	83
7.2	Resposta da velocidade em função da força externa aplicada. As setas indicam os valores críticos f_a, f_b e f_c	84
7.3	Pico do fator de estrutura escalado $S(Q)/N_P$ em função da força aplicada. Aqui, \vec{Q} representa o vetor primário da rede recíproca para fase $c(2 \times 2)$ (k_c) ou a fase hexagonal (k_h). Os simbolos cheios e abertos correspondem a forças aumentando e diminuindo, respectivamente.	85
7.4	Fração da densidade de picos p_k com número de coordenação k (4,5,6 e 7 vizinhos próximos) para a força aplicada aumentando.	86
7.5	Fração da densidade de picos p_k com número de coordenação k (4,5,6 e 7 vizinhos próximos) para a força aplicada diminuindo.	86

7.6	Instantâneo do campo de densidade em um estado deslizando para $f_x = 0.0525$	87
7.7	Configuração da localização dos picos com o correspondente número de coordenação do campo de densidade da Figura 7.6.	88
7.8	Instantâneos do campo de densidade para o avanço no tempo, após o início do estado de movimento da Figura 7.6, alcançando o estado comensurado aprisionado em $f_x = 0.045$, logo abaixo de f_b	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1D	–	Uma dimensão
2D	–	Duas dimensões
CFC	–	Campo de Fase Cristalino
DD	–	Dinâmica de Deslocações
MC	–	Monte Carlo
DM	–	Dinâmica Molecular
FK	–	Frenkel-Kontorova
C	–	Comensurada
IC	–	Incomensurada
HSMA	–	Aproximação de Modos Quadrados e Hexagonais
LEED	–	Difração de Elétrons de Baixa Energia
AFM	–	Microscópico de Força Atômica
QCM	–	Microbalança de Cristal de Quartzo
DFT	–	Teoria do Funcional de Densidade

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
2 CAMADAS ATÔMICAS ADSORVIDAS	5
2.1 Transição de fase em superfícies	5
2.1.1 Estados ordenados e transição ordem-desordem	8
2.1.2 Fases comensurada e incomensurada	10
2.1.3 Transição de fase comensurada-incomensurada	12
2.1.4 Transição de derretimento	13
2.2 Camadas adsorvidas conduzidas	14
2.2.1 Atrito de deslizamento e transição de desancoramento	15
3 MODELAMENTO DE CAMPO DE FASE CRISTALINO	19
3.1 Modelo de Campo de Fase	19
3.1.1 Equação de Ginzburg-Landau	21
3.1.2 Equação de Cahn-Hilliard	22
3.2 Modelo de Campo de Fase Cristalino	23
3.3 Modelo de Campo de Fase Cristalino com potencial externo	28
4 TÉCNICAS NUMÉRICAS UTILIZADAS	33
4.1 Introdução	33
4.2 Método de Monte Carlo	34
4.3 Dinâmica de Langevin	36
4.4 Recozimento Simulado	38
4.5 Têmpera Paralela	39
4.6 Escalonamento de sistemas finitos	42
5 FLUTUAÇÕES TÉRMICAS E DIAGRAMAS DE FASE	45
5.1 Introdução	45
5.2 Modelo	46
5.3 Simulação de Monte Carlo	48
5.4 Resultados e Discussões	50
5.4.1 Diagramas de fase no estado fundamental	50

5.4.2	Diagramas de fase em temperatura finita	51
5.5	Conclusões	58
6	RESPOSTA NÃO LINEAR A UMA FORÇA EXTERNA EM	
	T=0	61
6.1	Introdução	61
6.2	O modelo de CFC sob a ação de uma força externa	62
6.3	Resultados Numéricos	64
6.3.1	Resposta não linear da fase (1×1)	65
6.3.2	Resposta não linear da fase $c(2 \times 2)$	66
6.4	Conclusões	68
7	TRANSIÇÕES DINÂMICAS E ATRITO DE DESLIZAMENTO	75
7.1	Introdução	75
7.2	Dinâmica com efeitos inerciais	76
7.3	O modelo de CFC com flutuações térmicas e efeitos inerciais	79
7.4	Resultados Numéricos e Discussões	81
7.5	Conclusões	89
8	CONCLUSÕES	91
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
	APÊNDICE A - LISTA DE PUBLICAÇÕES103
A.1	ARTIGOS	103
A.2	CONGRESSOS	103

1 INTRODUÇÃO

A formação de estruturas ordenadas em camadas atômicas adsorvidas sobre superfícies de cristais é um dos problemas mais interessantes e intensamente estudados em ciência de superfície. Um vasto conjunto de dados experimentais disponíveis (THOMY et al., 1981; DASH, 1975; BARALDI et al., 1997; JOHNSON et al., 1997) demonstram que a estrutura interna das camadas adsorvidas é muito mais complexa do que normalmente é observado no *bulk* de sistemas uniformes. A natureza da rede de cristais faz com que o potencial na superfície, sentido pelos átomos adsorvidos, tenha as propriedades de simetria de uma superfície plana. Em particular, apresenta mínimos regularmente espaçados que são frequentemente chamados de sítios de adsorção (DASH, 1975). Quando os átomos adsorvidos estão localizados sobre tais sítios, o filme adsorvido exhibe estruturas epitaxiais ordenadas. Geralmente, quando estão presentes efeitos entrópicos como temperatura, vários tipos de processos de rearranjo de átomos ocorre e, muitas vezes, resultam na mudança qualitativa das propriedades do sistema através de uma transição de fase.

Esta tese é o resultado de estudos sobre dinâmica e transições de fases de camadas atômicas adsorvidas em sistemas 2D no equilíbrio e fora do equilíbrio, a partir de simulações numéricas do modelo de campo de fase cristalino. Ela está organizada em oito capítulos, sendo que neste primeiro capítulo descreveremos brevemente cada um dos capítulos restantes.

No segundo capítulo tem-se a fundamentação teórica sobre camadas atômicas adsorvidas nas superfícies de cristais. Este capítulo é importante para o entendimento dos principais conceitos utilizados no desenvolvimento desse trabalho. São discutidos os vários tipos de transições de fases (transição ordem-desordem, as transições dinâmicas de derretimento e de congelamento e a transição de fase comensurada-incomensurada) e também a resposta de uma camada adsorvida a uma força externa aplicada e o conceito de atrito de deslizamento.

No terceiro capítulo são apresentados os aspectos gerais da modelagem através do campo de fase, a partir de dois casos simples de aplicação do método. No primeiro caso, onde o campo de fase é não-conservado, o sistema é dito relaxacional e, no segundo caso, onde o campo é conservado, o sistema é denominado difusional. Também é feita uma descrição detalhada das principais características do modelo de campo de fase cristalino. O método do modelamento de CFC é uma nova técnica introduzida

recentemente (ELDER et al., 2002) e que leva em conta a natureza periódica da rede cristalina através de considerações do funcional da energia livre, o qual é minimizado em relação à periodicidade do campo de fase. Essa simples aproximação incorpora naturalmente deformações elásticas e plásticas e múltiplas orientações do cristal, podendo ser usada para estudar uma variedade de fenômenos que ocorrem em ciências dos materiais, tais como crescimento de grão, solidificação dentrítica e eutética, propagação de fraturas, transição de fase reconstitutiva e crescimento epitaxial.

No quarto capítulo, são discutidas as técnicas numéricas de simulação computacional utilizadas no desenvolvimento do trabalho. O método de simulação numérica de Monte Carlo é utilizado para o estudo das propriedades do sistema no estado de equilíbrio. A idéia do método de MC consiste em escolher uma sequência de configurações independentes, constituindo uma cadeia de Markov. Algumas configurações iniciais são geradas longe do equilíbrio, mas à medida que o tempo passa devem ser geradas muitas configurações típicas de equilíbrio que podem ser utilizadas para calcular médias das grandezas de interesse. Outro método discutido neste capítulo é a Dinâmica de Langevin, utilizado para obter as soluções numéricas da equação dinâmica do movimento do modelo de CFC. Finalmente são discutidos os métodos de recozimento simulado e têmpera paralela, utilizados para minimização e relaxação do sistema, respectivamente.

No quinto capítulo é estudada a influência de flutuações térmicas nos diagramas de fase obtidos recentemente por Achim et al. (ACHIM et al., 2006) a partir de um modelo de campo de fase cristalino com potencial de aprisionamento externo. Para isso, foi introduzida uma versão não conservada do modelo e utilizada a técnica de simulação numérica de Monte Carlo. Foram determinados os diagramas de fase em função da temperatura próximo de uma fase comensurada do sistema. Foi feita também uma análise de escala de tamanho finito da transição de derretimento da fase comensurada $c(2 \times 2)$ para obtenção de expoentes críticos.

No sexto capítulo é estudada numericamente a resposta do modelo de CFC sob a ação de uma força externa na ausência de flutuações térmicas. A resposta não linear de uma camada adsorvida, inicialmente comensurada, é feita a partir da resolução da equação dinâmica superamortecida de movimento do modelo para diferentes valores de descasamento de rede (camada e substrato) e da força de aprisionamento, através da dinâmica de Langevin. Transições de desancoramento contínua e descontínua e efeitos de histerese são observados para diferentes valores do potencial de

aprisionamento. Também é feita uma caracterização das mudanças estruturais do sistema nas proximidades da transição de desancoramento.

No sétimo capítulo é feita uma análise da resposta não linear e do comportamento do atrito de deslizamento do modelo de CFC com potencial de aprisionamento, na presença de flutuações térmicas e efeitos inerciais. Para este propósito foram obtidas equações dinâmicas estocásticas para a densidade de partícula e de momento do modelo. Essas equações acopladas foram resolvidas numericamente e os resultados obtidos comparados com resultados de simulação de dinâmica molecular de modelos de partículas.

Finalizando esta tese, o capítulo oito apresenta os resultados discutidos e destaca as principais contribuições desse trabalho para o entendimento de alguns processos que ocorrem nas camadas atômicas adsorvidas sobre as superfícies de cristais e dá sugestões para futuras investigações do modelo.

2 CAMADAS ATÔMICAS ADSORVIDAS

Nesse capítulo, será feita uma breve descrição sobre as transições de fase estrutural e as formas de ordenamento na superfície dos cristais. Também são apresentadas as principais características da dinâmica de uma camada adsorvida sob a ação de uma força externa.

2.1 Transição de fase em superfícies

Átomos e moléculas adsorvidas sobre superfícies de cristais geralmente formam estruturas ordenadas. Os padrões dos adsorbatos são determinados pela natureza da interação entre os adsorbatos e pela variação espacial, paralela à superfície, da energia potencial entre os adsorbatos e o substrato. Em alguns casos, como por exemplo, átomos de gases nobres adsorvidos sobre o grafite ou sobre superfícies metálicas, os padrões ordenados são geralmente simples e fáceis de serem compreendidos. Por exemplo, Kr sobre o grafite forma, com uma cobertura de $\theta = 1/3$, a estrutura triangular mostrada na [Figura 2.1](#) (CHINN; FAIN, 1977). O plano basal hexagonal do grafite apresenta uma cadeia regular de sítios de adsorção preferencial, isto é, o centro dos hexágonos. A separação entre dois sítos próximos do hexágono é de 2,46 Å, a qual é muito menor que a separação entre átomos vizinhos no sólido do Kr, que é de 4,04 Å. Conseqüentemente, a forte repulsão Coulombiana excluirá a ocupação de dois centros próximos do hexágono pelo Kr. Entretanto, a separação entre o centro do hexágono e o segundo vizinho próximo é de 4.26 Å, a qual se aproxima do mínimo da interação potencial Kr-Kr no sólido do Kr. Além disso, uma vez que o padrão adsorvido triangular na [Figura 2.1](#) corresponde à distribuição mais uniforme possível dos átomos adsorvidos na cobertura $\theta = 1/3$, espera-se que essa seja a estrutura mais estável (PERSSON, 1992).

O argumento dado acima para a estabilidade da estrutura do Kr na [Figura 2.1](#) é baseado na suposição de que a interação efetiva Kr-Kr para o Kr adsorvido sobre o grafite é semelhante ao sólido Kr. Este geralmente é o caso para “sistema fisio-adsorvidos”, embora algumas modificações ocorrem neste caso, como por exemplo, a interação de van der Waals entre os adsorbatos aumentará um pouco devido ao efeito de dipolo imagem e também porque átomos fisio-adsorvidos adquirem um pequeno momento de dipolo estático normal à superfície. Além disso, uma fraca interação devido aos elétrons e íons do substrato também pode ocorrer, embora esse efeito seja muito pequeno nesses sistemas (PERSSON, 1992).

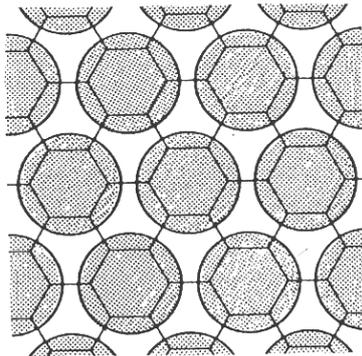


Figura 2.1 - Átomos de Kr adsorvidos (círculos escuros) sobre o plano basal hexagonal do grafite.
 Fonte: Adaptada de Persson(1992).

A situação é drasticamente diferente para átomos e moléculas quimio-adsorvidas sobre a superfície de metais. Neste caso, pode ocorrer uma alta transferência de carga entre o metal e os átomos adsorvidos, resultando em um forte acoplamento dipolo-dipolo repulsivo. Esta interação é de longo alcance e, em alguns casos, ela pode ser a interação dominante, como por exemplo, em uma baixa cobertura de átomos alcalinos adsorvidos sobre metais nobres ou de transição (BONZEL et al., 1989). Nestes casos, devemos novamente esperar padrões de adsorbatos uniformes em estruturas triangulares, onde cada átomo adsorvido ocupa o sítio com maior energia de ligação na célula unitária do substrato.

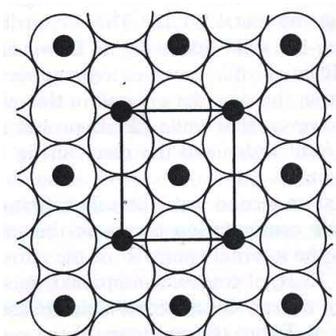


Figura 2.2 - Estrutura $c(4 \times 2)$ de CO sobre o Pt(111).
 Fonte: Adaptada de Persson(1992).

Qualquer estrutura de átomos adsorvidos só é estável em um intervalo específico de temperaturas. Em temperaturas suficientemente altas, os adsorbatos vão dessorciar, mas em muitos casos uma transição ordem-desordem acontece antes da dessorção. Este é o caso, por exemplo, para a estrutura do CO-Pt(111) mostrada na Figura 2.2. Esta estrutura é estável para $T \lesssim 250K$ mas sofre uma transição de fase em $T \approx 275K$. Esta transição pode ser investigada utilizando difração de elétrons de baixa energia (LEED). Na Figura 2.3 é mostrado o logaritmo da intensidade I (pico mais alto) do pico de difração de Bragg do plano (0,1/2) associado com a camada adsorvida (SCHWEIZER et al., 1989). O decrescimento linear de $\ln I$ para $T \lesssim 260K$ é devido às vibrações térmicas dos adsorbatos em torno das suas posições de equilíbrio, enquanto a forma decrescente em $\ln I$ para $T > 260K$ indica uma transição de fase. Para $T > 300K$, não existe picos de difração induzidos pelos adsorbatos, o que implica que o sistema sofreu uma transição de fase ordem-desordem. O resultado apresentado na Figura 2.3 é reversível, isto é, o padrão de LEED associado com a estrutura adsorvida da Figura 2.2 é reestabelecido sob um resfriamento.

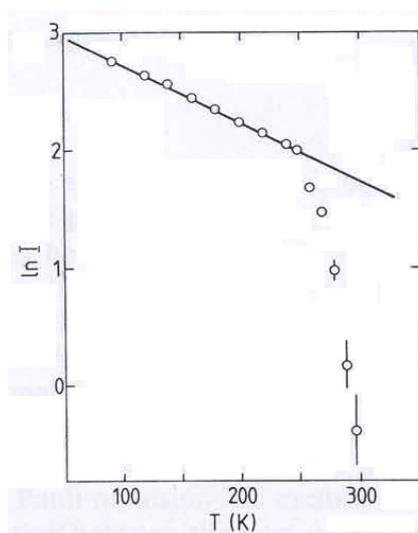


Figura 2.3 - Logaritmo da intensidade do pico de difração do plano (0,1/2) da estrutura $c(4 \times 2)$ de CO sobre o Pt(111) em função da temperatura.

Fonte: Adaptada de Persson(1992).

2.1.1 Estados ordenados e transição ordem-desordem

A princípio espera-se que uma monocamada adsorvida esteja em um dos três estados comuns da matéria no espaço tridimensional: gás, fluido ou sólido (Figura 2.4). Mas existem importantes diferenças nesses três estados devido à presença do potencial de corrugação causado pelo substrato subjacente, e por efeitos de flutuações estatísticas que desestabilizam a ordem em duas dimensões. A presença do substrato gera uma grande variedade de estruturas cristalinas, e elas dependem da interação entre os átomos adsorvidos sobre o cristal e da interação entre os átomos adsorvidos e os átomos do substrato. Como a interação entre os átomos adsorvidos é muito menor do que entre os átomos adsorvidos e o substrato, podemos supor que o substrato produz um potencial periódico de corrugação. Podemos escolher dois parâmetros bem definidos para medir o efeito desse potencial periódico sobre a estrutura de um cristal bi-dimensional. O primeiro é a razão entre a energia média de interação dos átomos adsorvidos, J , e a amplitude do potencial de corrugação do substrato V . O segundo é a cobertura θ , isto é, a razão entre o número de átomos no cristal (q) e o número de mínimos do potencial no substrato (p). Esses dois parâmetros não são independentes, uma vez que aumentando θ a distância inter-atômica diminui, aumentando assim o valor de J . Se a variação periódica do potencial de corrugação

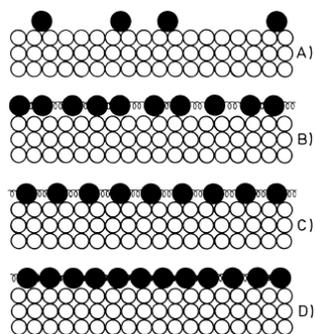


Figura 2.4 - Representação da seção transversal de um cristal com átomos adsorvidos na superfície (círculos fechados e abertos são os átomos adsorvidos e do substrato, respectivamente), mostrando as fases: (A) gás, (B) fluido, (C) e (D) fase sólida comensurada e incommensurada, respectivamente.

Fonte: Adaptada de Patrykiewicz et al.(2000).

é muito forte, comparado com a interação entre os átomos adsorvidos ($V \gg J$), o fenômeno do ordenamento pode ser tratado como uma estrutura em rede.

Como exemplo, considere uma rede ideal formada pelo mínimo do potencial de corrugação (descartamos defeitos ou heterogeneidades que podem estar presentes na superfície real do cristal), onde cada sítio da rede pode ser ocupado por no máximo um átomo adsorvido. Se a interação entre os pares de átomos adsorvidos é puramente atrativa, a única fase que se espera é uma fase gasosa de baixa cobertura, separada por uma região de coexistência, de uma fase “fluída” de alta cobertura (Figura 2.4 A, B). Essa fase fluida pode ser considerada como uma versão da fase comensurada (1x1) (onde cada sítio disponível na rede é ocupado, correspondendo a uma cobertura máxima $\theta=1$) da monocamada diluída com vacâncias (PATRYKIEJEW et al., 2000).

Em muitos casos de interesse prático a interação entre os átomos adsorvidos é repulsiva, pelo menos para distâncias entre vizinhos próximos na rede. Assim, em temperaturas muito baixas surgem superestruturas comensuradas (isto é, monocamadas com periodicidade de ordenamento maior que o parâmetro de rede a do substrato) (Figura 2.4C). A Figura 2.5 mostra alguns exemplos para uma simetria quadrada da superfície de um substrato.

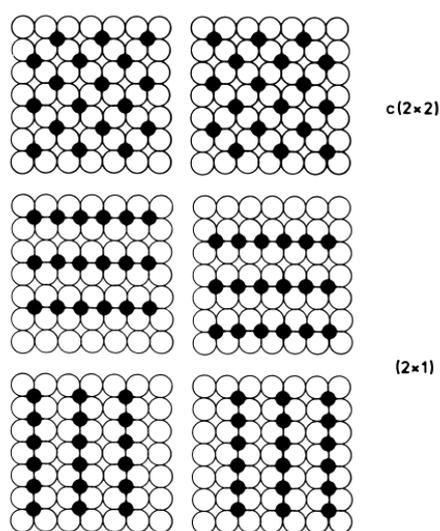


Figura 2.5 - Superestruturas adsorvidas sobre a superfície (100) de cristais cúbicos. Círculos brancos e negros são os átomos do substrato e átomos adsorvidos, respectivamente.

Fonte: Adaptada de Patrykiewicz et al.(2000).

Se a interação entre os átomos adsorvidos for muito maior que o potencial de corrugação do substrato ($V \ll J$) temos que considerar o fenômeno do ordenamento em um espaço bi-dimensional como um contínuo. Este caso limite é particularmente interessante no que diz respeito à transição sólido-líquido e na natureza dos sólidos bidimensionais em geral. Tais sólidos não possuem ordem posicional de longo alcance, embora possuam ordem orientacional. O derretimento então pode ocorrer através de duas transições contínuas, surgindo uma fase chamada “*hexática*” entre a fase sólida e a fase líquida, que pode persistir enquanto o potencial de corrugação for pequeno. Na temperatura onde a região da fase sólida é estável, variações adequadas de parâmetros como cobertura (ou pressão) e temperatura podem levar a uma transição de fase entre as fases sólida incomensurada (Figura 2.4D e Figura 2.6) e comensurada (Figura 2.4C) com a mesma periodicidade do substrato (PATRYKIEJEW et al., 2000).

2.1.2 Fases comensurada e incomensurada

Como já mencionado, as propriedades e estruturas de camadas adsorvidas são controladas pela combinação de efeitos devido às interações átomo-átomo adsorvido e átomo adsorvido-substrato, bem como pelas restrições termodinâmicas impostas (temperatura específica, densidade do filme, pressão sobre o bulk etc). É claro que, em situações reais, bem como em simulações computacionais, os efeitos devido à dimensão finita da superfície podem afetar consideravelmente a estrutura da camada adsorvida, mas não levaremos em conta aqui esse problema.

Em geral, a baixas temperaturas, a interação átomo-átomo adsorvido tende a obrigar a formação de uma fase sólida hexagonal (h.c.p) em filmes de monocamadas, enquanto que a energia potencial átomo adsorvido-substrato favorece a formação de estruturas comensuradas. Um simples critério para classificar camadas adsorvidas com respeito a sua estrutura foi desenvolvido por Park e Madden (1968). Supondo que a superfície do substrato possua célula unitária de rede formada pelos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e a camada de átomos adsorvidos possua uma célula unitária caracterizada pelos vetores unitários \vec{e}_1 e \vec{e}_2 , a relação entre esses dois conjuntos pode ser escrita como:

$$\begin{bmatrix} \vec{e}_1 \\ \vec{e}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

Park e Madden classificaram as camadas adsorvidas com relação ao comportamento do determinante $\det[\alpha_{ij}]$ e selecionaram três casos. O primeiro caso agrupa todos

os sistemas para o qual $\det[\alpha_{ij}]$ é um número *inteiro*. Essa situação corresponde a um filme *registrado ou comensurado* (Figura 2.4C e Figura 2.5). O segundo caso envolve a situação na qual $\det[\alpha_{ij}]$ é um número *racional*. Quando essa condição é satisfeita o filme adsorvido forma uma fase chamada *comensurada de “alta ordem”*, com apenas certa fração de átomos adsorvidos localizados diretamente sobre sítios desocupados (mínimo do potencial). Finalmente, quando $\det[\alpha_{ij}]$ é um número *irracional* a camada adsorvida é dita *incomensurada* com a rede na superfície do substrato (Figura 2.4D e Figura 2.6). A classificação acima parametriza a estrutura da camada adsorvida com relação à dimensão relativa da célula unitária na superfície (substrato) e da camada (átomos adsorvidos). A área da célula unitária da rede na superfície é dada por $\vec{a}_1 \times \vec{a}_2$, e a área da célula unitária da camada adsorvida é igual a $\vec{e}_1 \times \vec{e}_2$, tal que o $\det[\alpha_{ij}]$ é igual a razão entre essas duas áreas.

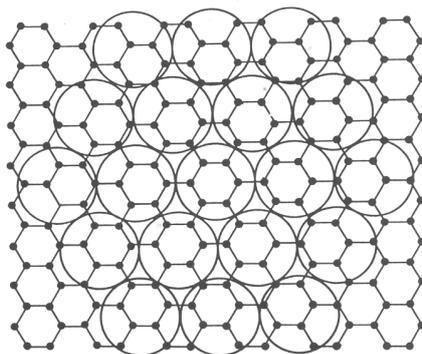


Figura 2.6 - Rede hexagonal incomensurada de átomos de xenon sobre o plano basal da grafite (círculos pretos e abertos correspondem a átomos de grafite e de xenon, respectivamente).

Fonte: Adaptada de Lyuksyutov et al.(2000).

O critério de Park e Madden simplifica demais a realidade. A distinção entre as fases incomensurada e comensurada de alta ordem pode causar problemas, pois, através de uma escolha adequada, geralmente é possível aproximar um número irracional por um número racional entrando-se assim no limite da resolução experimental. Aubry (AUBRY, 1978) propôs considerar qualquer camada adsorvida incomensurada como uma fase suficientemente comensurada de alta ordem. Quando a condição muda e a densidade do filme aumenta ou diminui, admitimos que o resultado dessa mudança na estrutura do filme é devido a uma série de transições de primeira ordem entre

diferentes fases comensuradas de alta ordem. Isto leva à chamada transição de fase “devil’s staircase”(BAK, 1982).

2.1.3 Transição de fase comensurada-incomensurada

Uma transição de fase comensurada-incomensurada geralmente é descrita em termos da formação de paredes de domínios ou solitons. A natureza da transição e a estrutura da fase incomensurada são completamente diferentes para sistemas em duas e três dimensões. Em três dimensões, a fase incomensurada parece consistir de uma infinidade de fases comensuradas de alta ordem aprisionadas, que podem ou não ser separadas por uma infinidade de fases incomensuradas. Em duas dimensões, como em monocamadas adsorvidas, a fase incomensurada (em $T \neq 0$) é uma fase “flutuante” sem ordem de longo alcance e não aprisionada. Os diagramas de fase (Figura 2.7) são determinados pela estabilidade de dois tipos de defeitos topológicos: paredes de domínios, que desestabiliza a fase comensurada em relação à fase incomensurada e deslocções ou vórtices, que formam fases líquidas. Uma consequência dessa competição é que para uma comensurabilidade de ordem suficientemente baixa as fases comensuradas e incomensuradas são separadas por uma fase líquida (BAK, 1982).

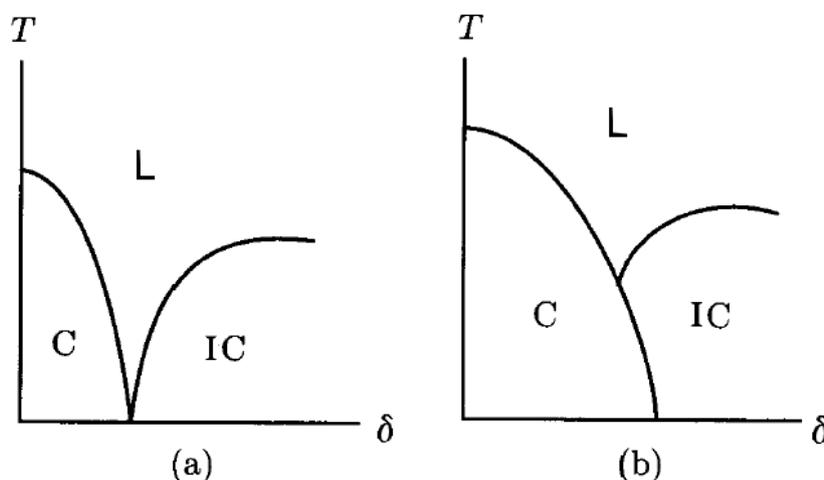


Figura 2.7 - Possíveis diagramas de fase no plano temperatura(T)-descasamento(δ) para uma transição de fase comensurada-incomensurada de um estado comensurado $p \times 1$ para um estado incomensurado (IC): (a) $p \leq 2$ e (b) $p \geq 3$. L representa uma fase líquida e p é o número de parâmetros de rede em uma direção por célula unitária no substrato.

Fonte: Adaptada de Chaikin and Lubensky (2007).

2.1.4 Transição de derretimento

O derretimento de sólidos bidimensionais incomensurados pode ter uma natureza muito diferente quando comparado aos sólidos comensurados em três dimensões, que sofrem um transição de derretimento de primeira ordem gerada pela sua condição de simetria (NELSON, 1983). Em duas dimensões, é concebível que o derretimento ocorra através de duas transições consecutivas tipo Kosterlitz-Thouless (KOSTERLITZ; THOULESS, 1973). A primeira transição leva o sólido (que em duas dimensões não tem ordem posicional de longo alcance, embora a ordem orientacional de longo alcance ainda esteja presente) a uma fase “hexática”(NELSON; HALPERIN, 1979). Enquanto num cristal bidimensional a função de correlação posicional exibe um decaimento de lei de potência, na fase hexática essa função de correlação decai exponencialmente com a distância, como ocorre em uma fase líquida normal. Entretanto, a função de correlação do parâmetro de ordem orientacional ainda segue uma lei de potência na fase hexática e somente através de uma segunda transição tipo Kosterlitz-Thouless o sistema torna-se um líquido normal, onde todas as funções correlações tem um decaimento exponencial.

A seqüência esperada das transições de derretimento para uma fase incomensurada com o substrato é ilustrada na Figura 2.8(a). Para uma fase comensurada de

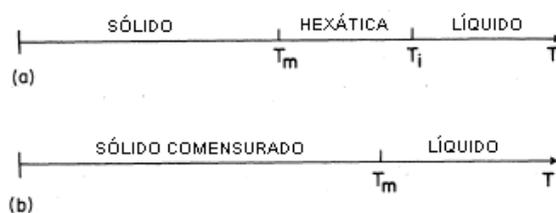


Figura 2.8 - Sequência de transições para o derretimento de uma camada adsorvida sobre um substrato (a) liso (fase incomensurada) e (b) retangular (fase comensurada de baixa ordem).

Fonte: Adaptada de Nelson and Halperin (1979).

baixa ordem, a transição de derretimento não é muito diferente da transição ordem-desordem descrita na Subseção 2.1.1, cujo comportamento esperado é mostrado na Figura 2.8(b).

2.2 Camadas adsorvidas conduzidas

Nos últimos anos tem havido um esforço crescente para tentar compreender a força de atrito entre duas superfícies deslizantes em escala microscópica. Compreende-se que, no caso de superfícies com lubrificante, a monocamada fortemente ligada nas regiões de maior contato entre as duas superfícies desempenha um papel crucial na determinação do atrito de deslizamento macroscópico. Ao mesmo tempo, novas ferramentas experimentais tais como a microbalança de cristal de quartzo (QCM) (KRIM *et al.*, 1991) e o microscópio de força atômica (AFM) (PERSSON, 1998) permitem a investigação direta da força de atrito em escala atômica. Assim, a questão central para a compreensão teórica das superfícies lubrificadas e do atrito de deslizamento em escala atômica é determinar como uma camada adsorvida responde a uma força externa. Persson (PERSSON, 1992; PERSSON, 1995; PERSSON, 1993b) fez uma série de estudos pioneiros sobre este problema com base em um modelo de uma camada de partículas interagindo com potenciais de Lennard-Jones. As principais considerações feitas por ele neste modelo são apresentadas em dois exemplos a seguir.

Considere um bloco sobre um substrato separado por uma monocamada de moléculas lubrificantes como mostrado na Figura 2.9a (esquerda). Uma força externa F_{ext} atua sobre o bloco paralela ao substrato. Se for considerado um caso estacionário (isto é, o bloco não acelerado) a mesma força F_{ext} deve atuar sobre a camada lubrificante. Se A é a área de contato entre o bloco e o substrato, então o bloco irá atuar com uma tensão tangencial $\sigma = F_{ext}/A$ sobre a camada lubrificante. A força tangencial real \vec{F} que age sobre uma determinada molécula do lubrificante devido à ação do bloco irá flutuar no tempo, mas tem um valor médio $\sigma\delta A$, onde δA é a área ocupada por uma molécula lubrificante. Em um tratamento de campo médio podemos remover o bloco e supor que a força $F = \sigma\delta A$ atua sobre cada adsorbato e estudar o problema do deslizamento como mostrado na Figura 2.9a (direita). Esta teoria de campo médio deve ser uma boa aproximação enquanto a camada de lubrificação for homogênea.

Em seguida, considere o fluxo de um fluido acima de uma superfície sólida plana, como mostra a Figura 2.9b (esquerda). Supomos que uma monocamada de moléculas do fluido está adsorvida na superfície. O fluido exercerá uma tensão tangencial σ sobre a camada de moléculas adsorvidas dada por $\sigma = \mu\partial v_x/\partial z$, onde μ é a viscosidade do fluido. A força tangencial real F que atua sobre uma determinada molécula adsorvida devido ao escoamento do fluido flutuará no tempo, mas tem um valor médio $\sigma\delta A$. Em um tratamento de campo médio podemos supor que a força $F = \sigma\delta A$

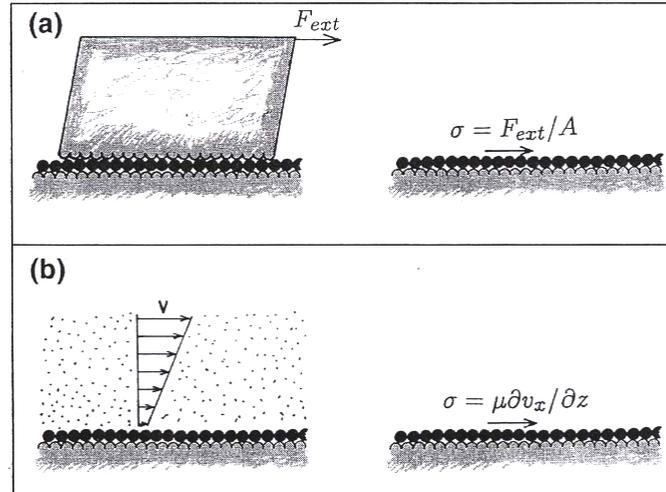


Figura 2.9 - (a) Esquerda: Um bloco deslizando sobre um substrato com uma monocamada de moléculas lubrificante (pontos escuros) Uma força externa \vec{F}_{ext} atua sobre o bloco paralela ao substrato. Direita: Em uma aproximação de campo médio o efeito do bloco sobre a camada lubrificante é substituída por uma tensão tangencial uniforme $\sigma = F_{ext}/A$ atuando sobre a monocamada adsorvida. (b) Esquerda: Um fluido escoando acima de uma superfície sólida plana com uma monocamada lubrificante de moléculas adsorvidas (pontos pretos). Direita: Aproximação de campo médio.
 Fonte: Adaptada de Persson (1998).

atua sobre cada adsorbato e estudar o problema do deslizamento como mostrado na Figura 2.9d (direita).

2.2.1 Atrito de deslizamento e transição de desancoramento

Para caracterizar a resposta da velocidade de uma camada atômica adsorvida a uma força externa é necessário definir o atrito de deslizamento η . Quando o potencial de aprisionamento é suficientemente alto, uma fase pode se manter aprisionada para forças pequenas se não houver flutuações térmicas presentes. Isto significa que, em temperatura zero, existe uma força crítica finita f_c acima da qual o sistema começa a se mover. Para muitos sistemas verifica-se que um pouco acima do limiar f_c a velocidade de deriva v_d mostra uma dependência com uma lei de potência em relação à força externa aplicada f dada por

$$v_d \propto (f - f_c)^\zeta. \quad (2.2)$$

Quando este comportamento é considerado como um fenômeno crítico dinâmico, o expoente da lei de potência ζ da correspondente *transição de desancoramento* pode ser explicado como sendo o resultado do comportamento de escala do sistema próximo ao limiar (FISHER, 1983) com a correspondente divergência nas escalas de tempo e comprimento. Em geral, o valor observado de ζ pode depender do sistema e de sua dimensionalidade. Para um meio puramente elástico com desordem congelada, parece existir um valor universal que depende da dimensionalidade do sistema, desde que os efeitos de inércia sejam desprezíveis (MIDDLETON; FISHER, 1991; MIDDLETON et al., 1992). Para o caso de uma fase inicialmente comensurada em um potencial de aprisionamento periódico sem desordem é esperado um expoente de lei de potência $\zeta = 1/2$, independente da dimensão do sistema. Neste caso, o comportamento limiar pode ser interpretado como o comportamento de uma única partícula submetida a um potencial periódico (FISHER, 1983; GRÜNER et al., 1981; MYERS; SETHNA, 1993). No limite de altos valores da força $(f - f_c)/f_c \gg 1$ o sistema estará em movimento e a relação entre a força de condução e a velocidade de deriva define o coeficiente de atrito de deslizamento como

$$\eta_s = \frac{f}{v_d}. \quad (2.3)$$

O simples modelo de Frenkel-Kontorova (FK) em 2D (CHAIKIN; LUBENSKY, 2007) e outros modelos elásticos semelhantes tem sido utilizados para o estudo da transição de desancoramento e do atrito de deslizamento entre monocamadas adsorvidas (PERSSON, 1998; GRANATO; YING, 1999). Embora estes modelos consideram defeitos topológicos na forma de paredes de domínios, eles não levam em conta deformações plásticas da camada devido a outros defeitos, tais como deslocamentos. Estes defeitos são particularmente importantes quando ocorre uma transição das fases comensurada-incomensurada entre duas estruturas cristalinas diferentes, na presença de flutuações térmicas ou de desordem congelada, que devem ser considerados para uma descrição mais realística do sistema. Tais defeitos podem ser automaticamente incluídos em um modelo totalmente microscópico envolvendo interações atômicas se potenciais de interação mais realísticos forem utilizados. Entretanto, as complexidades de modelos totalmente microscópicos limitam severamente as dimensões do sistema que podem ser estudados numericamente, mesmo quando potenciais simples como o de Lennard-Jones são utilizados para descrever as interações (PERSSON, 1993a; GRANATO; YING, 2000).

Quando a transição de desancoramento é descontínua, efeitos de histerese podem ocorrer e, como resultado, surgem duas forças críticas diferentes $f_c^{in} > f_c^{de}$, correspondendo aos valores críticos para aumentar a força de zero e reduzir a força a zero, respectivamente. Uma questão fundamental na modelagem de tais sistemas é a origem dessa histerese. Sabe-se que efeitos de histerese podem ocorrer em sistemas subamortecidos, onde efeitos inerciais estão presentes. Entretanto, simulações de dinâmica molecular em um modelo 2D de uma camada adsorvida com potencial de interação Lennard-Jones e para valores crescentes do coeficiente de atrito sugeriu, a partir de argumentos analíticos, que a histerese deveria permanecer no limite superamortecido (PERSSON, 1998; PERSSON, 1995). Por outro lado, os resultados para o modelo puramente elástico de FK revela que, embora o comportamento da histerese é semelhante ao modelo de Lennard-Jones para amortecimento fraco, a histerese desaparece no limite superamortecido (GRANATO; YING, 1999). Os diferentes comportamentos podem ser devidos à ausência de defeitos gerados durante as transições de desancoramento, que são permitidas no modelo de Lennard-Jones mas não são no modelo elástico de FK. Na verdade, pode-se justificar o surgimento da histerese pela presença de defeitos topológicos na rede, tais como deslocamentos em sistemas bi-dimensionais (FISHER, 1985), mesmo na ausência de efeitos inerciais. Assim, espera-se que a dinâmica superamortecida seja capaz de descrever o comportamento da histerese em duas dimensões, desde que o modelo incorpore deformações plásticas e elásticas. Para ondas de densidade de cargas, onde o potencial de aprisionamento é desordenado, existe na literatura uma variedade de modelos teóricos que permitem a presença de deslocamentos e de flutuações térmicas (KARTTUNEN et al., 1999) e que apresentam um comportamento elástico e de histerese em concordância com resultados experimentais (RINGLAND et al., 1999). Entretanto, na ausência de desordem, o possível comportamento de histerese em tais modelos não tem sido investigado.

3 MODELAMENTO DE CAMPO DE FASE CRISTALINO

Neste capítulo é apresentado as principais características da modelagem de campo de fase, com destaque para o modelo de campo de fase cristalino (CFC) em duas dimensões.

3.1 Modelo de Campo de Fase

Atualmente a modelagem de campo de fase é utilizada para o estudo de vários fenômenos da física dos materiais. Originada da teoria das transições de fase de Landau (LANDAU, 1937) e do funcional de energia livre de Ginzburg-Landau (GINZBURG; LANDAU, 1950), a metodologia de campo de fase teve sucesso na descrição de vários fenômenos em escala mesoscópica, tais como, padrões de solidificação, nucleação, crescimento de grãos, convecção de fluidos e transformações multifásicas e de multi-escala.

O termo *campo de fase* provavelmente é derivado de um dos seus primeiros métodos de aplicação na evolução de fases fundidas e ligas. Em vez de usar partículas (como em DM) ou linhas matemáticas (como em DD), o método de campo de fase representa materiais microestruturados por um ou vários campos contínuos $\phi(\vec{x})$. O significado específico dos vários campos depende da situação de interesse. Por exemplo, em um crescimento de um cristal a partir de seu estado de fusão, um campo de fase pode ser usado para descrever como diferentes fases (ou estados) são distribuídas no volume do material. Por exemplo, é possível associar a fase sólida com $\phi \approx 1$ e a fase líquida (fundida) com $\phi \approx -1$. Alternativamente, $\phi(\vec{x})$ pode descrever a concentração de uma espécie química na localização \vec{x} em uma liga binária. Como outro exemplo, diferentes valores de ϕ podem corresponder a diferentes variações de martensita em uma liga de ferro-carbono austenitizada.

Considere um sistema especificado por um conjunto de campos de fase $\{\phi_\alpha(\vec{x})\}$. A principal hipótese no método de campo de fase é que os campos devem evoluir de uma maneira que reduza a energia livre total F , que é um funcional de $\{\phi_\alpha(\vec{x})\}$. As equações do movimento para os campos são derivados tomando as derivadas variacionais da energia livre F com relação à $\{\phi_\alpha(\vec{x})\}$. As equações diferenciais parciais resultantes são então resolvidas numericamente sobre uma grade regular. Portanto, a formulação de uma simulação do método de campo de fase geralmente envolve os quatro passos seguintes:

1. Selecione os campos de fase $\{\phi_\alpha(\vec{x})\}$ e defina seus limites de variação;
2. Escreva o funcional da energia livre $F[\phi_\alpha(\vec{x})]$;
3. Obtenha as equações de evolução para $\{\phi_\alpha(\vec{x})\}$;
4. Selecione métodos numéricos para resolver as equações de evolução.

A escolha do funcional da energia livre reflete a natureza do problema, mas também deixa muito espaço para exercitar nossa intuição. Por simplicidade, vamos considerar um caso de apenas um campo de fase $\phi(\vec{x})$. Uma forma amplamente utilizada para F é a seguinte:

$$F[\phi(\vec{x})] = \int \left[f(\phi(\vec{x})) + \epsilon |\nabla \phi(\vec{x})|^2 \right] d^3 \vec{x}, \quad (3.1)$$

onde $f(\phi)$ é a contribuição do *bulk* para densidade da energia livre. O segundo termo dentro do integrando é uma correção devido as variações do campo de fase, que dá origem a uma energia interfacial entre os domínios de fases diferentes. A expressão da energia livre na Equação 3.1 é *local*, por que o integrador (densidade de energia livre em \vec{x}) é completamente determinado pelo campo de fase e suas derivadas no ponto \vec{x} , independente dos valores do campo de fase em outros pontos. Desde que não haja necessidade de considerar interações de longo alcance, a forma local para a energia livre é muitas vezes suficiente. Em outras situações pode ser necessário utilizar uma forma da energia livre *não local*, tal como

$$F[\phi(\vec{x})] = \int \left[f(\phi(\vec{x})) + \epsilon |\nabla \phi(\vec{x})|^2 \right] d^3 \vec{x} + \int \int \phi(\vec{x}) \Xi(\vec{x} - \vec{x}') \phi(\vec{x}') d^3 \vec{x} d^3 \vec{x}'. \quad (3.2)$$

O segundo termo do lado direito da expressão do funcional da energia livre inclui uma função kernel *não-local*, $\Xi(\vec{x} - \vec{x}')$, que descreve a energia de interação entre o campo de fase em dois pontos diferentes, \vec{x} e \vec{x}' . A forma não local para energia livre é necessária quando interações elásticas de longo alcance tem que ser consideradas, tais como para simulações de deslocamentos.

A seguir utilizaremos a Equação 3.1 para encontrar equações de evolução para duas situações simples mas bastante representativas. No primeiro caso, o campo de fase é não conservado, levando à equação de Ginzburg-Landau. No segundo caso, o campo

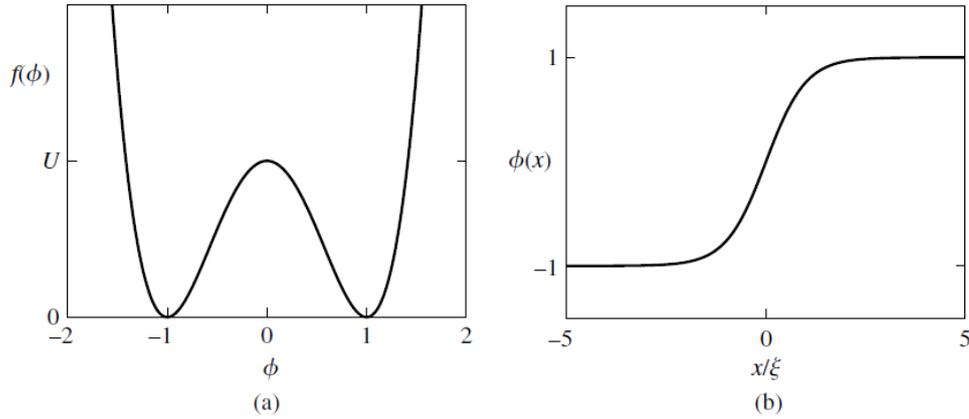


Figura 3.1 - (a) A função densidade de energia livre do *bulk* dada pela Equação 3.3. (b) A solução para coexistência sólido-líquido.
 Fonte: Adaptada de Bulatov and Cai (2006).

de fase é conservado, resultando na equação de Cahn-Hilliard, frequentemente utilizada para descrever a difusão de espécies químicas (BULATOV; CAI, 2006).

3.1.1 Equação de Ginzburg-Landau

Como um exemplo, considere um modelo de crescimento de cristais por solidificação a partir do estado de fusão. Na formulação mais simples, basta usar um único campo de fase, $\phi(\vec{x})$, tal que $\phi(\vec{x}) \approx +1$ se o material na posição \vec{x} é sólido, e $\phi(\vec{x}) \approx -1$ se for líquido. Para representar a preferência do sistema de estar em qualquer um dos dois estados, $+1$ ou -1 , a densidade de energia livre do *bulk* pode ser escrita como

$$f(\phi) = U(\phi - 1)^2(\phi + 1)^2. \quad (3.3)$$

Como mostrado na Figura 3.1, $f(\phi)$ tem dois mínimos de mesma profundidade em $\phi = \pm 1$ e pode descrever a coexistência das fases sólida e líquida. O mínimo global do funcional da energia livre $F[\phi(\vec{x})]$ é atingido quando $\phi(\vec{x})$ é $+1$ ou -1 em qualquer lugar, isto é, quando o sistema é sólido ou líquido em todo o volume.

A derivada variacional negativa de F com relação a $\phi(\vec{x})$, isto é $-\delta F[\phi]/\delta\phi$, pode ser considerada como uma força generalizada no campo de fase $\phi(\vec{x})$. Mudar $\phi(\vec{x})$ por uma pequena quantidade na direção de $-\delta F[\phi]/\delta\phi$ garante uma redução de F enquanto $-\delta F[\phi]/\delta\phi$ não for zero. Como $\phi(\vec{x})$ descreve se o sistema é sólido ou

líquido em uma localização \vec{x} , ele não tem que ser conservado. Um modelo simples para o sistema evoluir para seu estado de mínima energia livre é fazer a derivada no tempo de $\phi(\vec{x})$ proporcional a $-\delta F[\phi]/\delta\phi$, isto é,

$$\begin{aligned}\frac{\partial\phi}{\partial t} &= -k\frac{\delta F[\phi]}{\delta\phi} \\ &= -k\left[\frac{\partial f}{\partial\phi} - 2\epsilon\nabla^2\phi\right],\end{aligned}\tag{3.4}$$

onde k é uma taxa de relaxação constante. Esta equação é frequentemente chamada de Ginzburg-Landau ou equação de Allen-Cahn. Na literatura, o lado direito desta equação muitas vezes inclui um termo de “ruído” extra para considerar flutuações térmicas (BULATOV; CAI, 2006).

3.1.2 Equação de Cahn-Hilliard

No segundo exemplo, vamos supor que o campo ϕ é a concentração de uma espécie química em uma liga binária substitucional AB . Na ausência de transformações químicas, a quantidade total das duas espécies deve permanecer constante, caracterizando assim um exemplo de um campo conservado. Vamos identificar $n_A = (\phi+1)/2$ como a concentração da espécie A. Então, $\phi = 1$ corresponde ao estado de puro A e $\phi = -1$ corresponde ao estado de puro B. Com o campo assim definido, agora é possível usar a mesma função densidade de energia livre (Equação 3.3) para descrever esta situação aparentemente diferente. A afirmação de que $\phi(\vec{x})$ é um campo conservado significa que $\phi(\vec{x})$ não pode variar arbitrariamente, mas qualquer aumento de ϕ em \vec{x} deve ser acompanhado de uma redução ϕ nas vizinhanças de \vec{x} e vice-versa. Esta condição de conservação pode ser expressa através da equação da continuidade:

$$\frac{\partial\phi(\vec{x})}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}(\vec{x}) = 0,\tag{3.5}$$

onde $\vec{J} = (J_x, J_y, J_z)$ é o vetor de fluxo do campo ϕ . Por exemplo, J_x é a quantidade de ϕ fluindo na direção x por unidade de área por unidade de tempo. A Equação 3.5 estabelece que a taxa de acúmulo local de $\phi(\vec{x})$ deve ser igual a diferença entre o fluxo de entrada e de saída de ϕ na posição (\vec{x}) .

Semelhante ao exemplo da Subseção 3.1.1, a redução da energia livre total fornece a força motriz para evolução do campo. No entanto, neste caso, a energia livre só

pode diminuir por *redistribuição* do campo ϕ de um lugar para outro. É razoável esperar que o campo fluiria de modo a tornar a força de condução, $-\delta F/\delta\phi(\vec{x})$, mais uniformemente distribuída para todos os valores de \vec{x} . Portanto, o modelo de evolução mais simples neste caso é deixar o fluxo de J ser proporcional ao gradiente espacial da força de condução, ou seja,

$$\vec{J} = -M\nabla\mu \quad (3.6)$$

$$\mu \equiv \frac{\delta F}{\delta\phi}, \quad (3.7)$$

onde μ é muitas vezes chamado de *potencial químico generalizado* e M é um *coeficiente de difusão*. Portanto, a equação do movimento é (BULATOV; CAI, 2006)

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = \nabla \cdot \left[M\nabla \left(\frac{\delta F}{\delta\phi} \right) \right]. \quad (3.8)$$

3.2 Modelo de Campo de Fase Cristalino

Um dos novos rumos da teoria do campo de fase é a proposta dos campos de fase cristalinos (CFCs) (ELDER et al., 2002) utilizados para simular materiais na escala microscópica. O modelo de CFC se baseia na forma da energia livre de Brazovskii (BRAZOVSKII, 1975) que pode também ser considerada como uma transposição do modelo de formação de padrões de Swift-Hohenberg (SH) (SWIFT; HOHENBERG, 1977) para sólidos cristalinos. Como resultado o modelo de CFC simula de forma eficiente transições líquido-sólidos (ELDER; GRANT, 2004), difusão de defeitos (BERRY et al., 2006) e formação de vidro (BERRY et al., 2008).

No modelo de CFC o estado do sistema é descrito por um campo de densidade contínuo, $\Phi(\vec{r})$, que é constante para um líquido e forma um padrão periódico em uma fase cristalina. Nesse modelo o funcional da energia livre pode ser escrito como (ELDER; GRANT, 2004, 2004):

$$F = \int d\vec{r} \left[\frac{a\Delta T}{2} \Phi(\vec{r})^2 + u \frac{\Phi(\vec{r})^4}{4} + \frac{\Phi(\vec{r})}{2} G(\nabla^2) \Phi(\vec{r}) \right], \quad (3.9)$$

onde $G(\nabla^2) = \lambda(q_0^2 + \nabla^2)^2$ e $a\Delta T = (T - T_m)$ representa o desvio da temperatura em

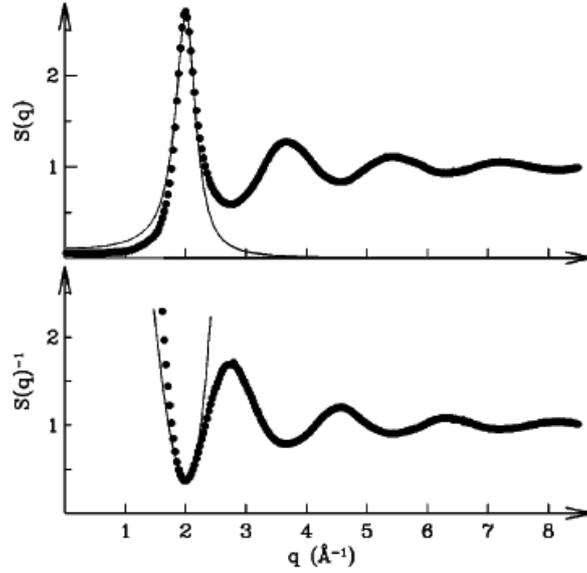


Figura 3.2 - Gráfico do melhor ajuste do pico de primeira ordem para $G(\nabla^2) = \lambda(q_o^2 + \nabla^2)^2$. Os pontos correspondem ao fator de estrutura experimental para o ^{36}Ar na $T=85$ K.

Fonte: Adaptada de Elder and Grant(2004).

relação à temperatura de derretimento de campo médio T_m . A [Equação 3.9](#) descreve um cristal com o primeiro vetor da rede recíproca de magnitude q_o , enquanto as propriedades elásticas podem ser ajustadas pelos parâmetros λ , u e q_o . Os parâmetros do modelo podem ser ajustados para reproduzir a constante de rede e as propriedades desejadas (constante elástica, energia de superfície ou a quebra de miscibilidade de solidificação) do material estudado. Como exemplo observe o gráfico do ajuste para o argônio na [Figura 3.2](#).

A versão do modelo de CFC apresentada na [Equação 3.9](#) é também chamada de modelo de CFC de Swift-Hohenberg. Ele pode ser derivado de uma aproximação da Teoria do Funcional Densidade (DFT) de congelamento, como obtido por Elder e colaboradores ([ELDER et al., 2007](#)). As propriedades do modelo nos casos de 1D e 2D podem ser encontradas em [Elder e Grant \(2004\)](#), enquanto para o caso 3D em [Wu e Karma \(2007\)](#). Nesta secção serão apresentadas as propriedades básicas do modelo em duas dimensões, de acordo com os cálculos feitos nas referências citadas acima. Para o objetivo desta tese será utilizada apenas a versão 2D do modelo.

Para cálculos numéricos é mais conveniente reescrever a energia livre em unidades

adimensionais (ELDER; GRANT, 2004) dadas por:

$$\vec{x} = q_o \vec{r}, \quad \psi = \Phi \sqrt{\frac{u}{\lambda q_o^4}}, \quad r = \frac{a \Delta T}{\lambda q_o^4}, \quad \tau = \Gamma \lambda q_o^4 t \quad (3.10)$$

Nessas unidades o funcional da energia livre torna-se,

$$F = \frac{f}{\lambda^2 q_o^{8-d}/u} = \int d\vec{x} \left[\frac{\psi}{2} \omega(\nabla^2) \psi + \frac{\psi^4}{4} \right], \quad (3.11)$$

onde ψ é um campo de fase e $\omega(\nabla^2) = r^2 + (q_o^2 + \nabla^2)^2$. Desde que ψ seja um campo conservado, ele deve obedecer a equação da continuidade cujo termo de fluxo é dado por $\nabla \bullet \vec{j} = \nabla^2(\delta F/\delta \psi)$,

$$\frac{\partial \psi(\vec{x})}{\partial \tau} = \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \psi(\vec{x})} + \zeta = \nabla^2(\omega(\nabla^2)\psi(\vec{x}) + \psi(\vec{x})^3) + \zeta(\vec{x}) \quad (3.12)$$

onde ζ tem média zero, $\langle \zeta(\vec{x}_1, \tau_1) \zeta(\vec{x}_2, \tau_2) \rangle = D \nabla^2 \delta(\vec{x}_1 - \vec{x}_2) \delta(\tau_1 - \tau_2)$ e D é uma constante. As equações 3.11 e 3.12 tem sido utilizadas para estudar uma variedade de fenômenos onde existem deformações elásticas e/ou plásticas, tais como, energia de contorno de grãos entre grãos desalinhados, flambagem e nucleação de deslocções na fase líquida em crescimento epitaxial, efeito Hall-Petch reverso em materiais nono-cristalinos, crescimento de grãos e fratura dúctil (ELDER; GRANT, 2004).

Em sistemas 2D o funcional da energia livre (Equação 3.11), na ausência de potencial externo, é minimizado para três soluções distintas do campo adimensional ψ . Essas soluções são: constante, faixas e pontos (partículas). Elder e Grant (2004) resolveram a Equação 3.11 em uma aproximação de modo único para uma fase triangular. Eles consideraram que a solução era formada por máximos da densidade de uma rede triangular, correspondendo a uma fase cristalina. Em geral, essa solução pode ser escrita como:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{n,m} a_{n,m} e^{i \vec{G}_{nm} \cdot \vec{r}} + \bar{\psi}, \quad (3.13)$$

onde $\vec{G}_{nm} \equiv n \vec{b}_1 + m \vec{b}_2$, \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são vetores da rede recíproca e $\bar{\psi}$ é o valor médio de ψ . Para uma rede triangular os vetores da rede recíproca podem ser escritos como:

$$\vec{b}_1 = q_t \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \hat{x} + \frac{1}{2} \hat{y} \right), \quad \vec{b}_2 = q_t \hat{y} \quad (3.14)$$

sendo $q_t = 2\pi/(a_t\sqrt{3}/2)$ e a_t a distância entre vizinhos locais, máximos de ψ (que correspondem as posições atômicas). Para uma aproximação de primeiro modo, seis pares (n,m) são considerados, $(0, \pm 1), (\pm 1, 0), (-1, 1)$ e $(1, -1)$, para $|\vec{G}_{n,m}| = q_t$. Considerando a simetria da rede e o fato que a densidade é uma grandeza real, todas as amplitudes $a_{n,m}$ são iguais para os pares (n,m) . Assim, o campo pode ser escrito, em uma aproximação de modo único, como

$$\psi_t = A_t \left[\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}q_t x\right) \cos\left(\frac{1}{2}q_t y\right) - \frac{1}{2} \cos(q_t y) \right] + \bar{\psi}, \quad (3.15)$$

onde A_t e q_t são determinados através da minimização da energia livre. Substituindo a Equação 3.15 na Equação 3.11 e integrando em todo espaço, obtemos

$$F_t/S = \frac{45}{512}A_t^4 - \bar{\psi} \frac{3}{16}A_t^3 + \frac{3}{16}(3\bar{\psi} + r + (q_o^2 - q_t^2)^2)A_t^2 + F_c/S, \quad (3.16)$$

onde S é a área do sistema. A energia livre é minimizada para $q_t = q_o$ e $A_t = \frac{4}{5} \left(\bar{\psi} + \text{sign}(\bar{\psi}) \sqrt{-15r - 36\bar{\psi}^2} \right)$, onde $\text{sing}(\bar{\psi}) = -1$ para $\bar{\psi} < 0$ e $\text{sing}(\bar{\psi}) = 1$ para $\bar{\psi} > 0$. A energia livre para fase triangular é

$$F_t^{min}/S = -\frac{13}{500}\bar{\psi}^4 - \frac{1}{10}r^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{7}{25}r + q_o^4\right)\bar{\psi}^2 + \frac{4}{25}|\bar{\psi}| \left(\frac{4}{5}\bar{\psi}^2 + \frac{1}{3}r\right) \sqrt{-15r - 36\bar{\psi}^2}. \quad (3.17)$$

Para determinar o diagrama de fase em 2D, a energia livre das diferentes fases (constante, faixas e triangular) devem ser comparadas. Além disso, desde que ψ seja um campo conservado, a construção de Maxwell de áreas iguais pode ser utilizada para determinar as regiões de coexistência. Os diagramas de fase calculados analiticamente por Elder e Grant (2004), utilizando esse procedimento, são apresentados na Figura 3.3.

As propriedades elásticas da fase triangular podem ser obtidas através do cálculo dos custos de energia para deformar o estado de equilíbrio. Em duas dimensões vários tipos de deformações são consideradas através da aplicação de formas modificadas da Equação 3.15, isto é, $\psi_t(x/(1-\epsilon), y/(1+\epsilon))$ (bulk), $\psi_t(x + \epsilon y, y)$ (cisalhamento) e $\psi_t(x(1-\epsilon), y(1+\epsilon))$ (distorção). Nos cálculos ϵ representa a deformação adimensional.

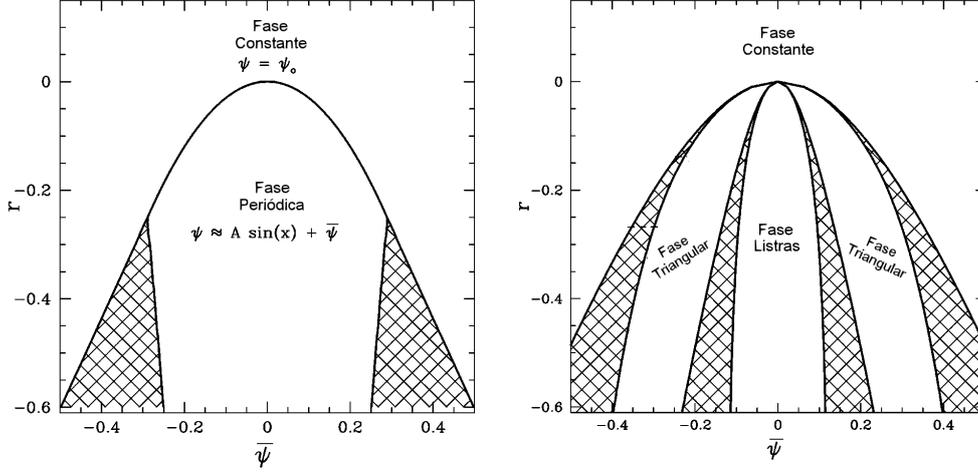


Figura 3.3 - Gráfico dos diagramas de fase para o modelo de CFC 1D(esquerda) e 2D(direita).
 Fonte: Adaptada de Elder and Grant(2004).

Os resultados dos cálculos realizados por Elder et al. (ELDER; GRANT, 2004) são:

$$\begin{aligned}
 F_{bulk}/S &= F_t^{min}/S + \alpha\epsilon^2 + \dots, \\
 F_{cis.}/S &= F_t^{min}/S + (\alpha/8)\epsilon^2 + \dots, \\
 F_{dis.}/S &= F_t^{min}/S + (\alpha/2)\epsilon^2 + \dots,
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

com $\alpha = (3A_t^2 k_o^4)/4$. Utilizando estes resultados as constantes elásticas podem ser calculadas, levando em conta que para um sistema em duas dimensões temos (CHAIKIN; LUBENSKY, 2007)

$$\begin{aligned}
 F_{bulk}/S &= F_t^{min}/S + (C_{11} + C_{12})\epsilon^2 + \dots, \\
 F_{cis.}/S &= F_t^{min}/S + (C_{44}/2)\epsilon^2 + \dots, \\
 F_{dis.}/S &= F_t^{min}/S + (C_{11} - C_{12})\epsilon^2 + \dots,
 \end{aligned} \tag{3.19}$$

As constantes elásticas são dadas por

$$C_{11}/3 = C_{12} = C_{44} = \alpha/4 \tag{3.20}$$

Estes resultados são consistentes com sistemas de simetria triangular em duas dimensões, isto é, $C_{11} = C_{12} + 2C_{44}$, mas este modelo é restrito a materiais com $C_{11} = 3C_{12}$. Os parâmetros da expressão da energia livre podem ser escolhidos para obter qualquer C_{11} , mas C_{12} não pode ser variado independentemente. Com estes resultados, os módulos elásticos padrões e as constantes podem ser determinadas:

Módulo do Bulk	$B = \alpha/2$
Módulo de Cisalhamento	$\mu = \alpha/4$
Módulo de Young	$Y_{2d} = 3\alpha/3$
Razão de Poisson	$\sigma = 1/3$.

3.3 Modelo de Campo de Fase Cristalino com potencial externo

No modelo de CFC o efeito de um substrato (potencial externo) é introduzido adicionando-se um termo de acoplamento linear $\int V(\vec{x})\psi(\vec{x})d\vec{x}$ no funcional da energia livre dado pela [Equação 3.11](#):

$$F = \int d\vec{x} \left[\frac{\psi}{2} (r + (q_o^2 + \nabla^2)^2)\psi + \frac{\psi^4}{4} + V(\vec{x})\psi(\vec{x}) \right], \quad (3.21)$$

O potencial periódico de aprisionamento é caracterizado pela amplitude do acoplamento V_o e o descasamento relativo δ_m entre o potencial externo e a monocamada adsorvida

$$\delta_m = \frac{q_o - q_s}{q_o}, \quad (3.22)$$

onde $q_o = 2\pi/a_o$ (a_o é a distância entre dois máximos de ψ) e $q_s = 2\pi/a_s$ (a_s é a distância entre dois mínimos do potencial). Espera-se que no limite $V_o \rightarrow 0$ ou sob um acoplamento relativamente pequeno, o sistema permanecerá em um estado incomensurado (IC). No limite oposto, ou seja, para V_o alto, o potencial de aprisionamento dominará e o sistema permanecerá em um estado comensurado (C) com o potencial, isto é, a razão entre o vetor da rede recíproca da camada (q_o) e o vetor da rede recíproca formada pelo potencial de aprisionamento (q_s) é um número racional.

Numericamente, na ausência de flutuações térmicas, o estado de equilíbrio é obtido

através da resolução da equação do movimento ((ACHIM, 2009)):

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \nabla^2 \frac{\delta F[\psi]}{\delta \psi} = \nabla^2 [(r + (q_o^2 + \nabla^2)^2)\psi + \psi^3 + V]. \quad (3.23)$$

Como exemplo, considere um potencial externo de simetria quadrada, dado por:

$$V(x, y) = V_o [\cos(q_s x) + \cos(q_s y)], \quad (3.24)$$

onde $q_s = 2\pi/a_s$.

Com o potencial externo, o modelo de CFC corresponde a uma descrição contínua da transição das fases comensurada-incomensurada e pode descrever, por exemplo, uma camada adsorvida sobre a face (100) de um cristal *fcc* (PATRYKIEJEW et al., 2001).

Para entendermos a influência do potencial externo $V(x,y)$ sobre a solução de mínima energia, podemos fazer uma análise de Fourier da densidade de equilíbrio. Considerando a simetria triangular intrínseca e o potencial externo de simetria quadrada (substrato), o sistema é melhor descrito pela combinação de modos quadrados e hexagonais(HSMA). Nesse caso, a aproximação HSMA correspondente pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \psi_{HMSA} = & A_1 \cos(q_s x) \cos(q_s y) + A_2 [\cos(2q_s x) + \cos(2q_s y)] + \\ & A_t [\cos(q_t x) \cos(q_t y / \sqrt{3}) - \cos(2q_t y / \sqrt{3/2})] + \bar{\psi} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Essa expansão de Fourier inclui o modo único para uma rede triangular (Equação 3.15) e os dois primeiros harmônicos para o modo comensurado com simetria quadrada. Em geral, eles descrevem uma fase incomensurada correspondendo a uma fase triangular distorcida pela simetria quadrada do potencial externo (substrato). Entretanto, quando o descasamento é suficientemente grande e/ou o valor do potencial externo é suficientemente forte, a solução que minimiza a energia livre corresponderá a uma diminuição de A_t e o surgimento de uma fase comensurada.

A densidade da energia livre no HSMA é dada por:

$$\begin{aligned}
F^{HMSA}/S = & \frac{9}{256}A_1^4 + \frac{9}{16}A_2^4 + A_1^2\left(\frac{1}{8} + \frac{r}{8} + \frac{3\bar{\psi}^2}{8} - \frac{1}{2}q_s^2 + \frac{1}{2}q_s^4\right) \\
& + A_2^2\left(\frac{1}{2} + \frac{3\bar{\psi}^2}{2} + r\frac{1}{2} + 8q_s^4 - 4q_s^2\right) + \frac{9}{16}A_t^2\left(\frac{1}{4}A_1^2 + A_2^2\right) \\
& + A_1^2\left(\frac{9}{16}A_2^2 + \frac{3}{4}A_2\bar{\psi}\right) + \frac{V_o A_1}{4} + \frac{F^t}{S}
\end{aligned} \tag{3.26}$$

Os coeficientes A_t , A_1 e A_2 são desconhecidos e podem ser escolhidos de tal forma que minimize a densidade da energia livre.

As expressões analíticas para energia livre podem ser utilizadas para obter o diagrama de fase do modelo de CFC aprisionado como função do potencial de aprisionamento V_o e do descasamento δ_m .

A [Figura 3.4](#) mostra exemplos de diagramas de fase obtidos com esse modelo no estado fundamental ([ACHIM et al., 2006](#)). O diagrama de fase da [Figura 3.4\(a\)](#) foi calculado analiticamente através da aproximação HSMA e o diagrama da [Figura 3.4\(b\)](#) foi obtido numericamente através do monitoramento do fator de estrutura $S(|\vec{q}|)$ para diferentes valores de q . O fator de estrutura é definido como a transformada de Fourier da função de correlação densidade-densidade de um par de átomos adsorvidos, cuja expressão é dada por:

$$S(q) = |\psi(q)|^2, \quad \psi(q) = \sum_r \psi(\vec{r})e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \tag{3.27}$$

Na [Figura 3.5](#) temos uma seqüência de configurações espaciais do campo $\psi(x, y)$, no estado fundamental, e o fator de estrutura $S(q)$ associado, mostrando como ocorre a transição das fases comensurada-incomensurada ([ACHIM et al., 2006](#)).

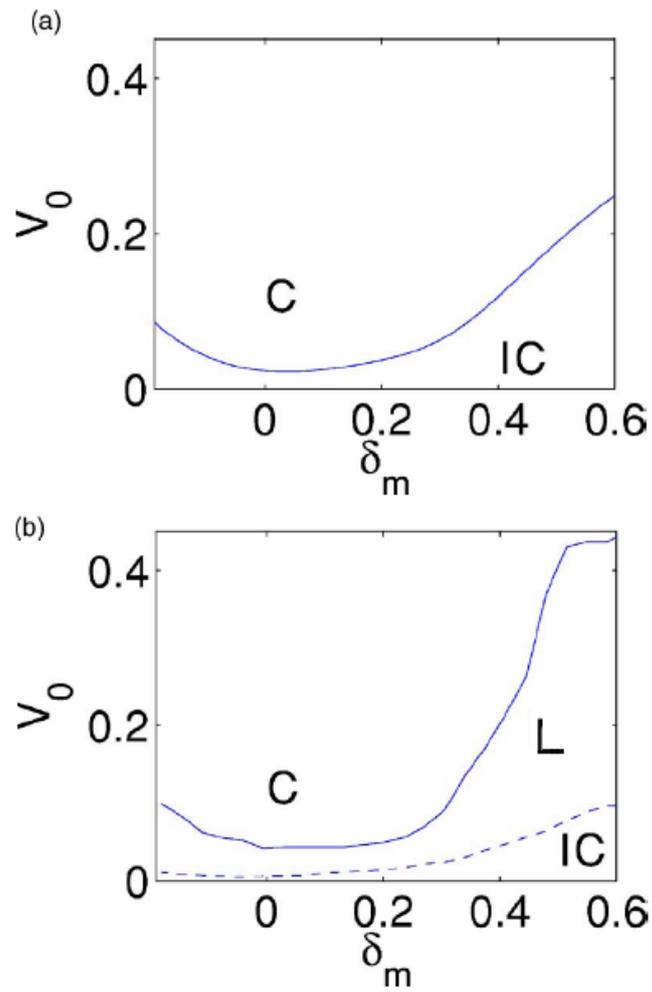


Figura 3.4 - (a) Diagrama de fase calculado analiticamente usando a aproximação HSMA. (b) O correspondente diagrama de fase obtido numericamente. C, IC e L correspondem as fases comensurada, incomensurada e tipo-líquido. Fonte: Adaptada de Achim et al.(2006).

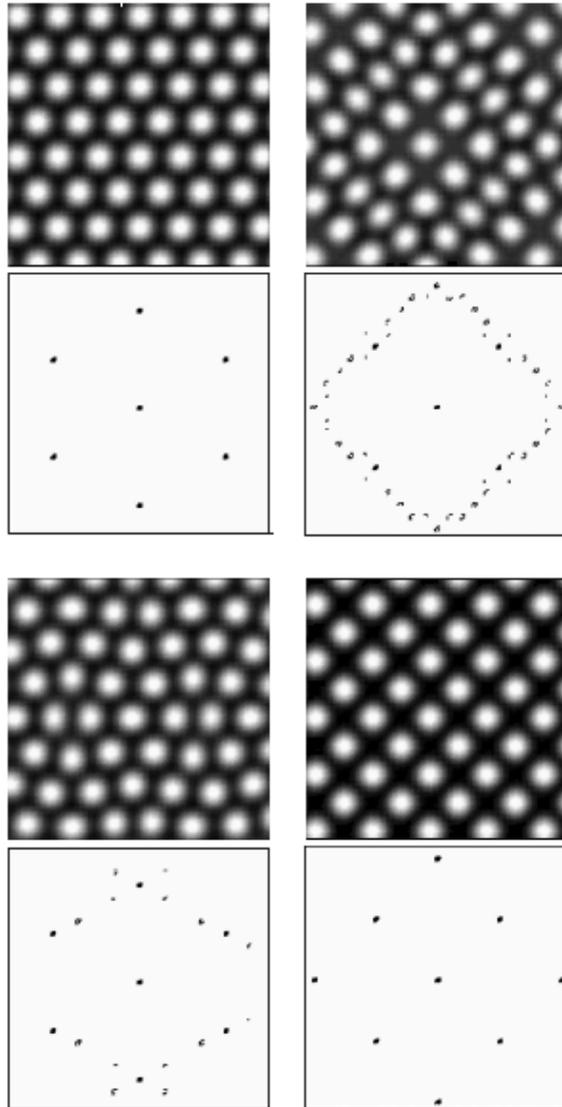


Figura 3.5 - Sequência de configurações espaciais de $\psi(x, y)$ e o fator de estrutura correspondente (figuras abaixo), mostrando a transição do sistema de uma rede triangular ($V=0$) para uma rede quadrada ($V > 0$) com $\delta_m=0.14$
 Fonte: Adaptada de Achim et al.(2006).

4 TÉCNICAS NUMÉRICAS UTILIZADAS

Neste capítulo é feita uma descrição dos métodos computacionais utilizados nas simulações numéricas realizadas neste trabalho.

4.1 Introdução

Apesar do avanço de diversas técnicas analíticas hoje disponíveis, as simulações numéricas são muito importantes para o desenvolvimento das técnicas de investigação das transições de fase. Recentemente, a alta velocidade de processamento e o acesso fácil aos computadores permitiram que as simulações numéricas se tornassem ferramentas rotineiras da mecânica estatística. Para enfatizar a importância de cálculos numéricos, basta dizer que ainda não se sabe a solução analítica exata do modelo de Ising em três dimensões, mas a partir de simulações numéricas todas as suas características são conhecidas. Ao contrário dos experimentos reais, as simulações investigam sistemas bem definidos macroscopicamente onde todos os parâmetros são controlados e observados durante o experimento. Assim, em alguns casos, as simulações fornecem a base para o entendimento de resultados conhecidos experimentalmente, ou seja, do ponto de vista macroscópico. Outras vezes geram os dados “experimentais”, dificilmente obtidos em condições reais, que podem ser comparados à teoria. Além da sua relativa simplicidade de aplicação, as simulações computacionais ainda dispõem de uma habilidade única para ilustrar e iluminar relações conceitualmente básicas. Em particular, no estudo de fenômenos críticos, pode-se obter informações detalhadas e precisas do sistema em investigação (ARASHIRO, 2005).

Desde os primeiros avanços na área computacional até os dias atuais, tanto a dinâmica molecular (RAHMAN, 1964; ERPENBECK; WOOD, 1977) quanto o método Monte Carlo (METROPOLIS; ROSENBLUTH, 1953; BINDER, 1976; BINDER, 1979) tem contribuído de forma significativa para a compreensão dos fenômenos críticos. No caso das simulações por Monte Carlo, por exemplo, para modelos reversíveis, qualquer uma das três formas de atualização dos sítios (spins) (Metropolis e Rosenbluth (1953), Glauber (1963) ou banho térmico) conduz, após um número suficiente de passos de Monte Carlo, a uma situação em que a probabilidade de encontrar o sistema em uma configuração com uma dada energia depende da densidade de estados (uma propriedade intrínseca do sistema) e do fator de Boltzmann (ensemble canônico). A partir desse conhecimento, é possível gerar médias das grandezas físicas de interesse

para qualquer temperatura (FERREMBERG; SWENDSEN, 1988).

4.2 Método de Monte Carlo

A técnica de simulação pelo método de Monte Carlo (MC) tem sido de extrema importância em diversas áreas científicas na resolução de problemas probabilísticos de sistemas complexos, que dificilmente são solúveis por meio de outras técnicas. O termo Monte Carlo foi introduzido por von Neumann e S. Ulan como um código secreto para referir-se a um trabalho que eles estavam desenvolvendo em Los Alamos durante a Segunda Guerra Mundial, para aplicar a problemas relacionados à bomba atômica. A denominação do método faz alusão ao cassino de Monte Carlo, no principado de Mônaco, famosa por seus cassinos e jogos de roleta.

Mas foi em 1953, depois que Metropolis e seus colaboradores (METROPOLIS; ROSENBLUTH, 1953) publicaram seu trabalho sobre discos rígidos em duas dimensões, que o método de simulação por Monte Carlo ganhou uma importância ímpar na investigação de sistemas em diversos campos da física, particularmente na física estatística.

A partir de uma configuração inicial o método gera recursivamente novas configurações de acordo com uma dinâmica pré-estabelecida que, no caso de sistemas em equilíbrio, conduz à distribuição de Gibbs. Em outras palavras, gera-se uma cadeia de Markov através do espaço de fases tal que a frequência, em que uma dada configuração do sistema é amostrada, corresponde a uma probabilidade adequada (dada pelo fator de Boltzmann no caso do ensemble canônico). A seqüência de estados construída por esse processo, segue uma trajetória no espaço das configurações. O tempo nesse caso refere-se ao “tempo de Monte Carlo”, o que significa o tempo necessário para que na média cada sítio seja visitado e eventualmente atualizado uma vez. Pode-se escrever a equação mestra para $P_n(t)$, que é a probabilidade do sistema ser encontrado no estado n num dado instante de tempo t , como:

$$\frac{\partial P_n(t)}{\partial t} = \sum_{n \neq m} [P_m(t)W_{m \rightarrow n} - P_n(t)W_{n \rightarrow m}] \quad (4.1)$$

onde $W_{n \rightarrow m}$ é a taxa de transição do estado n para o estado m ($n \rightarrow m$). No equilíbrio $\frac{\partial P_n(t)}{\partial t} = 0$, e para isso é suficiente (mas não necessário) que

$$P_m(t)W_{m \rightarrow n} = P_n(t)W_{n \rightarrow m} \quad (4.2)$$

O resultado expresso na [Equação 4.2](#) é conhecido como “balanço detalhado”. A probabilidade de ocorrência do n ésimo estado em um sistema clássico é dada por:

$$P_n(t) = e^{-E_n/k_b T} / Z \quad (4.3)$$

onde Z é a função de partição. Essa probabilidade geralmente não é conhecida exatamente devido ao denominador; entretanto, podemos evitar essa dificuldade gerando uma cadeia de Markov de estados, isto é, gerando cada novo estado a partir do estado anterior. Se nós gerarmos um estado n a partir de um estado m , a probabilidade relativa é a razão das probabilidades individuais e, assim, os denominadores se cancelam. Como resultado, somente a diferença de energia entre os dois estados é necessária, isto é,

$$\Delta E = E_n - E_m. \quad (4.4)$$

Qualquer taxa de transição que satisfaça o balanço detalhado, expresso na [Equação 4.2](#), pode ser considerada em uma simulação de Monte Carlo. É por isso que diferentes dinâmicas (Metropolis, Glauber, banho térmico) têm sido amplamente empregadas em mecânica estatística ([ARASHIRO, 2005](#)).

A primeira escolha da taxa que foi usada na física estatística é a forma de Metropolis

$$W_{n \rightarrow m} = \begin{cases} \tau_o^{-1} \exp(-\Delta E/k_B T), & \Delta E > 0 \\ \tau_o^{-1}, & \Delta E < 0 \end{cases} \quad (4.5)$$

onde τ_o é o tempo necessário para a tentativa de uma transição. A forma mais simples como o Algoritmo de Metropolis é implementado pode ser descrita como:

- (1) Sorteamos um micro-estado m' , numa forma que seja apropriada ao modelo de sistema físico em questão; digamos que a probabilidade de sortearmos m' , dado que o sistema está em m é $P(m'|m)$;
- (2) Se a energia do estado m' for menor ou igual a de m , isto é, $E_{m'} \leq E_m$,

aceita-se m' como o novo estado e passa-se ao item 4 abaixo; se $E_{m'} > E_m$, procede-se conforme o item 3;

- (3) Seja $\Delta E = E_{m'} - E_m > 0$; sorteamos um número r , com distribuição uniforme entre 0 e 1; se $r \leq \exp(-\Delta E/k_B T)$ aceita-se a transição; se $r > \exp(-\Delta E/k_B T)$, rejeita-se a transição e retorna-se ao item 1;
- (4) Calculam-se as macro-variáveis, que geralmente são somas sobre as variáveis microscópicas, e guardam-se os resultados.
- (5) Após um número relativamente grande de sorteios, que deve ser escolhido caso a caso, efetuam-se as médias das macro-variáveis guardadas no item 4.

4.3 Dinâmica de Langevin

Investigando a suspensão de partículas dispersas em água, o botânico Robert Brown observou, em 1829, que essas pequenas partículas executavam um movimento irregular (NELSON, 1967). Esse fenômeno ficou conhecido como movimento Browniano. A teoria física do movimento Browniano foi estudada por Einstein e Smoluchowski e mais tarde por Langevin e outros. No modelo de Langevin as interações entre a partícula Browniana e o banho térmico são descritas estatisticamente, ao invés de se tratar individualmente a interação de partícula com o banho térmico.

Langevin começou simplesmente escrevendo a equação do movimento Browniano de uma partícula de acordo com as leis de Newton sob a suposição de que a partícula Browniana experimenta duas forças, a saber:

- (i) Um força sistemática (atrito viscoso) $-\zeta\dot{x}(t)$, que representa um atrito dinâmico experimentado pela partícula. Aqui x é o deslocamento e ζ é o coeficiente de atrito;
- (ii) Uma força $F(t)$ que flutua rapidamente, que surge devido ao impacto das moléculas do líquido sobre a partícula, chamada de ruído branco. Esta é a força residual exercida pelo ambiente ou banho de calor quando a força de atrito é eliminada.

Assim, sua equação de movimento, de acordo com a segunda lei de Newton, para

uma partícula de massa m é dada por

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} = -\zeta \frac{dx(t)}{dt} + F(t). \quad (4.6)$$

Considera-se que o termo de atrito $\zeta \dot{x}$ é governado pela lei de Stokes, que afirma que a força de atrito de desaceleração de uma partícula esférica de raio a é

$$\zeta \dot{x} = 6\pi\eta a \dot{x}, \quad (4.7)$$

onde η é a viscosidade do fluido circundante. As seguintes suposições são feitas sobre a parte flutuante de $F(t)$:

- (i) $F(t)$ é independente de x ;
- (ii) $F(t)$ varia extremamente rápida quando comparada com a variação de $x(t)$.

Supõe-se também que o valor médio temporal de $F(t)$ seja nulo, ou seja,

$$\overline{F(t)} = 0, \quad (4.8)$$

uma vez que $F(t)$ é uma força aleatória e estacionária. A barra sobre a [Equação 4.8](#) significa a média estatística sobre um ensemble de partículas, com cada partícula no ensemble de partida com a mesma condição inicial. A suposição (ii) acima implica que cada colisão é praticamente instantânea. Essa rápida variação pode ser expressa por

$$\overline{F(t)F(t')} = 2\zeta kT \delta(t - t'), \quad (4.9)$$

onde $\delta(t)$ é a função delta de Dirac, t e t' são tempo distintos e o termo $2\zeta kT$ é chamado de *densidade espectral*. Além disso, se tomarmos a transformada de Fourier da força, a densidade espectral não será uma função da frequência angular ω , e sim um *ruido branco*. Formalmente

$$\overline{F(t)F(t')} = \overline{F(t)F(t + \tau)} = \lim_{T' \rightarrow \infty} \frac{1}{T'} \int_0^{T'} F(t)F(t + \tau) d\tau, \quad (4.10)$$

que é a média temporal de um produto de dois tempos dentro de um intervalo de tempo arbitrário T' , que pode tornar-se infinito. Na realidade, a *função de autocorrelação*, [Equação 4.9](#), inicia em $2\zeta kT$ e decai rapidamente a zero e, como resultado, a densidade espectral $\Phi_F(\omega)$ não tem o valor constante $2\zeta kT$ em altas frequên-

cias (ruído colorido). A situação em que $\Phi_F(\omega)$ é constante para todos os ω (ruído branco), corresponde ao tempo no qual a função delta domina a função de autocorrelação da Equação 4.9, que é o caso limite de um processo puramente aleatório (processo sem memória) que nunca irá ocorrer na prática. Em geral, $F(t)$ é uma variável aleatória centrada em uma função Gaussiana (COFFEY et al., 2005).

4.4 Recozimento Simulado

Um dos problemas mais difíceis de se resolver na área computacional é o problema de “múltiplos mínimos”, ou a localização e caracterização dos mínimos geométricos sobre uma superfície de energia potencial complexa e multidimensional. Uma vez que muitos fenômenos químicos dependem do arranjo estrutural da molécula, determinar a configuração global de mínima energia é de fundamental importância. Para moléculas complexas, que muitas vezes podem existir centenas ou milhares de estruturas candidatas, é quase impossível, a priori, de serem geradas e exploradas de forma adequada. O recozimento simulado é um algoritmo heurístico desenvolvido para enfrentar este desafio de encontrar mínimos múltiplos.

A teoria e a terminologia por trás do recozimento simulado vem da mecânica estatística (o comportamento de sistemas com muitos graus de liberdade em equilíbrio térmico a uma temperatura finita). A idéia do recozimento é aquecer um objeto (por exemplo, um pedaço de metal) a uma temperatura elevada e, em seguida, permitir que o objeto se resfrie lentamente. Em alta temperatura é possível que os átomos se desloquem de suas posições originais, permitindo ao sistema se reorganizar em um estado mais estável. Quando o sistema esfria, torna-se preso na sua nova configuração e continuará a evoluir em direção a configuração de menor energia naquela região local. O resfriamento lento também pode ser seguido por um rápido resfriamento (“quenching”), que retira qualquer calor residual, aprisionando efetivamente os átomos em sua nova configuração.

O recozimento pode ser usado para levar um sistema macroscópico em direção a sua configuração mais estável (mínimo global) e por isso tem suscitado o interesse de como ele pode ser explorado para resolver diversos tipos de problemas. (Em sistemas reais, no entanto, o aquecimento/resfriamento em vários ciclos pode ser necessário e agente nunca terá a certeza de que a configuração mínima ideal foi alcançada.). Nos sistemas macroscópicos típicos (sólido ou líquido) a densidade dos átomos é da ordem de 10^{23} átomos por centímetro cúbico. Para tais sistemas em equilíbrio

térmico, a mecânica estatística mostra que o seu comportamento é dominado pelo comportamento mais provável e que pequenas flutuações deste comportamento médio podem ser desprezadas. Neste tipo de ensemble, cada configuração, definida por um conjunto de posições atômicas $\{\vec{r}_i\}$ do sistema é ponderada pelo seu fator de probabilidade de Boltzmann $\exp(-E\{\vec{r}_i\}/k_B T)$, onde $E\{\vec{r}_i\}$ é a energia da configuração, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Este fator de Boltzmann é utilizado para desenvolver a etapa de Metropolis (METROPOLIS; ROSENBLUTH, 1953), que é usada para simular de forma eficiente um conjunto de átomos em equilíbrio em uma dada temperatura. Em cada etapa, uma nova configuração é gerada a partir de um deslocamento aleatório da configuração atual. A energia da nova configuração é calculada e a diferença de energia entre a atual e a nova configuração é calculada. A probabilidade de que esta nova geometria seja aceita é dada pelo critério de Metropolis.

A primeira etapa da fase do recozimento simulado é a fusão do sistema, através da realização de uma caminhada sobre o seu espaço de fase, utilizando o critério de Metropolis, a uma temperatura inicial elevada T_{init} . Essa caminhada continua até que o sistema atinja um estado estacionário (“termalização”). Posteriormente, a temperatura é abaixada e novamente é feita a caminhada até que termalização seja alcançada. Cada nova temperatura T_n , é determinada pela multiplicação da temperatura anterior pelo fator, T_{Dec} , onde $0 < T_{Dec} < 1$. Assim, a temperatura n^{th} utilizada é dada por:

$$T_n = T_{Dec} \times T_{n-1} = T_{Dec}^{n-1} \times T_{init} \quad (4.11)$$

Este processo de alternadamente ir diminuindo a temperatura e termalizando o sistema é realizado até que o sistema “congele” e nenhuma outra alteração aconteça.

4.5 Têmpera Paralela

Simulações de Monte Carlo têm sido utilizadas com sucesso no estudo de vários campos, incluindo física estatística, ciências estatísticas, problemas de otimização, dentre outros. Entretanto, o algoritmo de MC convencional, baseado no processo de atualização local no ensemble canônico, é ineficiente para o estudo dos problemas conhecidos como “hardly relaxing” (difícilmente relaxante). Um exemplo típico

ocorre em sistemas com restrições como, por exemplo, vidros de spin e polímeros. Esses sistemas geralmente possuem vários mínimos de energia local que são separados um do outro por barreiras de energia. O tempo característico para escapar de um desses mínimos local aumenta rapidamente com a diminuição da temperatura, fazendo com que o sistema não entre em equilíbrio.

Uma melhoria foi desenvolvida para o algoritmo de MC baseada na idéia de um ensemble estendido (YUKITO, 2001). Ou seja, o ensemble é modificado ou estendido de maneira que o sistema visite com mais frequência os estados que são menos ou quase não são visitados pelo algoritmo convencional de MC. O método multicanônico (BERG; NEUHAUS, 1991), têmpera simulada (LYUBARTSEV et al., 1992), e o método de MC de troca (MITSUTAKE; OKAMOTO, 2004) pertencem a essa categoria chamada de método do ensemble estendido. Particularmente, o último método foi descoberto de forma independente em diferentes áreas e, atualmente é também chamado de têmpera paralela (MARINARI, 1996). A idéia do ensemble estendido nos dá uma estratégia geral de como superar o problema da difícil relaxação de sistemas. Esses métodos têm sido aplicados em vários sistemas de difícil relaxação e vem apresentando bons resultados.

No método da têmpera paralela, também chamado de método de Monte Carlo de troca, assume-se que um sistema complexo consiste de M réplicas não interagentes do sistema de interesse. A réplica m , descrita por uma Hamiltoniana comum $H(X)$, é associada à temperatura inversa β_m , isto é, cada réplica está em contato com o seu próprio reservatório de calor, tendo diferentes temperaturas (por conveniência tomamos $\beta_m < \beta_{m+1}$). Um estado desse ensemble estendido é especificado por $\{X\} = \{X_1, X_2, \dots, X_M\}$, e sua função de partição é dada por

$$Z = Tr_{\{X\}} \exp\left[-\sum_{m=1}^M \beta_m H(X_m)\right] = \prod_{m=1}^M Z(\beta_m), \quad (4.12)$$

onde $Z(\beta)$ é o mesmo para o sistema original. Para um dado conjunto de temperaturas $\{\beta\}$, a distribuição de probabilidade de encontrar $\{X\}$ é expressa como

$$P = (\{X, \beta\}) = \prod_m^M P_{eq}(X_m, \beta_m), \quad (4.13)$$

onde

$$P_{eq}(X, \beta) = Z^{-1}(\beta) \exp(-\beta H(X)), \quad (4.14)$$

é a distribuição de equilíbrio canônico do sistema original.

Na construção de um processo de Markov, para o método da temperatura paralela, é introduzido uma matriz de transferência $W(X, \beta_m | X', \beta_n)$ que é a probabilidade de troca de configurações das réplicas n e m . Para que o sistema permaneça em equilíbrio, é necessário impor a condição do balanço detalhado sobre a matriz de transição:

$$P(\dots; X, \beta_m; \dots; X', \beta_n; \dots) W(X, \beta_m | X', \beta_n) = P(\dots; X', \beta_m; \dots; X, \beta_n; \dots) W(X', \beta_m | X, \beta_n). \quad (4.15)$$

Da Equação 4.15 nós obtemos

$$\frac{W(X, \beta_m | X', \beta_n)}{W(X', \beta_m | X, \beta_n)} = \exp(-\Delta), \quad (4.16)$$

onde

$$\Delta = (\beta_n - \beta_m)(H(X) - H(X')). \quad (4.17)$$

Portanto, a probabilidade de transição pode ser expressa como

$$W(X, \beta_m | X', \beta_n) = \begin{cases} 1, & \text{para } \Delta < 0 \\ \exp(-\Delta), & \text{para } \Delta > 0 \end{cases} \quad (4.18)$$

caso se utilize o método de Metropolis.

Para o processo de MC real, as duas etapas seguintes são realizadas alternadamente:

- 1) Cada réplica é simulada simultaneamente e independentemente, como um ensemble canônico, por poucos passos de MC usando um método MC padrão;

- 2) A troca entre duas configurações X_m e X_{m+1} é tentada e aceita com a probabilidade $W(X_m, \beta_m | X_{m+1}, \beta_{m+1})$.

A taxa de aceitação da tentativa de troca decresce exponencialmente com a diferença $\beta_m - \beta_n$.

No ensemble canônico, o valor esperado de uma quantidade física A é medida da seguinte forma:

$$\langle A \rangle_{\beta_m} = \frac{1}{N_{mcs}} \sum_{t=1}^{N_{mcs}} A(X_m(t)) \quad (4.19)$$

Outra expressão pode ser obtida quando o procedimento de troca referido acima é considerado para a temperatura, isto é, temperaturas, ao invés de configurações, de um par de réplicas ser trocado. Então, a quantidade da [Equação 4.19](#) é expressa como:

$$\langle A \rangle_{\beta} = \frac{1}{N_{mcs}} \sum_{t=1}^{N_{mcs}} \sum_{m=1}^M A(\tilde{X}_m(t)) \delta_{\beta, \beta_m(t)}, \quad (4.20)$$

onde foi introduzido o inverso da temperatura dependente do tempo $\beta_m(t)$ e a configuração \tilde{X}_m nesta temperatura. Note que ambas as formas são completamente equivalentes ([HUKUSHIMA; NEMOTO, 1995](#)).

4.6 Escalonamento de sistemas finitos

Em simulações numéricas lidamos com sistemas de tamanho L finito. Todavia, nosso interesse está no comportamento crítico dos sistemas que se manifesta no limite termodinâmico. Para que possamos obter este comportamento crítico a partir das simulações, devemos analisar a dependência de grandezas termodinâmicas com o tamanho do sistema e extrapolar este comportamento para o limite $L \rightarrow \infty$. O método que nos permite fazer estas extrapolações é a análise de escala de tamanho finito (finite-size scaling), desenvolvida na década de 70 por Fisher e colaboradores ([FISHER; BARBER, 1972](#)) De acordo com essa teoria a energia livre, para um sistema magnético, em função das variáveis temperatura T e indução magnética H é uma função homogênea dada por:

$$F(T, H, L) = L^{-(2\beta+\gamma)/\nu} F(\tau L^{1/\nu}, HL^{(\beta+\gamma)/\nu}) \quad (4.21)$$

onde α , β , γ e ν são expoentes críticos e F é uma função universal que envolve apenas a combinação $\tau L^{1/\nu}$ com $H \rightarrow 0$ e $\tau = (T - T_c)/T_c$. A escolha para a variável de escala é motivada pela observação de que a divergência do comprimento de correlação, à medida que o sistema aproxima-se da transição de fase, é limitada pelo tamanho do sistema L . A partir da derivada da energia livre tem-se que a forma de escala para as várias funções termodinâmicas, magnetização m , susceptibilidade χ e calor específico c dadas por:

$$\begin{aligned} m &= L^{-\beta/\nu} m(\tau L^{1/\nu}) \\ \chi &= L^{\gamma/\nu} \chi(\tau L^{1/\nu}) \\ c &= L^{\alpha/\nu} c(\tau L^{1/\nu}) \end{aligned} \quad (4.22)$$

Estes resultados são importantes, porque permitem obter os expoentes críticos a partir de simulações em sistemas finitos, realizadas na temperatura crítica ($\tau = 0$). Outras grandezas menos tradicionais também apresentam comportamento de escala similar e podem fornecer estimativas de $T_c(L)$.

5 FLUTUAÇÕES TÉRMICAS E DIAGRAMAS DE FASE

Neste capítulo será estudada a influência de flutuações térmicas em diagramas de fase obtidos a partir do modelo de CFC com potencial de aprisionamento externo (RAMOS et al., 2008). Primeiro será derivada uma versão não conservada do modelo, mais eficiente em simulações de sistemas em equilíbrio, introduzindo um potencial químico na energia livre para manter o valor médio do campo de fase constante. Com essa nova versão do modelo serão determinados os diagramas de fase, no estado fundamental, em função do descasamento de rede e da força do potencial de aprisionamento, resolvendo numericamente a correspondente equação dinâmica do movimento não conservada. Simulações numéricas de Monte Carlo serão utilizadas para determinar os diagramas de fase em função da temperatura e do descasamento de rede próximo à uma fase comensurada. Uma análise de escala de tamanho finito da transição de derretimento da fase comensurada $c(2 \times 2)$ será feita para obter expoentes críticos e descobrir a qual classe de universalidade pertence o modelo.

5.1 Introdução

Em baixas temperaturas muitos sistemas 2D em rede, submetidos a um potencial periódico, formam diferentes estruturas ordenadas que podem ser instáveis na presença de flutuações térmicas e diferenças de periodicidade. Como exemplos importantes podemos citar: camadas adsorvidas sob a superfície de cristais (PATRYKIEJEW et al., 2000; PERSSON, 1992; PATRYKIEJEW; SOKOLOWSKI, 2007), rede de vórtices em supercondutores 2D (MARTIN et al., 1997) e cristais coloidais em um substrato periódico (LIN et al., 2000; PERTSINIDIS; LING, 2008). Em simulações numéricas, modelos puramente elásticos ou modelos de partículas são frequentemente utilizados. Entretanto, existem importantes limitações nessas aproximações. Por exemplo, deformações plásticas tais como deslocamentos não são consideradas e, em modelos de partículas, as escalas de tempo e espaço acessíveis podem ser muito limitadas. Essas limitações são particularmente importantes em simulações atomísticas de materiais cristalinos descritos por modelos microscópicos com interações complicadas, onde a escala de tempo é definida pela frequência vibracional e, conseqüentemente, tamanhos relativamente pequenos no sistema são frequentemente usados nas simulações numéricas.

Recentemente (ELDER et al., 2002) foi introduzido na literatura um modelo para simular sistemas em rede aprisionados chamado campo de fase cristalino (CFC).

Este modelo permite estudar deformações elásticas e plásticas da rede, descrevendo-a como um campo de densidade contínua sob a ação de um potencial de aprisionamento externo. Na sua formulação é introduzido um funcional da energia livre que depende do campo de fase $\psi(\vec{r})$ e os máximos desse campo correspondem à densidade de partículas. Na ausência do potencial de aprisionamento, a energia livre é minimizada quando ψ é espacialmente periódico (ELDER et al., 2002) formando uma fase sólida hexagonal em duas dimensões. Ao incorporar fenômenos em escalas de comprimentos curtos o modelo inclui, naturalmente, as deformações elásticas e plásticas e deve ser computacionalmente mais eficiente do que as simulações de partículas, tais como dinâmica molecular padrão (ELDER et al., 2002; ELDER; GRANT, 2004).

Achim et al. (2006) determinaram os diagramas de fase do modelo de CFC sob a ação de um potencial de aprisionamento periódico com simetria quadrada, em função da força do potencial de aprisionamento e do descasamento de rede na ausência de flutuações térmicas. Um procedimento de minimização numérica foi utilizado pelos autores para determinar as diferentes fases ordenadas e as transições de fase, a partir da correspondente equação dinâmica do movimento para um campo conservado.

5.2 Modelo

De acordo com o Capítulo 3, o funcional da energia livre de campo médio do modelo de CFC com potencial externo de aprisionamento, em unidades adimensionais, é dado por

$$F = F_o \int d\vec{x} \left[\frac{\psi}{2} (r + (q_o^2 + \nabla^2)^2) \psi + \frac{\psi^4}{4} + V(\vec{x}) \psi(\vec{x}) \right]. \quad (5.1)$$

onde $\psi(\vec{x})$ é um campo contínuo que representa a densidade numérica local de partículas e $V(\vec{x})$ representa o potencial externo de aprisionamento. A constante global F_o define a escala de energia e r é um parâmetro do modelo. Na Equação 5.1, $\psi(\vec{x})$ é um campo conservado e o mínimo da energia livre depende do valor médio de $\psi(\vec{x})$. Para eliminar essa restrição de conservação de $\psi(\vec{x})$, foi introduzido um termo linear adicional no funcional da energia livre contendo o potencial químico μ , que controla o valor médio de $\psi(\vec{x})$. Assim, o funcional da energia livre de campo médio modificado é dado por

$$F = F_o \int d\vec{x} \left[\frac{\psi}{2} (r + (q_o^2 + \nabla^2)^2) \psi + \frac{\psi^4}{4} + V(\vec{x}) \psi(\vec{x}) - \mu \psi(\vec{x}) \right]. \quad (5.2)$$

Com essa modificação foi possível utilizar um algoritmo de Monte Carlo com dinâmica não-conservada, mais eficiente para simulações de sistemas em equilíbrio (LANDAU; BINDER, 2005). A metodologia utilizada nessas simulações será descrita em detalhes na próxima seção.

Na ausência do potencial de aprisionamento, $V(\vec{x})=0$, a energia livre da Equação 5.2 pode ser minimizada para uma configuração do campo $\psi(\vec{x})$ formando um padrão hexagonal de picos com vetor de onda de magnitude $k_o = 1$, quando os valores dos parâmetros r e μ são escolhidos adequadamente. Essa estrutura de picos pode ser considerada como um sistema em rede cristalino e o funcional da energia livre (Equação 5.2) pode então ser utilizado para descrever as propriedades elásticas e plásticas desse sistema. Para esta descrição utiliza-se a teoria de campo médio (ELDER et al., 2002; ELDER et al., 2007) em uma dada temperatura T abaixo da temperatura de derretimento de campo médio T_m , através do ajuste do parâmetro $r \propto T - T_m$. No entanto, a energia livre da Equação 5.2 não fornece todas as informações sobre o sistema em temperatura finita e, especialmente, não leva em conta as fortes flutuações térmicas que podem levar ao derretimento da estrutura hexagonal.

Para ir além da teoria de campo médio e levar em consideração as flutuações térmicas, seguimos o procedimento usual de introduzir uma Halmitoniana efetiva com granulação grossa (CHAIKIN; LUBENSKY, 2007), onde a energia para uma determinada configuração do parâmetro de ordem é dada pelo funcional da energia livre de campo médio correspondente. Então, em vez de considerar apenas o mínimo de energia, esse procedimento considera as excitações térmicas de acordo com um peso estatístico fornecido pelo funcional da energia livre. No presente caso, tomamos como Halmitoniana efetiva $H[\psi] \equiv F[\psi]$ com a correspondente função de partição

$$Z = \sum_{\{\psi\}} e^{-H[\psi]/k_B T}, \quad (5.3)$$

onde T é a temperatura e a somatória (integração funcional) é feita sobre todas as configurações de $\psi(\vec{x})$. As quantidades físicas são definidas de maneira usual como médias termais sobre as configurações de ψ . O parâmetro r contido em $H[\psi]$ é

considerado constante, independente da temperatura, para a região abaixo da temperatura de transição de derretimento de campo médio T_m na ausência de potencial de aprisionamento.

Neste trabalho foi considerado um potencial de aprisionamento $V(x,y)$ com simetria quadrada

$$V(x, y) = V_o[\cos(k_s x) + \cos(k_s y)], \quad (5.4)$$

onde $k_s = 2\pi/a_s$ é o vetor de onda do potencial de aprisionamento, que pode representar, por exemplo, uma camada adsorvida sobre a face (100) de um cristal *fcc* (PATRYKIEJEW et al., 2000; PATRYKIEJEW; SOKOLOWSKI, 2007). O descasamento entre o sistema em rede (monocamada) e o potencial de aprisionamento (substrato) foi definido como $\delta_m = (k_o - k_s)/k_o$, onde $k_o = 1$ é o vetor de onda do padrão periódico hexagonal de $\psi(x, y)$ na ausência de potencial de aprisionamento, correspondendo a um sistema em rede livre. Assim, para $\delta_m \gg 0$, o sistema em rede está tensionado, enquanto que para $\delta_m \ll 0$ o sistema está comprimido.

5.3 Simulação de Monte Carlo

A energia livre associada com a função de partição da Equação 5.3, que agora leva em consideração as flutuações térmicas, não pode ser obtida diretamente sem aproximações. Portanto, para obter as configurações de equilíbrio e as quantidades médias, é necessário realizar simulações numéricas e, para esse propósito, foi utilizado o método de Monte Carlo (MC). Médias termais sobre as configurações de $\psi(x, y)$ foram feitas utilizando simulações de MC a partir de uma versão discreta da Hamiltoniana efetiva $H[\psi]$. O campo $\psi(x, y)$ e o potencial de aprisionamento $V(x, y)$ foram definidos sobre uma rede quadrada, $x = idx$, $y = jdy$ (i, j inteiro), com dimensão $L \times L$ e espaçamento $dx = dy$ com condições periódicas de contorno. O Laplaciano da Equação 5.2 foi aproximado por uma discretização simples dada por:

$$\frac{\partial^2 f_{i,j}}{\partial x^2} = \frac{f_{i+1,j} + f_{i-1,j} - 2f_{i,j}}{(\Delta x)^2}. \quad (5.5)$$

Para encontrar o estado de equilíbrio do sistema a uma determinada temperatura T ,

foi empregado nas simulações o algoritmo padrão de Metropolis. Em cada ponto da rede (i,j) , tentamos mudar $\psi_{i,j}$ por uma pequena quantidade $\Delta\psi$ com probabilidade $\min(1, e^{-\Delta H/k_B T})$, onde ΔH é a mudança resultante na energia configuracional. As simulações foram realizadas utilizando tamanhos L entre 64 e 224 e a discretização da rede foi $dx = \pi/4$. Para equilíbrio do sistema e para os cálculos das médias termais utilizou-se $(2-4) \times 10^6$ passos de MC. Devido as condições periódicas de contorno, o tamanho do sistema Ldx tem que ser um múltiplo inteiro da constante de rede do potencial de aprisionamento, $2\pi/k_s$. Esta condição impõe uma restrição no valor de k_s quando cálculos são realizados para L e dx fixos. Assim, para que fosse possível mudar k_s de forma contínua próximo da fase comensurada, enquanto se mantinha fixo o tamanho do sistema L , foi escolhido um espaçamento de rede variável $dx = (k_s^o/k_s)(\pi/4)$, onde k_s^o é fixado de forma que $L\pi/4 = n(2\pi/k_s^o)$ (n é um inteiro). Os parâmetros r e μ foram escolhidos como $r=-1/4$ e $\mu = -0.1875$, correspondendo a uma região cristalina hexagonal no modelo de CFC original, sem potencial de aprisionamento (ELDER et al., 2002; ELDER; GRANT, 2004). A temperatura T é medida em unidades de $F_o k_B^{-1}$.

Próximo à transição de fase, onde o tempo para equilíbrio do sistema é muito longo, foi utilizado o método de MC de troca (têmpera paralela) (MARINARI, 1996). Recentemente este método foi utilizado para o estudo de vórtices incomensurados em redes supercondutoras 2D (GRANATO, 2008). Neste método, várias réplicas do sistema com diferentes temperaturas T_i , em uma faixa abaixo e acima da temperatura crítica, são simuladas simultaneamente e as configurações correspondentes podem ser trocadas com uma distribuição de probabilidade que satisfaz o balanço detalhado. O processo de troca permite que as configurações do sistema explore melhor o espaço de temperaturas. Assim, quando o sistema é resfriado e aquecido ele pode, em princípio, escapar mais facilmente de um mínimo metaestável em baixas temperaturas. Sem o processo de troca de réplicas, o método se reduz ao método de Monte Carlo convencional em diferentes temperaturas. O método foi implementado realizando simulações de MC, como descrito acima, para cada réplica em diferentes temperaturas, simultaneamente e independentemente, para poucos passos de MC. Depois é tentada uma troca de pares de configurações de réplica em temperaturas T_i e T_j e energias E_i e E_j com probabilidade $\min(1, e^{-\Delta})$, onde $\Delta = (1/T_i - 1/T_j)(E_j - E_i)$, utilizando o método de Metropolis. Foi utilizado 10^6 passos de MC para atingir o equilíbrio com até 30 réplicas e mesmo número de passos de MC para os cálculos das quantidades médias.

5.4 Resultados e Discussões

5.4.1 Diagramas de fase no estado fundamental

As estruturas ordenadas no estado fundamental foram obtidas através da simulação da equação dinâmica dissipativa do campo de fase $\psi(x)$. A razão para o uso deste método, ao invés do MC descrito na secção anterior, é que em temperaturas muito baixas as simulações de MC são computacionalmente menos eficientes, devido à sua baixa taxa de aceitação ao percorrer o espaço de fase do sistema. A dinâmica dissipativa deve evoluir o sistema para o estado de menor energia em condições iniciais aleatória. Assim, a determinação da configuração final é equivalente a encontrar o estado fundamental para a Hamiltoniana efetiva da [Equação 5.3](#), desde que $H[\psi] \equiv F[\psi]$. A equação dinâmica para o campo não conservado do funcional da energia livre ([Equação 5.2](#)) é dada por:

$$\frac{\delta\psi}{\delta t} = -\frac{\delta F}{\delta\psi}. \quad (5.6)$$

Os diagramas de fases no estado fundamental foram obtidos encontrando a configuração final dada por $\delta\psi/\delta t = 0$, a partir de configurações iniciais aleatórias para diferentes descasamentos de rede δ_m e amplitudes do potencial de aprisionamento V_o . Geralmente iniciou-se com uma estrutura hexagonal, que é o estado de mínima energia na ausência de potencial periódico ($V_o=0$) e, em seguida, aumentou-se lentamente V_o ao seu valor final com um descasamento δ_m fixo. O estado fundamental é a configuração final correspondente à menor energia.

Três estruturas comensuradas de baixa ordem foram obtidas, como mostra a [Figura 5.1](#): uma fase (1×1) comensurada (C), onde os picos de $\psi(x)$ coincidem com o mínimo do potencial de aprisionamento; uma fase $c(2 \times 2)$ C, onde os picos formam uma superestrutura com uma periodicidade duas vezes maior que a periodicidade do potencial de aprisionamento ao longo das direções principais da camada e, por fim, uma fase $c(2 \times 1)$ C, onde a superestrutura tem o dobro da periodicidade do potencial de aprisionamento ao longo de uma das direções da camada. Além disso, existe uma fase incomensurada (IC), onde $\psi(x)$ forma uma estrutura periódica hexagonal incomensurada com o potencial de aprisionamento, como podemos observar na [Figura 5.1\(d\)](#), ou uma estrutura de paredes de domínio separando regiões comensuradas como na [Figura 5.1\(e\)](#).

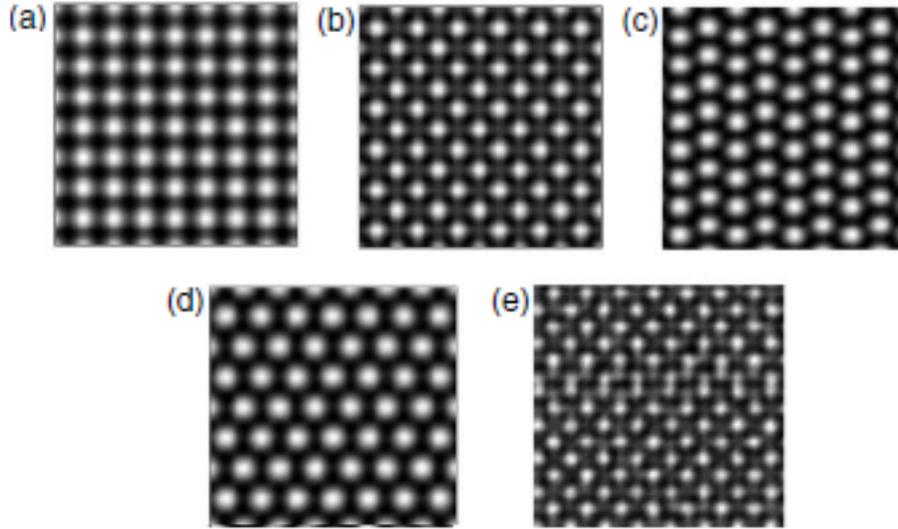


Figura 5.1 - Representação do campo de fase $\psi(x)$ mostrando as estruturas comensurada (C) e incomensurada (IC) no estado fundamental em função da amplitude do potencial de aprisionamento V_o e do descasamento δ_m . (a) fase (1×1) C; (b) fase $c(2 \times 2)$ C; (c) fase $c(2 \times 1)$ C; (d) fase hexagonal IC e (e) fase IC próxima à fase $c(2 \times 2)$ C, com paredes de domínio.

Os resultados dos extensivos cálculos numéricos realizados, utilizando a equação dinâmica (5.6), são apresentados nos diagramas de fase da Figura 5.2, para $-0.5 \leq \delta_m \leq -0.225$ e na Figura 5.3 para $-0.2 \leq \delta_m \leq 0.40$. As transições entre as diferentes fases foram determinadas a partir da observação na mudança do fator de estrutura em cada fase.

5.4.2 Diagramas de fase em temperatura finita

Foi estudada a influência das flutuações térmicas e do descasamento de rede próximo a estruturas comensuradas mais simples, as fases (1×1) e $c(2 \times 2)$, utilizando o método de MC descrito no início desta seção. Os diagramas de fases foram construídos a partir do monitoramento do comportamento do fator de estrutura e do calor específico em função da temperatura e do descasamento de rede entre a camada e o substrato. Inicialmente foi calculado o fator de estrutura $S(\vec{k})$ das posições R_j dos picos locais no campo $\psi(x, y)$ pela equação

$$S(\vec{k}) = \left\langle \sum_{j,j'=1}^{N_P} \frac{1}{N_P} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_{j'})} \right\rangle, \quad (5.7)$$

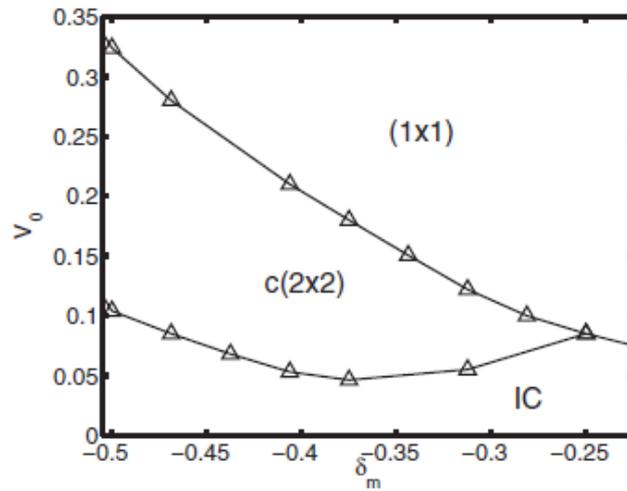


Figura 5.2 - Diagrama de fases, no estado fundamental, em função da amplitude do potencial de aprisionamento V_0 e do descasamento δ_m para $-0.5 \leq \delta_m \leq -0.225$.

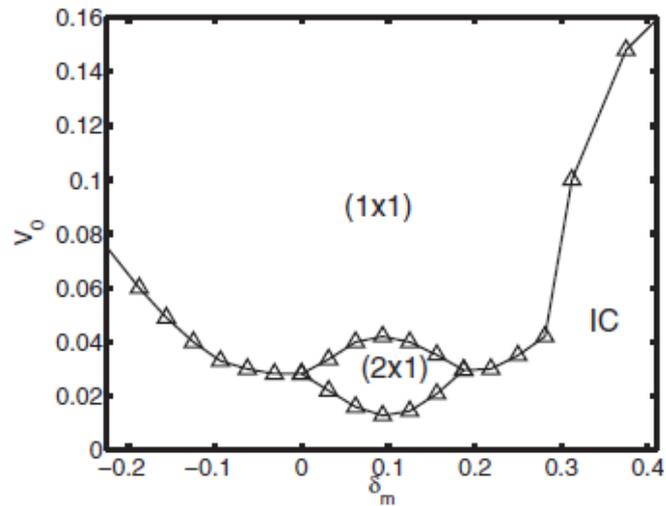


Figura 5.3 - Diagrama de fases, no estado fundamental, em função da amplitude do potencial de aprisionamento V_0 e do descasamento δ_m para $-0.2 \leq \delta_m \leq 0.40$.

onde N_P é o número de picos. Para localizar a posição dos picos R_j , em cada configuração de $\psi(x, y)$, foi implementado um algoritmo computacional para encontrar o máximo local em $\psi(x, y)$ baseado em um algoritmo de localização de partículas, utilizado em processamento de imagens digitais (CROCKER; GRIER, 1996). Alternativamente, o fator de estrutura também pode ser definido diretamente do campo

$\psi(x, y)$ como

$$S_\psi(\vec{k}) = \frac{1}{L^2} \langle |\psi(\vec{k})|^2 \rangle, \quad (5.8)$$

onde $\psi(\vec{k})$ é a transformada de Fourier de $\psi(\vec{x})$ e L é a dimensão linear do sistema. Embora as duas equações forneçam resultados semelhantes, a [Equação 5.7](#) é mais adequada para a caracterização de uma transição de fase estrutural, uma vez que inclui apenas a ordenação da rede, ao passo que a [Equação 5.8](#) inclui as flutuações da amplitude de ψ . Todos os resultados apresentados aqui foram obtidos utilizando a [Equação 5.7](#). Além do fator de estrutura, o calor específico c também foi calculado a partir da energia média como $c = (1/L^2)(d \langle H \rangle / dT)$ e da relação de flutuação da energia

$$c = \frac{1}{L^2 T^2} (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2). \quad (5.9)$$

Foram obtidos os mesmos resultados utilizando qualquer uma das duas expressões para o calor específico, o que indicou que o sistema se encontrava em equilíbrio naquela temperatura.

A [Figuras 5.4](#) mostra o comportamento do pico do fator de estrutura normalizado $S(k_m)/N_P$ e do calor específico c para as fases comensuradas (1×1) e $c(2 \times 2)$ em função da temperatura. Aqui k_m é a magnitude do vetor de onda correspondente ao máximo local em $S(\vec{k})$. Observa-se na [Figura 5.4\(a\)](#) que para a fase (1×1) o valor de $S(k_m)/N_P$ diminui com o aumento da temperatura mas não desaparece em temperaturas mais elevadas, onde se espera uma fase tipo-líquida. Além disso, não existe pico no correspondente calor específico na [Figura 5.4\(b\)](#). Isto indica que a fase (1×1) não se derrete em uma fase tipo-líquida através de uma transição de fase, em vez disso, ocorre uma suave mudança de uma fase altamente ordenada em baixa temperatura para uma fase desordenada em alta temperatura, onde o potencial de aprisionamento ainda induz alguma ordem nos padrões dos picos de $\psi(\vec{x})$. Esse comportamento é esperado em termos teóricos ([PATRYKIEJEW et al., 2000](#); [HALDANE et al., 1983](#)), uma vez que neste caso o potencial de aprisionamento tem a mesma simetria da fase comensurada e atua como um campo externo constante sobre o parâmetro de ordem. Por outro lado, para fase comensurada $c(2 \times 2)$ o valor de $S(k_m)/N_P$ na [Figura 5.4\(a\)](#) cai bruscamente próximo à temperatura onde existe um pico no calor específico correspondente na [Figura 5.4\(b\)](#). Esse comportamento está associado ao derretimento da estrutura ordenada em uma fase tipo líquida através de uma transição de fase.

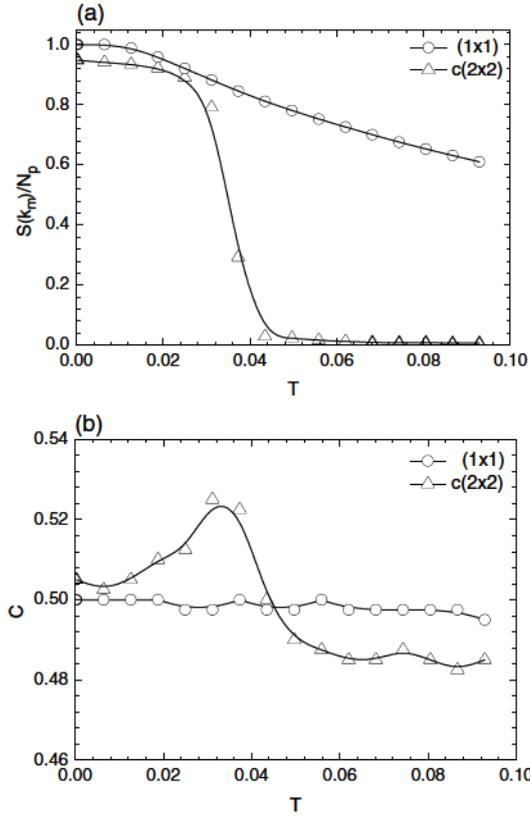


Figura 5.4 - Dependência com a temperatura do fator de estrutura normalizado $S(k_m)/N_P$ (a) e do calor específico c (b) para fase comensurada (1×1) ($\delta_m = 0, V_o = 0.10$) e para fase comensurada $c(2 \times 2)$ ($\delta_m = -0.50, V_o = 0.275$). Aqui k_m é o vetor de onda da estrutura ordenada correspondente.

Os diagramas de fases, obtidos próximo às fases comensuradas (1×1) e $c(2 \times 2)$, do descasamento de rede e da força do potencial de aprisionamento em função da temperatura são mostrados nas Figuras 5.5 e 5.6, respectivamente. Além das transições de derretimento, existem também transições do tipo comensurada-incomensurada da fase $c(2 \times 2)$ C para fase IC e da fase $c(2 \times 2)$ C para fase (1×1) C. Essas transições foram identificadas pela mudança nos padrões do pico do fator de estrutura. Uma característica marcante dos diagramas de fases é a sua topologia, que depende fortemente do tipo da fase comensurada. Esse comportamento concorda qualitativamente com previsões teóricas de modelos simplificados encontrados na literatura (PATRYKIEJEW *et al.*, 2000; HALDANE *et al.*, 1983). Entretanto, os cálculos numéricos realizados aqui não foram suficientemente precisos para determinar a junção das linhas de transição, próxima as fases incomensuradas, nos diagramas da Figura 5.6. Assim, não fomos capazes de comprovar as previsões teóricas (HALDANE *et al.*, 1983;

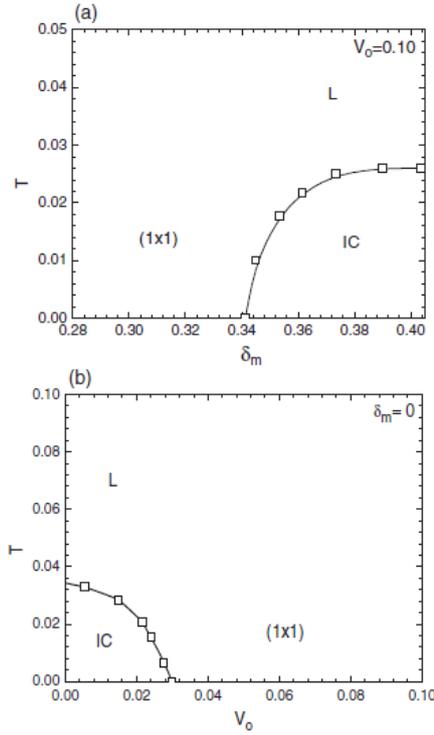


Figura 5.5 - Diagramas de fase próximo a fase comensurada (1×1) . (a) Força de aprisionamento V_0 fixo e (b) decasamento entre o parâmetro de rede do filme e do substrato δ_m fixo.

RYS, 1983) da existência de uma fase líquida intermediária entre a fase IC e a fase C próxima à fase comensurada $c(2 \times 2)$ em uma temperatura finita.

Além da topologia dos diagramas de fase, a natureza das transições entre as diferentes fases é de grande interesse. Foi feita uma investigação detalhada do comportamento crítico do caso mais simples, correspondente à transição de derretimento da fase comensurada $c(2 \times 2)$ em função da temperatura. A partir de considerações de simetria e expansão da energia livre de Landau (SCHICK, 1981), espera-se que o comportamento crítico deve pertencer à classe de universalidade de Ising. Para verificar se o modelo fornece uma descrição correta desse comportamento, foi feita uma análise de escala de tamanho finito da transição de derretimento da fase $c(2 \times 2)$ em função da temperatura, para um valor fixo do decasamento $\delta_m = -0.50$. Cálculos do calor específico, fator de estrutura e da razão adimensional de Binder (BINDER, 1981) foram feitos para diferentes tamanhos do sistema. A razão de Binder $U_L(T)$ é definida como

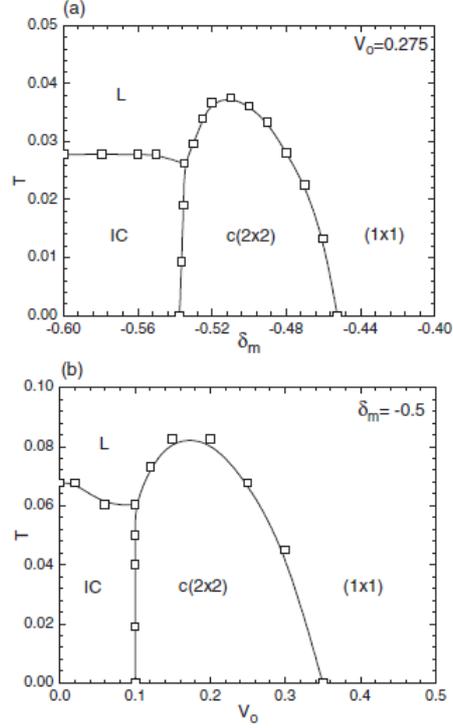


Figura 5.6 - Diagramas de fase próximo a fase comensurada $c(2 \times 2)$. (a) Força de aprisionamento V_o fixo e (b) decaimento entre o parâmetro de rede do filme e do substrato δ_m fixo.

$$U_L = 2 - \frac{\langle |\rho(k_m)|^4 \rangle}{\langle |\rho(k_m)|^2 \rangle^2}, \quad (5.10)$$

onde o parâmetro de ordem $\rho(k_m)$ é a transformada de Fourier da densidade de picos locais no campo $\psi(x, y)$ em \vec{R}_j ,

$$\rho(k_m) = \frac{1}{N_P} \sum_{j=1}^{N_P} e^{-i\vec{k}_m \cdot \vec{R}_j}, \quad (5.11)$$

calculada no vetor de onda k_m , correspondente ao máximo local do fator de estrutura $S(k)$. O comportamento de U_L para tamanhos finitos fornece uma maneira precisa de determinar a temperatura crítica T_c e uma estimativa do expoente crítico térmico ν , que caracteriza o comprimento de correlação divergente $\xi \propto |T - T_c|^{-\nu}$ próxima à transição (BINDER, 1981; BINDER, 1997). Na fase desordenada, em altas temperat-

uras, as partes imaginária e real de $\rho(k_m)$ flutuam de acordo com uma distribuição Gaussiana, levando $U_L \rightarrow 0$. Já em baixas temperaturas, existe ordem de longo alcance com $\langle \rho(k_m) \rangle \neq 0$ e, portanto, $U_L \rightarrow 1$ quando $L \rightarrow \infty$. Na temperatura crítica T_c , a razão U_L torna-se independente da dimensão L do sistema e, portanto, o gráfico de $U_L(T)$, em função da temperatura, para diferentes dimensões do sistema deve cruzar no mesmo ponto, correspondendo à temperatura crítica T_c do sistema no limite termodinâmico. No regime de escala suficientemente próximo à T_c , a razão adimensional de Binder $U_L(T)$ deve satisfazer a relação de escala dada por

$$U_L(T) = \bar{U}[(T - T_c)L^{1/\nu}], \quad (5.12)$$

onde $\bar{U}(x)$ é uma função de escala. Uma vez que a inclinação de $[\partial U_L(T)/\partial T]$ calculada em T_c é proporcional a $L^{1/\nu}$, uma estimativa de ν pode ser obtida em um gráfico log-log dessa quantidade em função de L .

A [Figura 5.7\(a\)](#) mostra o comportamento de U_L com a temperatura para diferentes tamanhos do sistema. Embora as curvas não se cruzam exatamente no mesmo ponto, para os três maiores tamanhos do sistema, elas se cruzam aproximadamente em $T_c \approx 0.03599(20)$. O não cruzamento em um ponto comum deve ser devido a erros estatísticos e correções de escala. A [Figura 5.7\(b\)](#) mostra o gráfico log-log de $\partial U_L(T)/\partial T$, no valor da temperatura T_c estimada em função de L , onde obtém-se $1/\nu = 1.1(1)$. Essa estimativa de ν está de acordo com o valor exato para o expoente termal do modelo de Ising em duas dimensões que é dado por $\nu = 1$.

O comportamento para tamanhos finitos do calor específico c é também consistente com a classe de universalidade do modelo de Ising, onde o expoente do calor específico é dado por $\alpha = 0$. A [Figura 5.8\(a\)](#) mostra o comportamento do calor específico em função da temperatura para diferentes tamanhos do sistema. Segundo a teoria de escala de tamanhos finitos, os valores máximos de c devem escalar com $L^{\alpha/\nu}$, o qual corresponde a um comportamento logarítmico de $c_{max} \propto \ln L$ se $\alpha = 0$. A [Figura 5.8\(b\)](#) mostra que o gráfico linear-log dos máximos do calor específico c_{max} , em função de L , é realmente consistente com um comportamento logarítmico para os três maiores tamanhos do sistema.

O expoente da função de correlação η também pode ser estimado a partir do comportamento esperado do fator de estrutura para tamanhos finitos do sistema, o qual

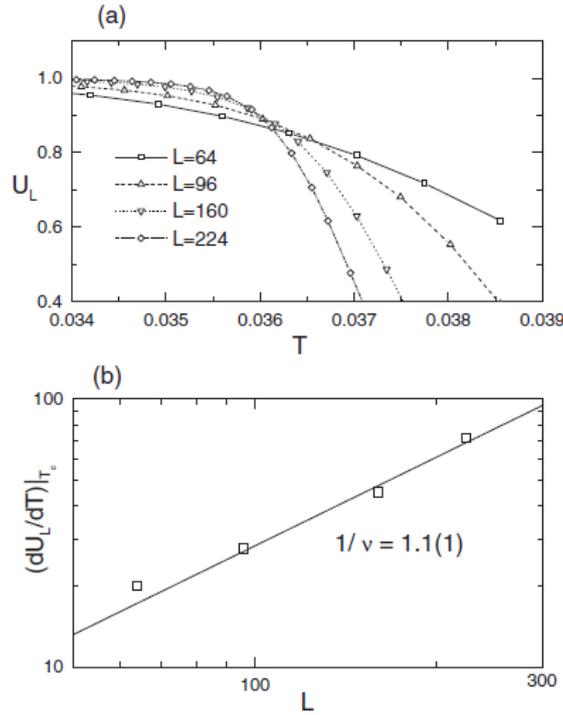


Figura 5.7 - (a) Dependência com a temperatura da razão de Binder $U_L(T)$ para diferentes tamanhos L do sistema, próxima à transição de derretimento da fase comensurada $c(2 \times 2)$ para $\delta_m = -0.5$ e $V_o = 0.275$. (a) Estimativa do expoente crítico termal ν a partir do gráfico log-log de $\partial U_L(T)/\partial T$ na temperatura T_c em função de L para os três maiores tamanhos do sistema.

deve escalar como $S(k_m) \propto L^{2-\eta}$ em T_c . A Figura 5.9 mostra um gráfico log-log de $S(k_m)/L^2$ na temperatura T_c , estimada acima em função de L , e o valor encontrado para o expoente da função de correlação $\eta = 0.16$. Ao contrário dos valores estimados para ν e α , esta estimativa de η é muito menor que o valor exato conhecido para o modelo de Ising, $\eta = 0.25$. Esta discrepância no valor do expoente pode ser devido a correções de escala. Entretanto, para considerar essas correções seriam necessários dados mais precisos e tamanhos maiores do sistema, o que está além do objetivo deste trabalho.

5.5 Conclusões

No presente capítulo foram estudados os efeitos de flutuações térmicas no modelo de campo de fase cristalino (CFC) com um potencial externo de aprisionamento (ACHIM et al., 2006) utilizando uma versão não conservada do modelo em simulações de Monte

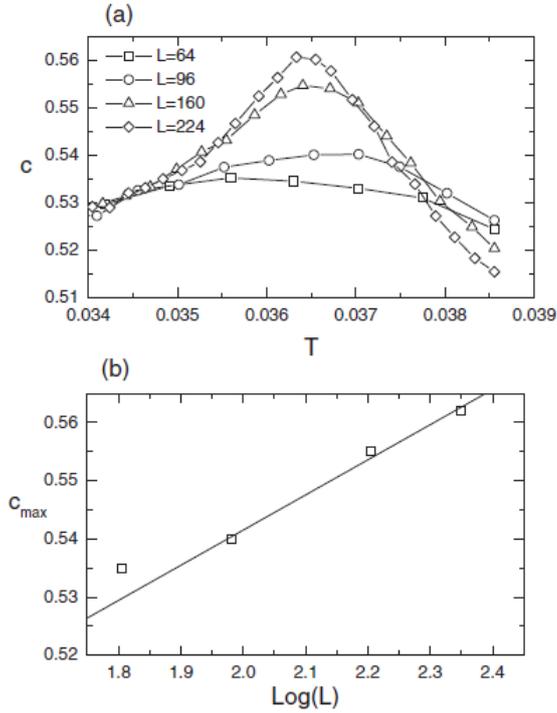


Figura 5.8 - (a) Dependência com a temperatura do calor específico c para diferentes tamanhos L do sistema, próxima à transição de derretimento da fase comensurada $c(2 \times 2)$ para $\delta_m = -0.5$ e $V_o = 0.275$. (b) Valor máximo do calor específico c_{max} em um gráfico linear-log, indicando um comportamento logarítmico em função de L para os três maiores tamanhos do sistema.

Carlo. Foram determinados os diagramas de fase em função da temperatura e do descasamento de rede próximo à uma fase comensurada de baixa ordem. Os resultados mostraram um rico diagrama de fases com fases comensurada, incomensurada e tipo-líquida com topologia dependente do tipo de estrutura ordenada, qualitativamente consistente com previsões de modelos simplificados de sistemas em rede aprisionados (PATRYKIEJEW et al., 2000; HALDANE et al., 1983). Em particular, foi verificado que a transição de derretimento da fase comensurada $c(2 \times 2)$ é consistente com a *classe de universalidade* do modelo de Ising, o que era esperado por argumentos analíticos baseados em considerações de simetria e expansão da energia livre de Landau (SCHICK, 1981). Os resultados demonstraram que o modelo de CFC e o método de Monte Carlo empregados aqui podem ser utilizados para estudar sistemas em rede específicos fazendo o ajuste dos parâmetros do modelo coincidir com o fator de estrutura de dados experimentais (ELDER; GRANT, 2004; ELDER et al., 2007) e escolhendo um potencial de aprisionamento adequado.

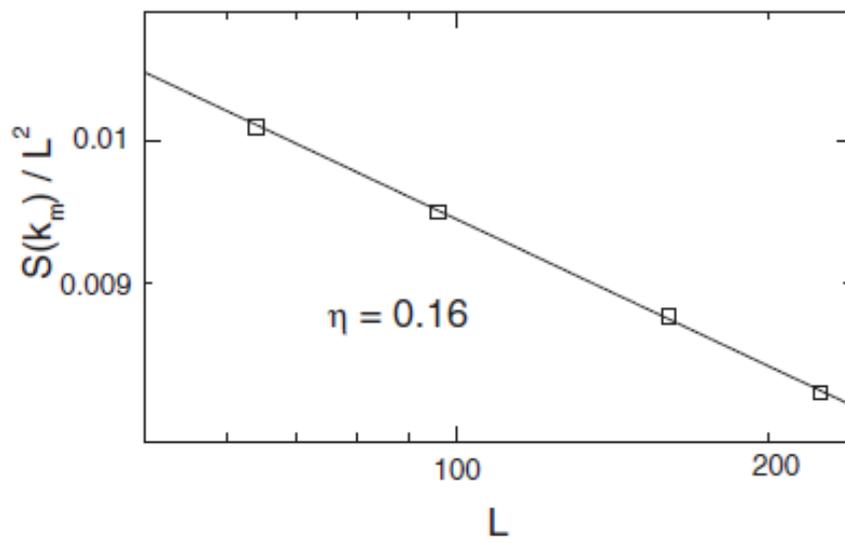


Figura 5.9 - Estimativa do expoente da função de correlação η a partir do gráfico log-log de $S(k_m)/L^2$ em T_c , em função de L , para os três maiores tamanhos do sistema.

6 RESPOSTA NÃO LINEAR A UMA FORÇA EXTERNA EM T=0

Neste capítulo será estudada numericamente a resposta não linear da velocidade de uma camada adsorvida submetida a uma força externa no modelo de CFC com potencial de aprisionamento, na ausência de flutuações térmicas (ACHIM et al., 2009). O foco principal é verificar a influência dessa força externa sob uma fase comensurada inicialmente aprisionada, a partir da resolução da equação dinâmica superamortecida do movimento para diferentes valores do descasamento de rede e da força de aprisionamento. Como era esperado, devida à competição entre o potencial de aprisionamento e a força externa de condução, foi encontrada uma transição de desancoramento em f_c para um valor finito da força de condução f . Foi demonstrado que, dentro de um determinado intervalo de parâmetros, as transições de desancoramento são contínuas e a relação $v_d \propto (f - f_c)^\zeta$ se ajusta de acordo com uma lei de potência, cujo expoente crítico é dado por $\zeta = 0.5$, em concordância com a literatura (FISHER, 1983; GRÜNER et al., 1981; MYERS; SETHNA, 1993). Também foram caracterizadas as mudanças estruturais ocorridas no sistema próximo à transição de desancoramento. Para altos valores da força de aprisionamento também foi observada uma transição de desancoramento transversal quando o sistema se encontrava em um estado de movimento.

6.1 Introdução

Existem muitos sistemas na natureza com duas ou mais escalas de comprimento concorrentes, que muitas vezes levam ao surgimento de estruturas espacialmente moduladas. Tais sistemas podem exibir fases comensurada (C) e incomensurada (IC) (SCHICK, 1981) caracterizadas por diferenças no seu ordenamento espacial. Exemplos importantes incluem ondas de densidade de spin (TUA; RUVALDS, 1985; FAWCETT, 1988), ondas de densidade de carga (FLEMING et al., 1985), rede de vórtices em filmes supercondutores com centros aprisionados (MARTIN et al., 1997) e monocamadas fracamente adsorvidas sobre um substrato (PANDIT et al., 1982). As estruturas que surgem nesses sistemas são caracterizadas por um parâmetro de ordem (por exemplo, carga, spin ou densidade de partículas) que são moduladas no espaço por um dado vetor de onda \vec{q} . Em particular, para um sistema adsorvido em duas dimensões, existe competição entre o estado comensurado, que é favorecido por um forte potencial de aprisionamento periódico e o custo da energia elástica que depende do descasamento entre a constante de rede intrínseca a da camada adsorvida e da periodicidade b do potencial de aprisionamento.

Enquanto as propriedades estáticas das estruturas C e IC tem sido extensivamente caracterizadas (SCHICK, 1981; BAK, 1982), muito pouco se sabe sobre sua dinâmica. Um caso particularmente interessante surge quando uma fase inicialmente aprisionada é submetida a uma força externa f . A resposta não linear da velocidade resultante é importante para uma variedade de diferentes sistemas físicos que são acessíveis experimentalmente. Uma monocamada atômica conduzida em um potencial de aprisionamento periódico é um exemplo interessante desse comportamento não linear (PERSSON, 1998), que tem um papel relevante em experimentos sobre atrito de deslizamento entre duas superfícies com lubrificante (PERSSON, 1998) e entre camadas adsorvidas e um substrato oscilante (KRIM et al., 1991; CARLIN et al., 2003). Existem outros sistemas de grande interesse como ondas de densidade de cargas conduzidas (FISHER, 1983; GRÜNER et al., 1981), onde a comensurabilidade e as impurezas aprisionadas frequentemente competem (TOMIC et al., 1997) e cadeias de vórtices em supercondutores, onde diferenças de comensurabilidade e comportamento de aprisionamento tem sido observado experimentalmente (WELP et al., 2005; VILLEGAS et al., 2006).

6.2 O modelo de CFC sob a ação de uma força externa

Como foi mostrado no Capítulo 3, o funcional da energia livre para o modelo de campo de fase cristalino, na presença de um potencial externo de aprisionamento, pode ser escrito como:

$$F = \int d\vec{x} \left[\frac{\psi}{2} (r + (k_o^2 + \nabla^2)^2) \psi + \frac{\psi^4}{4} + V(\vec{x}) \psi(\vec{x}) \right]. \quad (6.1)$$

Na ausência do potencial de aprisionamento a configuração de equilíbrio de mínima energia do sistema depende do parâmetro r e da densidade média $\bar{\psi} = \frac{1}{V_d} \int d\vec{x} \psi(\vec{x})$ (ELDER; GRANT, 2004), onde V_d é o volume do sistema em d dimensões. Em 2D, a fase sólida corresponde a uma rede triangular. O comprimento de escala escolhido aqui corresponde a k_o^{-1} , onde $k_o = 2\pi/(a_t\sqrt{3}/2) = 1$ e a_t é a constante de rede da rede triangular intrínseca. Quando o potencial de aprisionamento externo está presente, uma competição entre os comprimentos de escala associados ao ordenamento intrínseco e ao potencial de aprisionamento pode levar a fases complicadas, dependendo da escolha dos parâmetros para o funcional da energia livre (ACHIM et al., 2006; ACHIM et al., 2008). Para este estudo também foi escolhido um potencial de aprisiona-

mento externo na forma periódica simples dada por $V(x, y) = V_o[\cos(k_s x) + \cos(k_s y)]$. O vetor de onda k_s está relacionado à periodicidade do potencial de aprisionamento a_s , tal que $k_s = 2\pi/a_s$.

O descasamento relativo δ_m entre o potencial externo e a monocamada adsorvida foi definido como

$$\delta_m = (1 - k_s). \quad (6.2)$$

A resposta do modelo de CFC a uma força externa é obtida adicionando a derivada convectiva $\vec{f} \cdot \vec{\nabla}\psi$ na Equação 6.1 (ACHIM, 2009). Assim, a equação dinâmica do movimento para o campo de fase é dada por

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \nabla^2 \frac{\delta F[\psi]}{\delta\psi} + \vec{f} \cdot \vec{\nabla}\psi = \nabla^2 [(r + (k_o^2 + \nabla^2)^2)\psi + \psi^3 + V] + \vec{f} \cdot \vec{\nabla}\psi. \quad (6.3)$$

Aqui serão consideradas forças aplicadas apenas na direção x, ou seja, $\vec{f} = f\hat{x}$. Neste caso, o termo convectivo não muda o valor médio do campo de densidade.

Ao contrário da usual caracterização microscópica clássica de posições e velocidades de partículas, a medição da velocidade de deriva média, em resposta a força externa \vec{f} , requer alguma discussão. No modelo de CFC, o máximo do campo de densidade, que define a estrutura em rede, não pode ser sempre interpretado como partículas individuais, uma vez que podem existir vacâncias no sistema. A lei de conservação do modelo está relacionada ao campo de densidade local e não ao número de máximos no campo. Isso fica evidente no modelo conduzido, onde o movimento do campo de densidade próximo ao desancoramento é mais parecido com um fluxo em um meio contínuo do que ao movimento de partículas discretas. Assim, definir a velocidade de deriva v_d em termos dos máximos do campo de densidade é computacionalmente muito complicado de ser implementado. Verificou-se que, na ausência de flutuações térmicas, a medição da velocidade de deriva na direção da força, a partir da taxa de variação do gradiente do campo de densidade, apresentava resultados consistentes. Dessa forma, foi utilizada a seguinte definição para v_d :

$$v_d \equiv \left\langle \frac{\langle |\partial\psi/\partial t| \rangle_{\vec{x}}}{\langle |\partial\psi/\partial x| \rangle_{\vec{x}}}_t \right\rangle, \quad (6.4)$$

onde os subscritos \vec{x} e t nos parênteses representam a média sobre todo o espaço e tempo, respectivamente.

Embora a definição da velocidade de deriva v_d , dada pela [Equação 6.4](#), pode ser utilizada para determinar a resposta da velocidade ao longo da direção da força de condução na ausência de flutuações térmicas, ela não é útil no estudo da resposta da velocidade na direção transversal. Para estudar a resposta da velocidade transversal é mais conveniente determinar a velocidade média diretamente das posições dos picos locais em ψ . Para isto foi necessário localizar tais picos, em função do tempo, na simulação numérica. Durante o desenvolvimento deste trabalho, foi elaborado um método computacional para determinar a localização e a velocidade de cada pico individualmente, na presença de uma força externa e de flutuações térmicas. Esse método para localizar os picos é baseado em um algoritmo de localização de partículas utilizado em problemas de processamento de imagens ([CROCKER; GRIER, 1996](#)). A velocidade de deriva para a rede de picos é obtida a partir da velocidade dos picos \vec{v}_i como

$$\vec{v}_P = \left\langle \frac{1}{N_P} \sum_{i=1}^{N_P} \vec{v}_i(t) \right\rangle_t, \quad (6.5)$$

onde N_P é o número de picos. Observamos que as definições da velocidade dadas pelas [Equações 6.4](#) e [6.5](#) fornecem resultados consistentes para o desancoramento logitudinal na ausência de flutuações térmicas. Entretanto, na presença de flutuações térmicas, somente a definição dada a partir das posições dos picos ([Equação 6.5](#)) é capaz de separar a contribuição da velocidade de deriva devido à força de condução das contribuições causadas por ruídos térmicos.

6.3 Resultados Numéricos

Nesta secção serão apresentados os resultados obtidos sobre as propriedades dinâmicas do modelo. Numericamente as propriedades do sistema foram obtidas a partir da integração da [Equação 6.3](#) com um algoritmo simples de Euler. As derivadas no tempo foram aproximadas por uma diferença finita à direita, com intervalo de tempo $dt=0.005$ (a escala de tempo corresponde ao tempo de difusão ao longo da escala de comprimento k_o^{-1}). O campo de densidade foi discretizado em uma grade quadrada uniforme com $dx = dy = \pi/4$. Os Laplacianos foram resolvidos utilizando

uma aproximação do tipo “Laplaciano esférico”(ELDER; GRANT, 2004) e condições periódicas de contorno foram utilizadas em todas as simulações. Observe que para equação de Ginzburg-Landau conservada e dependente no tempo (Equação 6.3), a adição da força de condução na forma $f(\partial\psi/\partial x)$ preserva a conservação local de $\bar{\psi}$ sob condições periódicas de contorno.

Para o estudo da influência da força externa foi escolhido um descasamento e uma intensidade de aprisionamento de tal maneira que o sistema estivesse inicialmente em um estado comensurado. A força externa \vec{f} foi aumentada de zero para um valor máximo $|\vec{f}| > f_c$ e então reduzida novamente a zero. No caso onde a transição de desancoramento em f_c era contínua, foi determinado o correspondente expoente de desancoramento ζ no limite $|\vec{f}| \rightarrow f_c$. A menos que seja especificado ao contrário, a força externa foi sempre aplicada na direção x , isto é, $\vec{f} = f\hat{x}$

6.3.1 Resposta não linear da fase (1×1)

Vamos agora verificar a influência da força externa f sobre uma fase comensurada (1×1) aprisionada. Dependendo dos valores do descasamento δ_m e do potencial de aprisionamento V_o , transições de desancoramento contínua e descontínua podem ocorrer nesta fase. Para $\delta_m \geq -0.2$ e $V_o \geq 0.09$, ambos os mecanismos de desancoramento contínuo e descontínuo foram observados. Quando os valores da força de aprisionamento eram suficientemente baixos e próximo a uma transição das fases comensurada-incomensurada, foram encontradas apenas transições descontínuas. Neste caso, dois valores para força crítica foram identificados e denominados de f_c^{in} , quando a força é aumentado de zero a um valor finito e, f_c^{de} quando a força é reduzida à zero. A Figura 6.1(a) mostra a dependência da velocidade em função da força aplicada para uma transição descontínua.

Também foi verificado os efeitos que flutuações térmicas provocam nessa transição. Observou-se que, para temperaturas suficientemente baixas, a histerese permanece inalterada até um determinado valor que depende do descasamento e da força de aprisionamento. O gap $\Delta f_c = f_c^{in} - f_c^{de}$, para um dado descasamento δ_m , diminui com o aumento da força de aprisionamento, como pode ser observado na Figura 6.1(b). Finalmente, quando o gap Δf_c desaparece, a transição de desancoramento torna-se contínua. Nesse regime, a velocidade de deslizamento segue uma lei de potência $v_d \propto (f - f_c)^\zeta$, com expoente crítico $\zeta = 0.50$ (Figura 6.2). Observou-se que, para $\delta_m \leq -0.20$, apenas uma transição de desancoramento contínua foi encontrada para

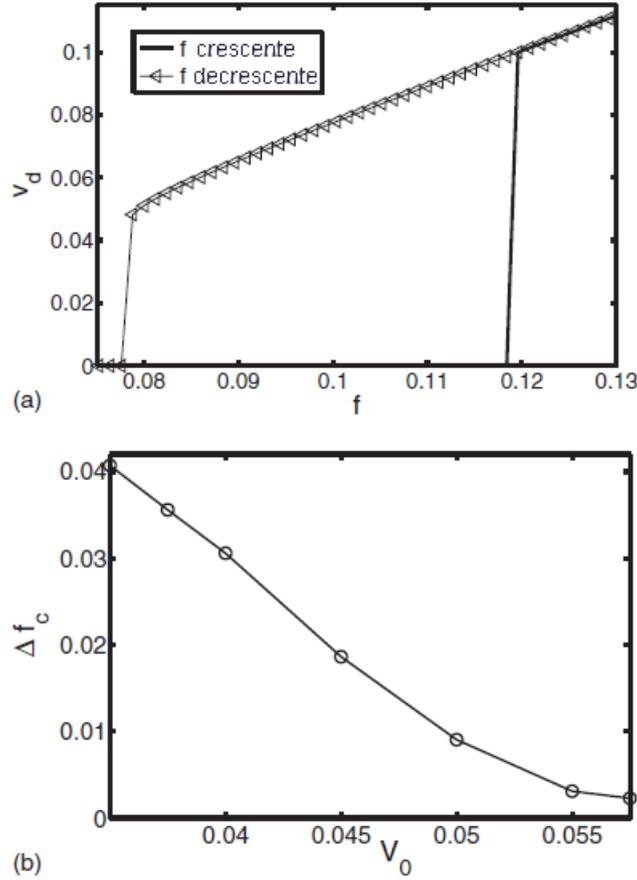


Figura 6.1 - (a) Variação da velocidade com a força externa para uma transição de desancoramento descontínua para uma fase comensurada (1×1) ($\delta_m = 0.125$ e $V_o = 0.0350$) e (b) a variação do gap Δf_c versus V_o para um mesmo descasamento $\delta_m = 0.125$.

todos os valores da força de aprisionamento.

O mecanismo de desancoramento contínuo e descontínuo é seguido por uma mudança estrutural no sistema (Figuras 6.4 e 6.7). O sistema muda de uma fase comensurada (1×1) (abaixo do limiar crítico) para uma fase hexagonal distorcida.

6.3.2 Resposta não linear da fase $c(2 \times 2)$

Semelhante à fase (1×1) , a fase comensurada $c(2 \times 2)$ também exibe ambas as transições de desancoramento contínuo e descontínuo. Para baixos valores da força de aprisionamento, uma transição de desancoramento descontínua foi encontrada (Figura 6.5), enquanto que para altos valores da força de aprisionamento a transição

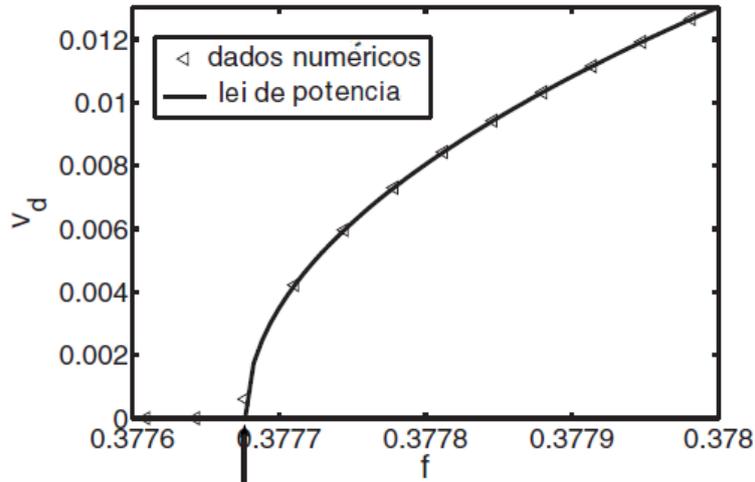


Figura 6.2 - Variação da velocidade em função da força externa para uma transição de desancoramento contínua de uma fase comensurada (1×1) ($\delta_m = 0.125$ e $V_o = 0.090$) e o correspondente ajuste de uma lei de potência. Os triângulos representam os dados numéricos, enquanto a linha contínua o ajuste da lei de potência com $\zeta = 0.50 \pm 0.03$.

torna-se contínua (Figura 6.6) com um expoente $\zeta = 0.50$. Em ambos os casos a estrutura do sistema muda quando a força é aplicada. O sistema muda de uma fase $c(2 \times 2)$ comensurada para uma fase desancorada hexagonal distorcida (Figuras 6.7 e 6.8).

O comportamento da transição de desancoramento com histerese, encontrado para forças de aprisionamento V_o suficientemente pequenas, e o valor do expoente crítico ζ para transição contínua para V_o alto, são confirmados por cálculos feitos a partir das velocidades dos picos v_p na Equação 6.5. Para altos valores de V_o , onde não existe histerese, o comportamento de v_p em função de f mostrou uma transição de desancoramento em uma força crítica f_c . Através de um ajuste de uma lei de potência da velocidade em função da força, próxima a f_c , encontramos um expoente crítico $\zeta = 0.52 \pm 0.03$, que é consistente com a estimativa feita utilizando a definição de velocidade dada pela Equação 6.4.

A determinação da resposta da velocidade, a partir das posições dos picos, nós permitiu também estudar a resposta a uma força adicional f_y aplicada perpendicularmente à força longitudinal f_x , no estado de movimento. Para $f_x \gg f_c$, a velocidade longitudinal v_x é proporcional à força, uma vez que no estado de movimento o potencial de

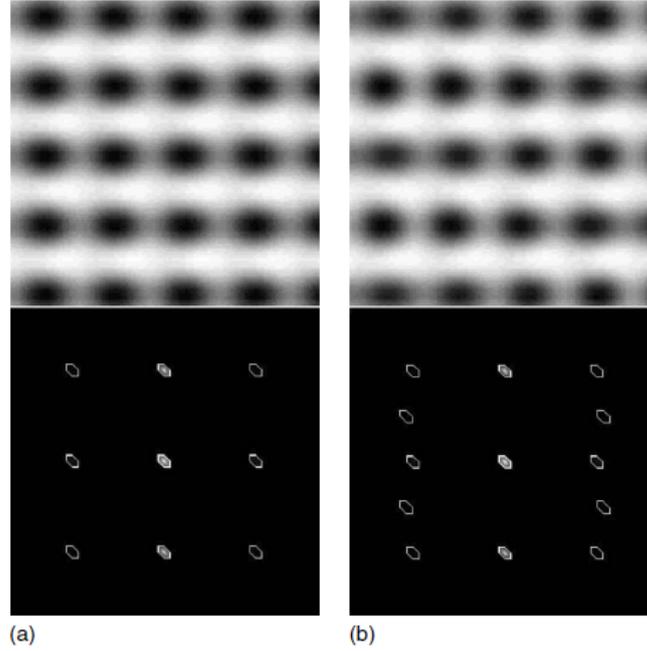


Figura 6.3 - Mudança na estrutura da rede e do fator de estrutura com uma força aplicada para $\delta_m = 0.125$ e $V_o = 0.090$, quando a transição de desancoramento é contínua. As imagens correspondem a (a) $f=0.3776$ (antes da transição) e (b) $f=0.3782$ (logo após a transição).

aprisionamento externo na direção da força aparece como uma perturbação dependente do tempo para um sistema de referência se movendo com a rede. Entretanto, o potencial de aprisionamento permanece estático na direção transversal (DOUSSAL; GIAMARCHI, 1998). Então, espera-se que, para uma força de aprisionamento suficientemente alta, existirá uma transição de desancoramento na direção y , com o aumento da força f_y , mantendo f_x fixa. A Figura 6.9(a) mostra o comportamento da componente da velocidade transversal v_y quando um aumento de f_y é aplicado no sistema, em um estado de movimento, com $f_x > f_c$ fixo. A força crítica transversal f_{yc} decresce com a força longitudinal f_x e parece desaparecer na transição de desancoramento longitudinal f_{xc} , como é mostrado na Figura 6.9(b).

6.4 Conclusões

Neste capítulo nós consideramos o modelo de campo de fase cristalino (CFC) na presença de um potencial de aprisionamento periódico e de uma força externa. Uma vez que o modelo naturalmente incorpora tanto as deformações plásticas e elásticas, ele fornece uma descrição contínua de sistemas em rede, tais como camadas atômicas

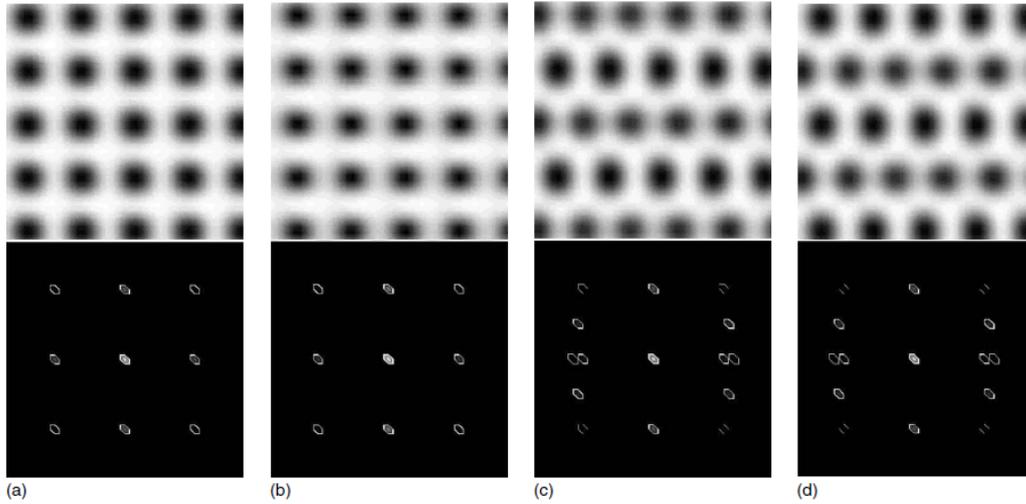


Figura 6.4 - Mudança na estrutura da rede (imagens acima) e o correspondente fator de estrutura (imagens abaixo) em função da força aplicada para $\delta_m = 0.125$ e $V_o = 0.0350$, quando a transição de desancoramento é descontínua. A imagem (b) corresponde a $f=0.11$ a partir de uma configuração inicial parada, enquanto que para (c) a força aplicada é a mesma, porém a configuração inicial está em movimento. Os casos (a) $f=0.07$ e (d) $f=0.13$ estão fora da região da histerese.

adsorvidas em superfícies ou redes de vórtices 2D em filmes finos supercondutores, mantendo a simetria discreta da rede na fase sólida. A principal vantagem desse modelo em comparação às abordagens tradicionais é que, apesar da manutenção da resolução espacial em sua escala de menor comprimento, sua escala de evolução temporal naturalmente segue escalas de tempo difusivas. Assim, os estudos de simulações numéricas da dinâmica dos sistemas pode ser realizada em escalas de tempo realistas, o que, por exemplo, no caso de sistemas atômicos adsorvidos, pode corresponder a muitas ordens de magnitude na escala de tempo utilizada em modelos atômicos microscópicos.

Foi analisada a resposta não linear a uma força externa de condução nos estados comensurados mais simples, ou seja, as fases (1×1) e $c(2 \times 2)$. Estes sistemas são particularmente importantes porque são muito utilizados para o estudo de sistemas físicos de grande interesse na atualidade e que são acessíveis experimentalmente, tais como, camadas adsorvidas conduzidas (PERSSON, 1998; PERSSON, 1993a) que determinam o comportamento do atrito de deslizamento entre duas superfícies com um lubrificante (YOSHIZAWA et al., 1993) e entre camadas adsorvidas e um substrato

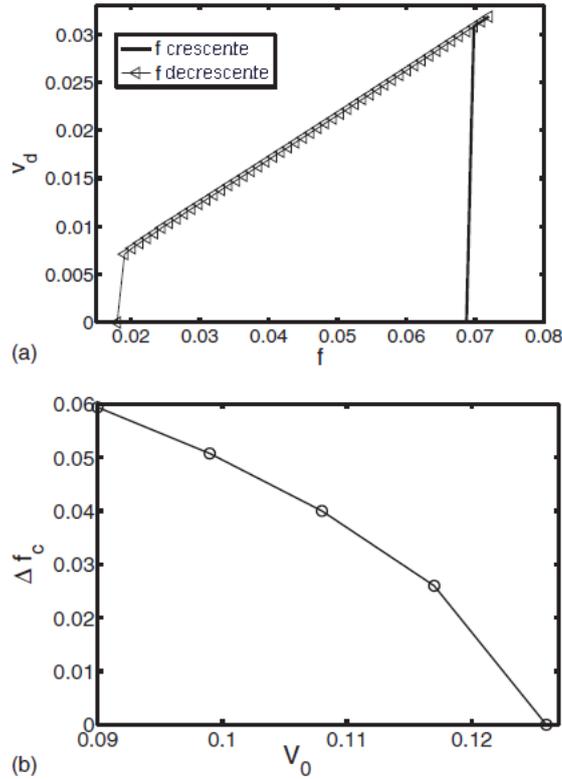


Figura 6.5 - (a) Variação da velocidade em função da força externa aplicada, para uma transição descontínua, de uma fase comensurada $c(2 \times 2)$ ($\delta_m = -0.50, V_o = 0.099$) e (b) Δf_c versus V_o para $\delta_m = -0.50$.

oscilante (KRIM et al., 1991).

Nossos resultados para o modelo com uma dinâmica superamortecida indicaram transições de desancoramento contínua e descontínua, dependendo da intensidade da força de aprisionamento. Para uma força de aprisionamento suficientemente alta, ocorre uma transição contínua com a velocidade próxima à transição escalando como $(f - f_c)^{1/2}$, independente da dimensão do sistema. Esse resultado é esperado, uma vez que para um estado comensurado em um potencial de aprisionamento periódico forte cada “partícula” age de forma independente e o modelo reduz-se a um modelo de uma única partícula efetiva em um potencial periódico com o conhecido expoente de desancoramento de valor $1/2$. Talvez o mais interessante é a observação de transições discretas e de ciclo de histerese encontradas em baixos valores do potencial de aprisionamento. O comportamento da histerese observado é consistente com os argumentos das simulações de dinâmica molecular atomística de camadas adsorvidas

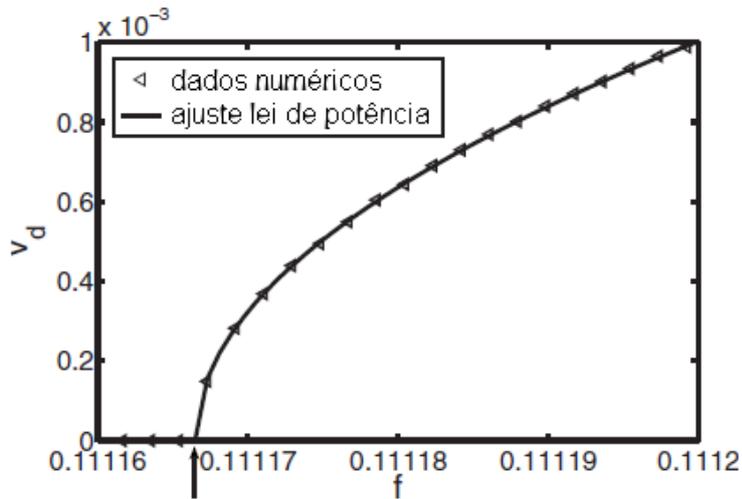


Figura 6.6 - Variação da velocidade em função da força externa aplicada para uma transição contínua de uma fase comensurada (1×1) ($\delta_m = 0.125$, $V_o = 0.090$) e o correspondente ajuste de uma lei de potência. Os triângulos representam os dados numéricos, enquanto a linha contínua o ajuste da lei de potência com $\zeta = 0.52 \pm 0.03$.

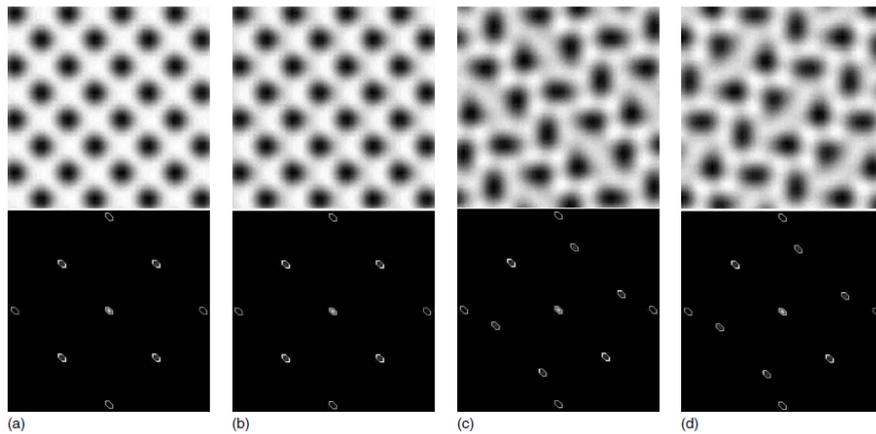


Figura 6.7 - Mudança na estrutura da rede (imagens acima) e o correspondente fator de estrutura (imagens abaixo) em função da força aplicada para $\delta_m = 0.50$ e $V_o = 0.09$, quando a transição de desancoramento é descontínua. A imagem (b) corresponde a $f=0.10504$ a partir de uma configuração inicial parada, enquanto que para (c) a força aplicada é a mesma, porém a configuração inicial está em movimento. Os casos (a) $f=0.018$ e (d) $f=0.13$ estão fora da região da histerese.

conduzidas (PERSSON, 1998; PERSSON, 1993a), indicando que a histerese permanece

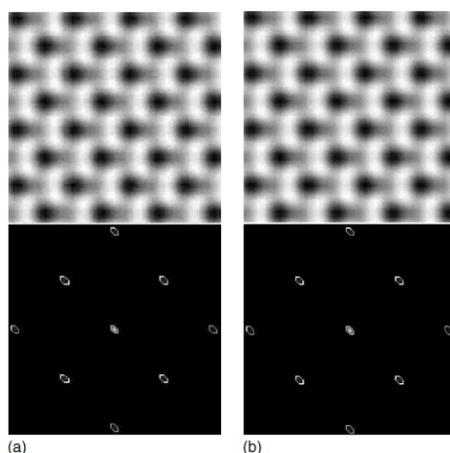


Figura 6.8 - Mudança na estrutura da rede e do fator de estrutura com uma força aplicada para $\delta_m = 0.50$ e $V_o = 0.207$, quando a transição de desancoramento é contínua. As imagens correspondem a (a) $f=0.11116645$ (antes da transição) e (b) $f=0.11116728$ (logo após a transição).

no limite superamortecido. Esse comportamento de histerese pode ser justificado pela presença de defeitos topológicos (ex: deslocações) que surgem na camada devido às deformações plásticas que ocorrem na estrutura cristalina quando ela muda de fase na transição. Entretanto, os resultados mostraram que a histerese desaparece para uma força de aprisionamento suficientemente alta.

Para a transição descontínua, foram encontrados dois diferentes valores críticos $f_c^{in} > f_c^{de}$, que correspondem à força crítica estática e cinética, respectivamente. Esses dois valores de força crítica são responsáveis pelo movimento “gruda-desgruda”, observado experimentalmente em baixas velocidades de deslizamento (YOSHIZAWA et al., 1993). As características gerais observadas de histerese e o comportamento de lei de potência da velocidade de deslizamento, próxima à transição de desancoramento contínua, são também de interesse no estudo de ondas de densidade de cargas (GRÜNER et al., 1981; KARTTUNEN et al., 1999) e em redes de fluxo conduzidas (REICHHARDT; NORI, 1999; BLATTER et al., 1994), embora nesses casos, há importantes efeitos adicionais devido a um elevado grau de desordem no potencial de aprisionamento. Se o presente modelo de campo de fase apresentará as mesmas características observadas em modelos atomísticos, na presença de flutuações térmicas (PERSSON, 1993a; PERSSON, 1995), é uma pergunta interessante que exigirá uma investigação mais aprofundada para ser respondida.

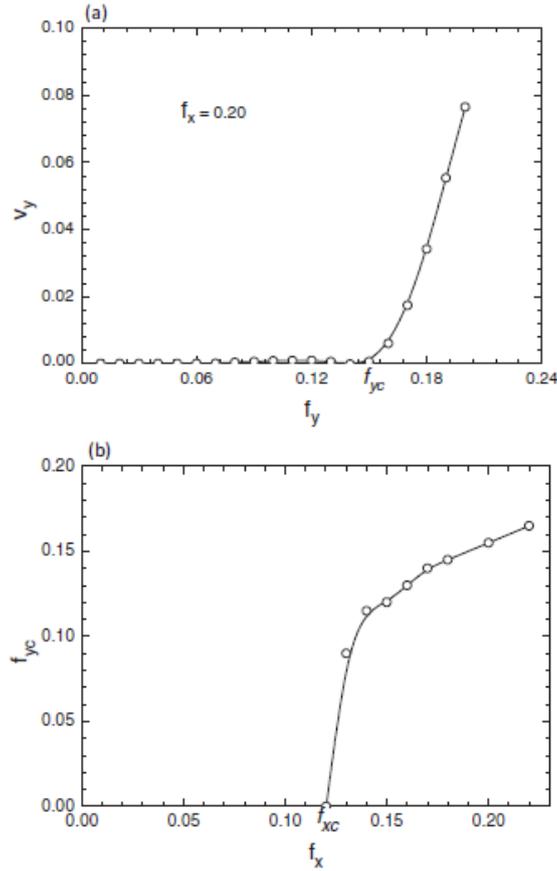


Figura 6.9 - (a) v_y , em função de uma força adicional f_y , na direção transversal, com f_x fixa. (b) Força crítica transversal f_{cy} em função da força longitudinal f_x . Resultados para $\delta_m = 0.50$ e $V_o = 0.275$.

Além da transição de desancoramento longitudinal, onde o sistema em rede está se movendo na mesma direção da força de condução, um sistema em rede bi-dimensional conduzido em um potencial periódico também pode mostrar um comportamento interessante quando uma força transversal é aplicada. Quando a rede já está se movendo ao longo de uma das direções de simetria do potencial de aprisionamento, a resposta a uma força adicional aplicada na direção perpendicular à força de condução longitudinal pode levar a uma transição de desancoramento com o aumento da força transversal (DOUSSAL; GIAMARCHI, 1998). Tal desancoramento transversal tem sido encontrado em diferentes sistemas em redes conduzidas, sob um potencial periódico, incluindo rede de vórtices conduzidos (REICHHARDT; NORI, 1999; REICHHARDT; REICHHARDT, 2008) e camadas adsorvidas (GRANATO; YING, 2000; GRANATO; YING, 2004) em simulações de dinâmica molecular padrão. No presente

modelo foi obtido resultados similares para a transição de desancoramento transversal. Experimentalmente, algumas evidências de desancoramento transversal já foram observadas em medições de ondas de densidade de cargas ([MARKOVI et al., 2000](#)).

7 TRANSIÇÕES DINÂMICAS E ATRITO DE DESLIZAMENTO

Neste capítulo serão estudadas as transições dinâmicas e o atrito de deslizamento de uma camada atômica adsorvida, através da resposta não linear da velocidade da camada, no modelo de CFC sob a ação de uma força externa e na presença de um potencial de aprisionamento (RAMOS et al., 2010). Para esse objetivo, primeiro derivamos uma equação dinâmica estocástica para o campo de densidade de partículas e de momento, considerando flutuações térmicas e efeitos inerciais. Essas equações acopladas resultantes foram estudadas numericamente. Em baixas temperaturas, observou-se que a resposta da velocidade de uma camada inicialmente comensurada apresentou histerese com transições dinâmicas de derretimento e congelamento, para o aumento e diminuição da força aplicada, em diferentes valores críticos. As principais características da resposta não linear foram semelhantes a resultados obtidos com simulações de dinâmica molecular de modelos de partículas. Entretanto, o mecanismo da dinâmica do derretimento e do congelamento foram significativamente diferentes. No modelo de CFC o processo de nucleação ocorreu através de faixas, ao invés de domínios fechados como ocorre em modelos de partículas.

7.1 Introdução

Nos últimos anos considerável atenção tem sido dada ao estudo de camadas atômicas adsorvidas conduzidas e ao fenômeno do atrito de deslizamento entre superfícies em nível microscópico (PERSSON, 1995; PERSSON, 1998; YOSHIKAWA et al., 1993; GRANATO; YING, 2000). A resposta não linear de camadas adsorvidas é um problema central para o entendimento de experimentos sobre atrito de deslizamento entre duas superfícies com lubrificante (YOSHIKAWA et al., 1993) ou entre camadas adsorvidas e um substrato oscilante (KRIM et al., 1991; CARLIN et al., 2003). Vários modelos elásticos e de partículas tem sido utilizados para estudar as transições dinâmicas e o atrito de deslizamento de monocamadas adsorvidas (PERSSON, 1998; PERSSON, 1995; GRANATO; YING, 1999). Uma questão fundamental na modelagem de tais sistemas é a origem da histerese e a dinâmica das transições de derretimento e congelamento associadas com as diferentes forças de atrito estático e cinético, quando a força de condução é aumentada de zero para um valor finito e reduzida de um valor finito à zero, respectivamente. Em sistemas em redes conduzidas pode ocorrer histerese, em um regime subamortecido, quando efeitos inerciais estão presentes ou na presença de defeitos topológicos como deslocamentos ou flutuações térmicas (FISHER, 1985). Defeitos topológicos podem ser automaticamente incluídos em um modelo totalmente

microscópico, envolvendo átomos interagindo na presença de um potencial de um substrato, utilizando potenciais de interação realísticos. Entretanto, as observações numéricas de todas as complexidades do fenômeno é severamente limitada pelas pequenas dimensões do sistema, mesmo quando o simples potencial de Lennard-Jones é utilizado (PERSSON, 1993a).

Recentemente, um modelo de campo de fase cristalino foi introduzido na literatura (ELDER et al., 2002; ELDER; GRANT, 2004; ELDER et al., 2007) o qual incorpora as deformações elásticas e plásticas do sistema, dentro de uma descrição contínua da densidade de partículas e mantendo as informações nas escalas de tempo difusiva e de comprimento atômica. No [Capítulo 5](#) desta tese este modelo foi estendido, considerando os efeitos de um potencial de aprisionamento periódico externo e de flutuações térmicas, para descrever transições de fase comensurada-incomensurada e de derretimento. Já no [Capítulo 6](#), o modelo foi utilizado para estudar a resposta não linear da velocidade de um sistema em rede aprisionado sob a ação de uma força externa. Nesta nova formulação do modelo não foram consideradas as flutuações térmicas e os efeitos inerciais. Entretanto, para estudar o comportamento do atrito de deslizamento e as transições estruturais dinâmicas da camada é necessário que sejam considerados efeitos inerciais e de flutuações térmicas do modelo.

7.2 Dinâmica com efeitos inerciais

No modelo de CFC generalizado, o sistema é representado por uma granulação grossa de uma Halmitoniana efetiva, que representa um funcional do campo de densidade. Para levar em conta os efeitos inerciais na dinâmica é preciso considerar, além da energia configuracional, a contribuição da energia cinética na energia total do sistema. Assim, além do campo de densidade de partículas $\rho(\vec{x})$, podemos considerar a densidade de momento $\vec{g}(\vec{x}) = \rho(\vec{x})\vec{v}(\vec{x})$ como uma variável dinâmica na granulação grossa da Halmitoniana. A Halmitoniana efetiva total, na presença de uma força externa \vec{f} , pode ser escrita como (CHAIKIN; LUBENSKY, 2007):

$$H_t = H_{kin} + H_{int} - \int d\vec{x} \rho(\vec{x}) \vec{x} \cdot \vec{f}, \quad (7.1)$$

onde H_{kin} é a contribuição da energia cinética dada por:

$$H_{kin} = \int d\vec{x} \frac{g^2(\vec{x})}{2\rho(\vec{x})}, \quad (7.2)$$

e $H_{int}(\rho)$ é a contribuição configuracional para Halmitoniana efetiva no modelo de CFC original. O último termo é devido à presença da força externa \vec{f} .

Na ausência de dissipação de energia, a dependência com o tempo de ρ e \vec{g} é determinada pelos colchetes de Poisson $\{H_t, \rho\}$ e $\{H_t, \vec{g}\}$. Em temperatura finita, um termo de ruído dissipativo é adicionado nas equações dinâmicas. Esse ruído satisfaz ao teorema de dissipação-flutuação (CHAIKIN; LUBENSKY, 2007), o qual permite que o sistema atinja o equilíbrio térmico na ausência de perturbações externas. O termo do ruído dissipativo foi adicionado diretamente nas equações dinâmicas através de \vec{g} , que é um campo não-conservado (RAMASWAMY; MAZENKO, 1982; PERSSON; TOSATTI, 1994).

Para a densidade de partículas $\rho(\vec{x}, t)$, nós temos

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_j \int d\vec{x}' \{ \rho(\vec{x}), g_j(\vec{x}') \} \frac{\delta H_t}{\delta g_j(\vec{x}')}, \quad (7.3)$$

e para a densidade de momento $\vec{g}(x, t)$,

$$\begin{aligned} \frac{\partial g_i}{\partial t} &= - \int d\vec{x}' \{ g_i(\vec{x}), \rho(\vec{x}') \} \frac{\delta H_t}{\delta \rho(\vec{x}')} \\ &\quad - \sum_j \int d\vec{x}' \{ g_i(\vec{x}), g_j(\vec{x}') \} \frac{\delta H_t}{\delta g_j(\vec{x}')} - \eta \frac{\delta H_t}{\delta g_i} + \nu_i(\vec{x}, t), \end{aligned} \quad (7.4)$$

onde η é o coeficiente de atrito e o ruído $\vec{\nu}(\vec{x}, t)$ tem variância

$$\langle \nu_i(\vec{x}, t), \nu_j(\vec{x}', t') \rangle = 2k_B T \eta \delta(\vec{x} - \vec{x}') \delta(t - t') \delta_{ij}. \quad (7.5)$$

Os colchetes de Poisson para as densidades de massa e de momento são dados por (CHAIKIN; LUBENSKY, 2007; MAZENKO, 2006)

$$\begin{aligned}
\{\rho(\vec{x}), g_i(\vec{x}')\} &= \nabla_i[\rho(\vec{x})\delta(\vec{x} - \vec{x}')]; \\
\{g_i(\vec{x}), \rho(\vec{x}')\} &= \rho(\vec{x})\nabla_i\delta(\vec{x} - \vec{x}'); \\
\{g_i(\vec{x}), g_j(\vec{x}')\} &= \nabla_j[g_i(\vec{x})\delta(\vec{x} - \vec{x}')] - \nabla'_i[g_j(\vec{x}')\delta(\vec{x} - \vec{x}')].
\end{aligned} \tag{7.6}$$

Substituindo as equações 7.7 nas equações 7.3 e 7.5 temos

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{g}; \tag{7.7}$$

$$\frac{\partial g_i}{\partial t} = -\rho \nabla_i \frac{\delta H_{int}}{\delta \rho} - \eta \frac{g_i}{\rho} + \rho f_i + \nu_i(\vec{x}, t) - \Sigma_j \nabla_j \frac{g_i g_j}{\rho}, \tag{7.8}$$

para uma força externa espacialmente uniforme (f_i). Podemos redefinir o coeficiente $\eta \rightarrow \rho\eta$ para remover do denominador o termo g_i/ρ na Equação 7.8. Com essa mudança a variância do ruído $\vec{\nu}(x, t)$ torna-se

$$\langle \nu_i(\vec{x}, t), \nu_j(\vec{x}', t') \rangle = 2k_B T \eta \rho \delta(\vec{x} - \vec{x}') \delta(t - t') \delta_{ij}. \tag{7.9}$$

Para encontrar a densidade de momento \vec{g} , desprezamos o termo quadrático na Equação 7.8, assim

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{g}; \tag{7.10}$$

$$\frac{\partial g_i}{\partial t} = -\rho \nabla_i \frac{\delta H_{int}}{\delta \rho} + \rho f_i - \eta g_i + \nu_i(\vec{x}, t). \tag{7.11}$$

Equações dinâmicas semelhantes para o modelo de CFC com dissipação interna foram obtidas por Majaniemi e Grant (MAJANIEMI; GRANT, 2007). Se a Hamiltoniana efetiva H_{int} é conhecida, então essas equações dinâmicas estocásticas acopladas devem fornecer uma descrição completa das densidades de partícula e de momento na presença de flutuações térmicas. Essas flutuações são representadas pelo ruído

$\nu_i(x, t)$ com correlação proporcional à temperatura T e a efeitos de inércia, determinados pelo parâmetro de amortecimento η . No limite superamortecido, $\partial g/\partial t = 0$, com $T=0$ e $f=0$, a equação para a evolução temporal de ρ , obtida a partir da substituição de \vec{g} da Equação 7.11 na Equação 7.10, se reduz a equação determinística para densidade. Essa equação também é obtida a partir da teoria do funcional da densidade (DFT) clássica para líquidos (TEEFFELEN et al., 2009).

7.3 O modelo de CFC com flutuações térmicas e efeitos inerciais

Na presença de um potencial de aprisionamento externo (ACHIM et al., 2008; RAMOS et al., 2008; ACHIM et al., 2009), uma forma específica da contribuição da energia configuracional H_{int} para a Halmitoniana efetiva total (Equação 7.1) é uma extensão do modelo de CFC padrão, cujo o funcional da energia livre tem sido utilizado em várias aplicações (ELDER; GRANT, 2004; ELDER et al., 2007). Na forma adimensional, essa Halmitoniana efetiva $H_{int} = H_{cfc}$ pode ser escrita como

$$H_{cfc} = \int d\vec{x} \left[\frac{\psi}{2} (r + (k_i^2 + \nabla^2)^2) \psi + \frac{\psi^4}{4} + V(\vec{x}) \psi(\vec{x}) \right]. \quad (7.12)$$

onde $\psi(\vec{x})$ é um campo contínuo, $V(\vec{x})$ representa um potencial de aprisionamento externo e r é um parâmetro. O campo de fase $\psi(\vec{x})$ pode ser considerado uma medida dos desvios da densidade do número de partículas $\rho(\vec{x})$ com relação a uma valor de referência uniforme ρ_o tal que, $\psi(\vec{x}) = (\rho(\vec{x}) - \rho_o)/\rho_o$. Este campo é conservado e seu valor médio $\bar{\psi}$ representa um outro parâmetro do modelo. O vetor de onda intrínseco do modelo \vec{k}_i não tem direções preferenciais e tem magnitude igual a 1 no presente trabalho.

Para estudar o comportamento dinâmico não-linear, tomamos a Halmitoniana H_{int} dada pela Equação 7.12 junto com a energia cinética e os termos da força externa para Halmitoniana efetiva total H_t e as Equações 7.9 e 7.11. Foi feita a aproximação $\rho(\vec{x}) \approx \rho_o$ na Equação 7.9 e no coeficiente do primeiro termo da Equação 7.11. Essa aproximação assegura que o coeficiente de difusão efetivo no modelo seja positivo para qualquer temperatura e força de condução. Outra motivação para essa aproximação é mostrar que as equações dinâmicas utilizadas em trabalhos anteriores (ACHIM et al., 2008; ACHIM et al., 2009) surgem da Equação 7.10 e Equação 7.11. Fazendo $\rho_o = 1$, obtemos,

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{g}; \quad (7.13)$$

$$\frac{\partial g_i}{\partial t} = -\nabla_i \frac{\delta H_{cfc}}{\delta \psi} + \psi f_i - \eta g_i + \nu_i(\vec{x}, t). \quad (7.14)$$

$$\langle \nu_i(\vec{x}, t), \nu_j(\vec{x}', t') \rangle = 2k_B T \eta \delta(\vec{x} - \vec{x}') \delta(t - t') \delta_{ij}. \quad (7.15)$$

Aqui, \vec{g} foi redefinido como $\vec{g} \rightarrow \vec{g} + \rho_o \vec{f} / \eta$ para remover um termo uniforme do lado direito da Equação 7.14.

As equações acopladas acima podem ser combinadas em uma única equação aplicando o operador $\nabla \cdot$ em ambos os lados da Equação 7.14 e utilizando a Equação 7.13 para eliminar $\vec{\nabla} \cdot \vec{g}$, assim temos

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} + \eta \frac{\partial \psi}{\partial t} = \nabla^2 \frac{\delta H_{cfc}}{\delta \psi} - \vec{f} \cdot \vec{\nabla} \psi + \xi(\vec{x}, t); \quad (7.16)$$

$$\langle \xi(\vec{x}, t), \xi(\vec{x}', t') \rangle = 2k_B T \eta \nabla^2 \delta(\vec{x} - \vec{x}') \delta(t - t'). \quad (7.17)$$

Quando a força de condução \vec{f} e o potencial de aprisionamento externo V são nulos, a equação dinâmica acima é idêntica à equação utilizada por Stefanovic e colaboradores (STEFANOVIC et al., 2006) para estudar os modos de propagação da densidade no modelo de CFC. Esta equação também pode ser obtida a partir da introdução de efeitos inerciais na equação dinâmica do modelo de CFC através de uma função de memória na forma exponencial (GALENKO et al., 2009). No limite de altos valores de η , quando $\partial g_i / \partial t$ ou $\partial^2 \psi / \partial t^2$ nas Equações 7.14 e 7.16 podem ser desprezados, essas equações se reduzem às conhecidas equações dinâmicas superamortecidas sem efeitos inerciais e à temperatura zero, utilizadas em trabalhos anteriores (ACHIM et al., 2008; ACHIM et al., 2009).

7.4 Resultados Numéricos e Discussões

Nesta secção serão apresentados os resultados numéricos da resposta da velocidade de uma camada atômica adsorvido no modelo de CFC com efeitos inerciais na presença de um potencial de aprisionamento externo e sob uma força uniforme. Para os cálculos numéricos o campo de fase $\psi(\vec{x})$ e o campo de densidade de momento $\vec{g}(\vec{x})$ foram definidos numa grade espacialmente quadrada com discretização $dx = dy = \pi/4$ e condições periódica de contorno. O sistema utilizado tem dimensão $L \times L$ com L variando entre 64 e 128. Foram utilizadas aproximações de diferenças finitas para resolução numérica dos Laplacianos e dos gradientes do modelo.

Foi considerado um potencial de aprisionamento $V(\vec{x})$, representando um substrato com simetria quadrada, dado por

$$V(\vec{x}) = V_o[\cos(k_o x) + \cos(k_o y)], \quad (7.18)$$

onde k_o define o período do potencial de aprisionamento nas direções x e y . O descasamento de rede entre a fase cristalina e o potencial de aprisionamento foi definido como $\delta_m = (1 - k_o)$. Os parâmetros escolhidos para o modelo foram $r = -0.25$, $\bar{\psi} = -0.25$, $\delta_m = -0.50$ e a amplitude do potencial de aprisionamento $V_o = 0.15$. Para esses parâmetros a configuração no estado fundamental e na ausência de uma força externa é uma fase $c(2 \times 2)$ (RAMOS et al., 2008; ACHIM et al., 2009), onde cada segundo sítio da rede do potencial de aprisionamento corresponde a um pico no campo de fase $\psi(\vec{x})$. Esta configuração comensurada é estável abaixo de uma temperatura de derretimento $T_c \approx 0.055$, determinada a partir da dependência com a temperatura do fator de estrutura e do calor específico. O fator de estrutura $S(\vec{k})$ foi calculado a partir das posições \vec{R}_j dos picos no campo de fase como

$$S(\vec{k}) = \left\langle \sum_{j,j'=1}^{N_P} \frac{1}{N_P} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_{j'})} \right\rangle. \quad (7.19)$$

Aqui, $\langle \dots \rangle$ representa uma média temporal, equivalente a uma média termal quando o sistema está em equilíbrio. Com o aumento da temperatura as flutuações térmicas desordena a camada e o fator de estrutura escalado $S(\vec{k}_c)/N_p$, calculado no vetor

primário da rede recíproca \vec{k}_c da fase comensurada, decresce rapidamente de 1 ($T=0$), passando por T_c , para zero em altas temperaturas. A transição é alargada devido aos efeitos dos tamanhos finitos do sistema, como é mostrado na Figura 7.1(a). Outra evidência dessa transição de derretimento da fase comensurada é a presença de um pico no calor específico próximo à T_c , correspondente a um aumento nas flutuações de ψ na transição, como mostra a Figura 7.1(b). Finalmente, a mobilidade μ definida como $\lim_{f \rightarrow 0}(v/f)$, onde v é a velocidade de deriva, também muda qualitativamente na transição. Na fase comensurada, existe um limite finito para o deslizamento da camada e, portanto, a mobilidade é extremamente pequena. Como o sistema derrete acima de T_c , a mobilidade aumenta rapidamente e alcança um valor constante em altas temperaturas. Este comportamento é mostrado na Figura 7.1(c). Para o estudo da resposta não-linear e do atrito de deslizamento do sistema, vamos nos concentrar inicialmente em uma fase $c(2 \times 2)$ comensurada e bem aprisionada, correspondendo à $T = 0.01 \ll T_c$ e a um parâmetro de amortecimento $\eta = 0.4$.

Em nossos cálculos numéricos, uma força externa de condução, ao longo da direção x , é aumentada de zero para um valor máximo acima de uma força crítica de desancoramento e depois reduzida novamente a zero. Para cada valor da força, as equações acopladas 7.13, 7.14 e 7.15 foram resolvidas utilizando um algoritmo de Euler simples com passo de tempo $dt = 0.001 - 0.005$. O método trapezoidal implícito também foi utilizado para checar a estabilidade numérica das equações. Para cada valor da força, 10^6 passos de tempo foram utilizados para permitir que o sistema alcançasse uma velocidade no estado estacionário e um período adicional, com o mesmo número de passos de tempo, foi utilizado para calcular a velocidade média e outras quantidades médias no tempo.

Para estudar a resposta da velocidade do modelo, nós calculamos a velocidade dos picos (RAMOS et al., 2008) no campo de fase $\psi(\vec{x})$. Isto foi feito determinando a dependência no tempo da posição do pico $[\vec{R}_i(t)]$ em ψ . A velocidade de deriva \vec{v} no estado estacionário foi obtida a partir das velocidades dos picos $v_i = (d\vec{R}_i/dt)$ como

$$\vec{v}_P = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N_P} \vec{v}_i(t) \right\rangle_t, \quad (7.20)$$

onde N_P é o número de picos e $\langle \dots \rangle$ representa a média no tempo. O fator de estrutura $S(\vec{k})$ no estado estacionário, que é uma medida da ordem translacional,

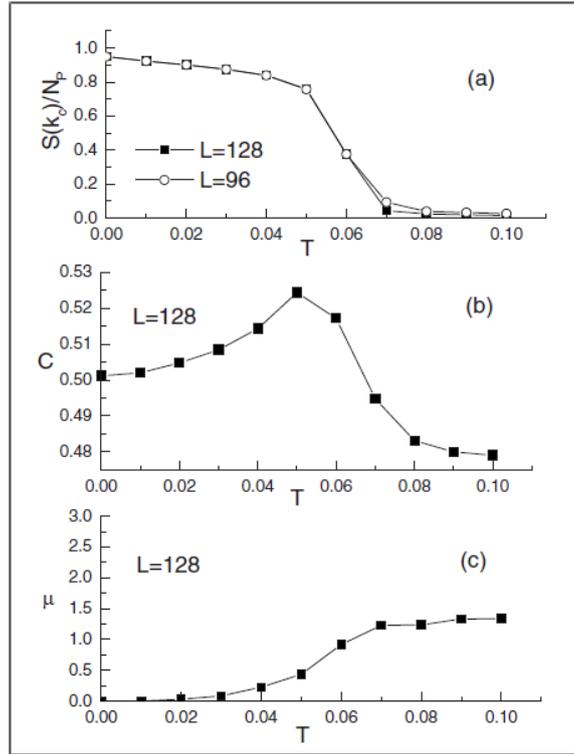


Figura 7.1 - Dependência com a temperatura do (a) pico do fator de estrutura escalado $S(k_c)/N_P$; (b) calor específico C e (c) mobilidade μ para o modelo de CFC sem uma força de condução externa.

foi calculado também a partir das posições dos picos \vec{R}_j , como na Equação 7.19.

A característica quantitativa mais interessante na resposta da velocidade da camada à aplicação da força externa de condução \vec{f} é a presença de uma histerese com dois valores de força crítica diferentes, $f_a \approx 0.075$ para forças crescentes e $f_b \approx 0.045$ para forças decrescentes (Figura 7.2). Estes dois valores limiares correspondem a força de atrito estático e cinético, respectivamente. Quando a força externa é aumentada além de f_a , a velocidade salta abruptamente de zero para um valor finito e, quando é reduzida abaixo de f_b , a velocidade da camada deslizante cai abruptamente e a camada fica aprisionada novamente pelo potencial externo formando um estado comensurado imóvel. A seguir apresentamos os detalhes microscópicos das configurações do sistema na vizinhança dos dois limiares. Isto nos permite caracterizar a mudança na resposta da velocidade em f_a como sendo uma transição de dinâmica de derretimento do estado inicialmente comensurado provocada pela força, e a segunda transição em f_b como sendo um congelamento dinâmico da fase deslizante provocado

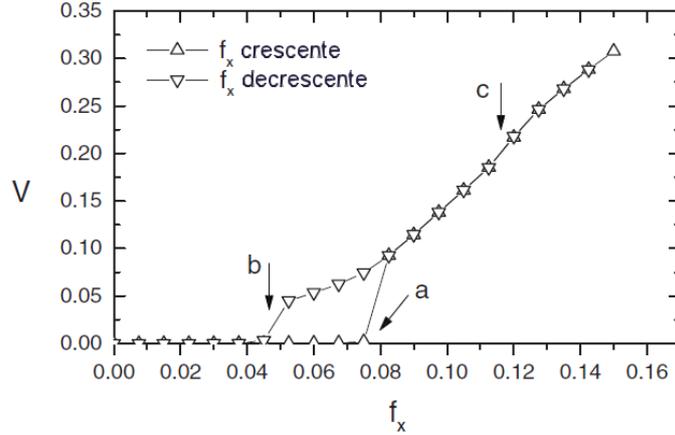


Figura 7.2 - Resposta da velocidade em função da força externa aplicada. As setas indicam os valores críticos f_a , f_b e f_c .

pela força.

Para estudar essas transições, primeiro foi investigado o comportamento do fator de estrutura no estado estacionário, como mostrado na Figura 7.3. Vamos nos concentrar na dependência de $S(Q)$ com a força de condução f , onde \vec{Q} é o vetor da rede recíproca dominante da camada. Se $\vec{Q} = \vec{k}_c$, o vetor da rede recíproca primário corresponde a uma fase $c(2 \times 2)$ e se $\vec{Q} = \vec{k}_h$, corresponde ao vetor da rede recíproca da fase hexagonal na ausência da força de condução. O valor de $S(k_c)$ cai abruptamente a zero para valores da força acima de f_a , consistente com o comportamento da resposta da velocidade mostrado na Figura 7.2. Este valor corresponde ao início da força que provoca a transição dinâmica de derretimento do estado inicial $c(2 \times 2)$ comensurado. Pode-se observar que o comportamento de $S(k_c)$ é análogo com a dependência da temperatura mostrada na Figura 7.1(a). Com a diminuição da força o valor de $S(k_c)$ fica muito pequeno até a força alcançar um valor abaixo do limiar f_b onde $S(k_c)$ aumenta rapidamente para um valor que corresponde a um estado comensurado aprisionado. Uma outra característica interessante é que para $f > f_c \approx 0.12$, o fator de estrutura apresentou picos com número de coordenação seis no vetor da rede recíproca $\vec{Q} = \vec{k}_h$, correspondente a uma fase hexagonal, aumentando de valor com o crescimento da força de condução. Isto implica que para uma força de condução maior que o terceiro limiar f_c , ocorre uma outra transição dinâmica contínua de uma fase desordenada para uma fase hexagonal incomensurada. Este estado surge porque o efeito médio do potencial de aprisionamento externo torna-se cada vez menos importante em velocidades de deslizamento altas e, assim,

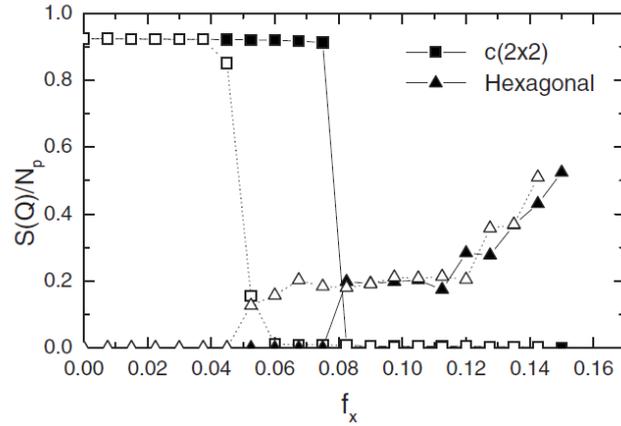


Figura 7.3 - Pico do fator de estrutura escalado $S(Q)/N_P$ em função da força aplicada. Aqui, \vec{Q} representa o vetor primário da rede recíproca para fase $c(2 \times 2)$ (k_c) ou a fase hexagonal (k_h). Os símbolos cheios e abertos correspondem a forças aumentando e diminuindo, respectivamente.

o estado estável corresponde de forma aproximada ao modelo de CFC na ausência do potencial de aprisionamento, que tem simetria hexagonal no estado de equilíbrio. Entretanto, uma vez que o fator de estrutura escalado para fase hexagonal é ainda muito menor que a unidade, essa fase hexagonal incomensurada não está totalmente ordenada mesmo para valores de forças maiores que os estudados neste trabalho.

Para entender melhor a transição dinâmica de derretimento em f_a e a transição de congelamento em f_b , foram inspecionadas as configurações no estado estacionário próximo aos dois limiares, bem como a região entre os dois limiares no espaço real, que fornecem informações mais diretas e detalhadas do que o fator de estrutura calculado a partir dos picos. Considerando os picos no campo de fase ψ como “partículas”, o número de coordenação de cada partícula na fase comensurada $c(2 \times 2)$ é 4, enquanto que na fase hexagonal incomensurada é 6. Além disso, o núcleo das deslocções em uma rede hexagonal corresponde a partículas com número de coordenações 5 e 7. Assim, uma visão mais aprofundada da natureza microscópica das configurações, no estado estacionário, pode ser obtida pela inspeção da fração de partículas com números de coordenações p_4, p_5, p_6 e p_7 . Os resultados são mostrados nas Figuras 7.4 e 7.5 para o aumento e a diminuição da força aplicada, respectivamente. A Figura 7.4 mostra que, quando a força f é aumentada além de f_a , além da rápida queda de p_4 , consistente com os dados do fator de estrutura, a fração dos outros números de coordenações p_5, p_6 e p_7 também aumentam significativamente

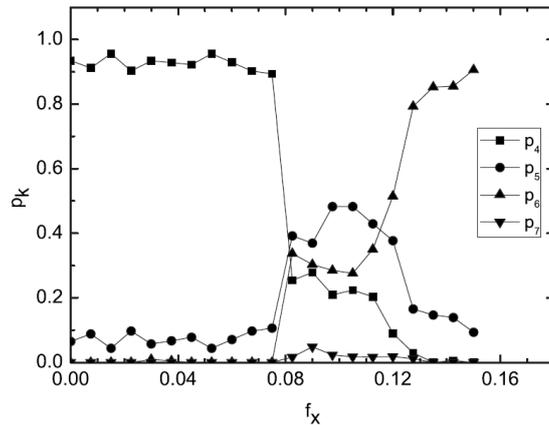


Figura 7.4 - Fração da densidade de picos p_k com número de coordenação k (4,5,6 e 7 vizinhos próximos) para a força aplicada aumentando.

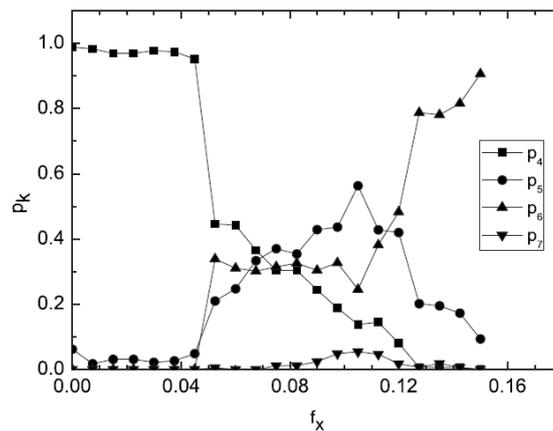


Figura 7.5 - Fração da densidade de picos p_k com número de coordenação k (4,5,6 e 7 vizinhos próximos) para a força aplicada diminuindo.

até f alcançar f_c e, além disso, p_5 e p_7 começam a diminuir e ocorre uma transição contínua para uma fase hexagonal incomensurada. Assim, a configuração natural do estado estacionário acima de f_a é um estado altamente desordenado, análogo a uma fase em alta temperatura na ausência de força de condução e acima da temperatura de derretimento da fase comensurada. Diminuindo o valor da força abaixo de f_a podemos observar na [Figura 7.5](#) que o sistema permanece em um estado derretido com alta desordem até atingir o limiar f_b . Abaixo de f_b , o sistema apresenta apenas número de coordenação 4 e, a partir daí, retorna a uma fase aprisionada $c(2 \times 2)$. O comportamento quantitativo do fator de estrutura e do número de coordenações

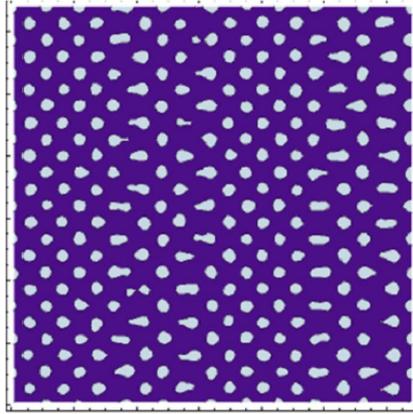


Figura 7.6 - Instantâneo do campo de densidade em um estado deslizando para $f_x = 0.0525$.

sugerem fortemente que as transições em f_a e f_b podem ser consideradas como transições dinâmicas de derretimento e congelamento induzidas por essas forças, respectivamente.

Finalmente, olhamos uma configuração instantânea do campo de fase $\psi(x)$ obtida no estado estacionário e submetida a uma força de condução com valor um pouco acima do limiar de congelamento dinâmico f_b , mostrada na Figura 7.6. Podemos observar que a configuração consiste de faixas da fase comensurada $c(2 \times 2)$ separadas por paredes de domínios desordenadas. Estas paredes de domínios são regiões tipo-líquido móveis, confirmada pela contagem da fração de diferentes números de coordenações mostrada na Figura 7.7.

As faixas comensuradas tem apenas número de coordenação 4, enquanto que nas paredes de domínios tipo-líquido existe uma mistura dos números de coordenação 5, 6 e 7. A partir deste estado estacionário, que tem velocidade média de deslizamento diferente de zero, podemos observar o congelamento dinâmico em tempo real quando a força de condução é reduzida para um valor abaixo do limiar de congelamento f_b . A sequência no tempo das configurações, mostrando o efeito do congelamento, é apresentada na Figura 7.8. Ao retornar para o estado aprisionado, as regiões com paredes de domínios diminuem gradualmente e finalmente desaparecem.

A principal característica do congelamento/derretimento dinâmico e dos efeitos de histerese no modelo de CFC descrito acima é a semelhança com resultados já obtidos

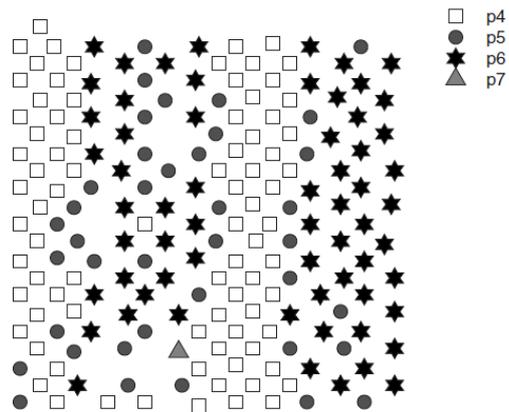


Figura 7.7 - Configuração da localização dos picos com o correspondente número de coordenação do campo de densidade da Figura 7.6.

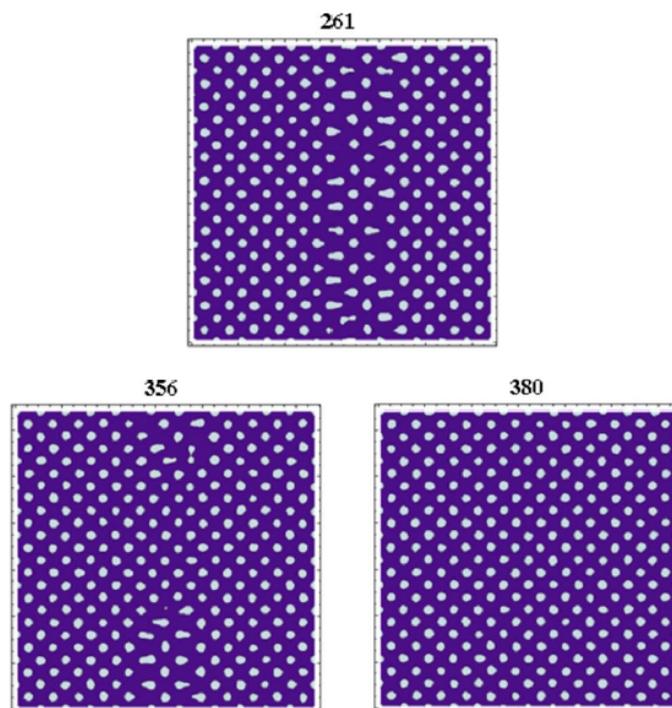


Figura 7.8 - Instantâneos do campo de densidade para o avanço no tempo, após o início do estado de movimento da Figura 7.6, alcançando o estado comensurado aprisionado em $f_x = 0.045$, logo abaixo de f_b .

em simulações de dinâmica molecular de modelos de partículas com potenciais de interação tipo Lennard-Jones (PERSSON, 1993a) e ao modelo uniaxial de Frenkel-

Kontorova submetido a uma força de condução a partir de um estado comensurado (GRANATO; YING, 1999). A similaridade dos resultados desses modelos tão diferentes demonstra a universalidade do ciclo da histerese em modelos com efeitos inerciais e as consequências macroscópicas do movimento gruda-desgruda (stick-slip). Podemos observar uma grande diferença no mecanismo do congelamento dinâmico em f_b quando comparado com o modelo de partículas de Lennard-Jones. No modelo de CFC, esse efeito envolve paredes de domínios tipo-líquida paralelas, semelhantes ao modelo uniaxial de Frenkel-Kontorova, embora na ausência da força de condução não exista direção preferencial. No modelo de Lennard-Jones, a nucleação e o crescimento ocorrem via domínios aprisionados fechados (PERSSON, 1993a). A origem desta diferença intrigante requer uma investigação mais aprofundada dos modelos atomísticos e do modelo de CFC. Uma possibilidade é que a nucleação de faixas está relacionada à ausência de uma restrição fixa do número de picos no modelo de CFC. Neste caso, o mecanismo do congelamento dinâmico encontrado no modelo de CFC deve ser comparado com os resultados dos modelos de partículas com um potencial químico constante em vez de um número de partículas fixa. Infelizmente, tais resultados não estão atualmente disponíveis na literatura.

7.5 Conclusões

Neste capítulo foram obtidas equações dinâmicas estocásticas gerais para os campos de densidade de partícula e de momento, incluindo flutuações térmicas e efeitos de inércia. As novas equações foram utilizadas no estudo da resposta não linear da velocidade de uma camada atômica adsorvida, submetida a uma força externa de condução no modelo de CFC com potencial de aprisionamento. O modelo descreve uma camada adsorvida conduzida como um campo de densidade contínuo, incorporando deformações elásticas e plásticas. Os resultados numéricos mostraram que, em baixas temperaturas, a resposta da velocidade de um camada inicialmente comensurada apresenta histerese. Esse efeito de histerese é seguido por transições dinâmicas de derretimento e congelamento, com o aumento e diminuição da força aplicada em diferentes valores críticos. A inclusão das flutuações térmicas e dos efeitos inerciais é de fundamental importância para uma descrição correta dessas transições dinâmicas. A principal característica da resposta não-linear do modelo de CFC, em particular no que se refere ao ciclo da histerese separando o atrito estático do dinâmico em dois limiares, é a semelhança com resultados obtidos anteriormente por modelos de partículas. Entretanto, os detalhes dos mecanismos do derretimento e do congela-

mento dinâmicos são significativamente diferentes. No modelo de CFC considerado neste trabalho, o mecanismo corresponde a nucleação de faixas em vez de domínios fechados como acontece em modelos de partículas.

8 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentado um estudo sobre as principais propriedades estruturais de camadas atômicas adsorvidas em superfície de cristais no estado de equilíbrio e fora do equilíbrio. Estas propriedades foram estudadas utilizando um modelo de campo de fase cristalino, introduzido recentemente na literatura (ELDER; GRANT, 2004), na presença de um potencial de aprisionamento externo (ACHIM *et al.*, 2006) e de uma força externa de condução (ACHIM *et al.*, 2009). Como o modelo naturalmente incorpora as deformações elásticas e plásticas, ele é capaz de fornecer uma descrição no contínuo de sistemas em rede como camadas atômicas adsorvidas ou redes de vórtices 2D, mantendo a simetria discreta da rede na fase sólida. A principal vantagem desse modelo, em comparação com as abordagens tradicionais, é que, apesar dele manter a resolução espacial em escala atômica, sua evolução temporal segue naturalmente as escalas de tempo difusivo. Assim, os estudos de simulações numéricas da dinâmica dos sistemas podem ser feitos em escalas de tempo mais realistas e em ordem de grandeza muito maior do que nos modelos atômicos microscópicos. Nesta tese, este método foi utilizado para estudar a influência de flutuações térmicas nos diagramas de fase obtidos em função do descasamento de rede e da força de aprisionamento externa. Além dos efeitos da temperatura, a resposta não linear da camada adsorvida sob a ação de uma força externa, transições dinâmicas e atrito de deslizamento foram estudados no modelo com potencial de aprisionamento (RAMOS *et al.*, 2010). Para realização das simulações foram utilizadas as técnicas de Monte Carlo e da resolução numérica da Equação de Langevin, além dos métodos do Recozimento Simulado e Têmpera Paralela para equilibração do sistema.

Os resultados obtidos, sobre o efeito da temperatura, revelaram que o modelo possui um rico diagrama de fase, com fases comensurada, incomensurada e tipo-líquida, com uma topologia dependente do tipo da estrutura ordenada. Além disso, uma análise de escala de tamanho finito da transição de derretimento da fase comensurada $c(2 \times 2)$ mostrou que o comportamento dos expoentes críticos de comprimento de correlação termal ν e do calor específico c são consistentes com a classe de universalidade do modelo de Ising.

Para estudar a resposta não linear do modelo de CFC sob a ação de uma força externa e sem efeitos inerciais e flutuações térmicas, foram escolhidos os estados estáveis mais simples, ou seja, as fases (1×1) e $c(2 \times 2)$. Esses casos são particularmente interessantes por que podem ser relacionados com outros sistemas como

monocamadas adsorvidas conduzidas (GRANATO; YING, 2000; PERSSON, 1993b), ondas de densidade de cargas conduzidas (KARTTUNEN *et al.*, 1999; GRÜNER *et al.*, 1981) e vórtices em rede conduzidos (REICHHARDT; NORI, 1999). Em geral, os resultados obtidos aqui apresentaram transições de desancoramento contínua e descontínua, dependendo da força de aprisionamento. Para uma força de aprisionamento suficientemente alta, ocorre uma transição contínua com a velocidade próxima à transição escalando como $(f - f_c)^{1/2}$, independente da dimensão do sistema. Para baixos valores do potencial de aprisionamento, transições de desancoramento descontínuas e efeitos de histerese foram observados. Neste caso, foram encontrados dois valores críticos diferentes $f_c^{in} > f_c^{de}$, que correspondem à força crítica cinética e estática, respectivamente. Esses dois valores de força crítica são responsáveis pelo movimento “gruda-desgruda”, observado experimentalmente em baixas velocidades de deslizamento (YOSHIZAWA *et al.*, 1993).

Finalmente, estudamos a resposta não linear da velocidade e o comportamento do atrito de deslizamento de uma camada adsorvida no modelo de CFC com potencial de aprisionamento, levando em consideração efeitos inerciais e flutuações térmicas. Para isto foram obtidas equações dinâmicas estocásticas para os campos de densidade de partícula e de momento. Estas equações foram resolvidas numericamente pelo método da dinâmica de Langevin. Nós encontramos que, para baixos valores da temperatura, a resposta da velocidade de uma camada adsorvida inicialmente comensurada apresenta ciclo de histerese, com transições dinâmicas de derretimento e congelamento para o aumento e diminuição da força externa aplicada, em valores críticos diferentes. A principal característica da resposta não linear da velocidade da camada é a semelhança dos resultados encontrados com resultados obtidos anteriormente com simulações por dinâmica molecular de modelos de partículas (PERSSON, 1998). Entretanto, os mecanismos da dinâmica de derretimento e congelamento são significativamente diferentes. No modelo de CFC, o processo de nucleação acontece através de faixas, ao invés de domínios fechados encontrados em modelos de partículas.

Como perspectivas futuras para este trabalho, podem ser realizadas simulações para outras simetrias do potencial de aprisionamento, como por exemplo, hexagonal ou tipo “comeia” e também um potencial na forma aleatória, representando um substrato com defeitos. Pode-se também realizar simulações para redes de tamanhos maiores afim de melhorar a precisão das estimativas dos expoentes críticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACHIM, C. **Studies of static and driven lattice systems with the phase field crystal model**. Tese de Doutorado — Helsinki University of Technology, 2009. 29, 63
- ACHIM, C. V.; KARTTUNEN, M.; ELDER, K. R.; GRANATO, E.; ALA-NISSILA, T.; YING, S. C. Phase diagram and commensurate-incommensurate transitions in the phase field crystal model with an external pinning potential. **Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)**, APS, v. 74, n. 2, p. 021104, 2006. 2, 30, 46, 58, 62, 91
- _____. Phase diagram of pinned lattices in the phase field crystal model. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 100, p. 072001, 2008. 62, 79, 80
- ACHIM, C. V.; RAMOS, J. A. P.; KARTTUNEN, M.; ELDER, K. R.; GRANATO, E.; ALA-NISSILA, T.; YING, S. C. Nonlinear driven response of a phase-field crystal in a periodic pinning potential. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 79, n. 1, p. 011606, Jan 2009. 61, 79, 80, 81, 91
- ARASHIRO, E. **Dinâmica crítica de modelos de spin, autômatos celulares e polipeptídeos**. Tese de Doutorado — Universidade de São Paulo -USP, 2005. 33, 35
- AUBRY, S. **Solitons in condensed matter physics**. Heidelberg: Springer, 1978. 264 p. 11
- BAK, P. Commensurate phases, incommensurate phases and the devil's staircase. **Reports on Progress in Physics**, p. 587–629, 1982. V. 45. 12, 62
- BARALDI, A.; DHANAK, V. R.; COMELLI, G.; PRINCE, K. C.; ROSEI, R. Order-disorder phase transitions of oxygen on rh(100). **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 56, n. 16, p. 10511–10517, Oct 1997. 1
- BERG, B. A.; NEUHAUS, T. Multicanonical algorithms for first order phase transitions. **Physics Letters B**, v. 267, p. 249 – 253, 1991. 40
- BERRY, J.; ELDER, K. R.; GRANT, M. Simulation of an atomistic dynamic field theory for monatomic liquids: Freezing and glass formation. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 77, n. 6, p. 061506, Jun 2008. 23

BERRY, J.; GRANT, M.; ELDER, K. R. Diffusive atomistic dynamics of edge dislocations in two dimensions. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 73, n. 3, p. 031609, Mar 2006. 23

BINDER, K. Monte carlo investigations of phase transitions and critical phenomena. In: DOMB, C.; GREEN, M. S. (Ed.). **Phase Transitions and Critical Phenomena**. New York: Academic Press, 1976. v. 5b, p. 1–105. 33

_____. **The monte carlo methods in statistical physics**. Berlin: Springer-Verlag, 1979. 295 p. 33

_____. Critical properties from monte carlo coarse graining and renormalization. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 47, n. 9, p. 693–696, Aug 1981. 55, 56

_____. Applications of monte carlo methods to statistical physics. **Rep. Prog. Phys.**, v. 60, p. 487, 1997. 56

BLATTER, G.; FEIGEL'MAN, M. V.; GESHKENBEIN, V. B.; LARKIN, A. I.; VINOKUR, V. M. Vortices in high-temperature superconductors. **Rev. Mod. Phys.**, American Physical Society, v. 66, n. 4, p. 1125–1388, Oct 1994. 72

BONZEL, H. P.; BRADSHAW, A. M.; ERTL, G. **Physics and chemistry of alkali metal adsorption**. Amsterdam: Materials Science Monographs, 1989. 6

BRAZOVSKII, S. A. Phase transition of an isotropic system to a nonuniform state. **Sov. Phys.-JETP**, v. 41, p. 85, 1975. 23

BULATOV, V. V.; CAI, W. **Computer simulations of dislocations**. New York: Oxford, 2006. 284 p. 21, 22, 23

CARLIN, A.; BRUSCHI, L.; FERRARI, M.; MISTURA, G. Observation of depinning phenomena in the sliding friction of KR films on gold. **Phys. Rev. B**, v. 68, n. 4, p. 045420, Jul 2003. 62, 75

CHAIKIN, P. M.; LUBENSKY, T. C. **Principles of condensed matter physics**. New York: Cambridge University Press, 2007. 699 p. 16, 27, 47, 76, 77

CHINN, M. D.; FAIN, S. C. Structural phase-transition in epitaxial solid krypton monolayers on graphite. **Physical Review Letters**, p. 146–149, 1977. V. 39. 5

- COFFEY, W. T.; KALMYKOV, Y. P.; WALDRON, J. T. **The langevin equation**. Singapore: World Scientific, 2005. 704 p. 38
- CROCKER, J. C.; GRIER, D. G. Methods of digital video microscopy for colloidal studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 179, n. 1, p. 298 – 310, Sept 1996. 52, 64
- DASH, J. G. **Films on solid surfaces**. New York: Academic Press, 1975. 505 p. 1
- DOUSSAL, P. L.; GIAMARCHI, T. Moving glass theory of driven lattices with disorder. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 57, n. 18, p. 11356–11403, May 1998. 68, 73
- ELDER, K. R.; GRANT, M. Modeling elastic and plastic deformations in nonequilibrium processing using phase field crystals. **Phys. Rev. E**, v. 70, n. 5, p. 051605, Nov 2004. 23, 24, 25, 26, 27, 46, 49, 59, 62, 65, 76, 79, 91
- ELDER, K. R.; KATAKOWSKI, M.; HAATAJA, M.; GRANT, M. Modeling elasticity in crystal growth. **Physical Review Letters**, p. 245701, 2002. V. 88. 2, 23, 45, 46, 47, 49, 76
- ELDER, K. R.; PROVATAS, N.; BERRY, J.; STEFANOVIC, P.; GRANT, M. Phase-field crystal modeling and classical density functional theory of freezing. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 75, n. 6, p. 064107, Feb 2007. 24, 47, 59, 76, 79
- ERPENBECK, J. J.; WOOD, W. W. **Statistical mechanics**. New York: Plenum Press, 1977. 569 p. 33
- FAWCETT, E. Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium. **Rev. Mod. Phys.**, American Physical Society, v. 60, n. 1, p. 209–283, Jan 1988. 61
- FERREMBERG, A.; SWENDSEN, R. New monte carlo technique for studying phase transitions. **Phys. Rev. Lett.**, p. 2635, 1988. V. 61. 34
- FISHER, D. S. Threshold behavior of charge-density waves pinned by impurities. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 50, n. 19, p. 1486–1489, May 1983. 16, 61, 62
- _____. Sliding charge-density waves as a dynamic critical phenomenon. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 31, n. 3, p. 1396–1427, Feb 1985. 17, 75

- FISHER, M. E.; BARBER, M. N. Scaling theory for finite-size effects in the critical region. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 28, n. 23, p. 1516–1519, Jun 1972. [42](#)
- FLEMING, R. M.; SCHNEEMEYER, L. F.; MONCTON, D. E. Commensurate-incommensurate transition in the charge-density-wave state of $K_{0.30}\text{MoO}_3$. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 31, n. 2, p. 899–903, Jan 1985. [61](#)
- GALENKO, P.; DANILOV, D.; LEBEDEV, V. Phase-field-crystal and swift-hohenberg equations with fast dynamics. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 79, n. 5, p. 051110, May 2009. [80](#)
- GINZBURG, V. L.; LANDAU, L. D. On the theory of superconductivity. **Zh. Eksp. Teor. Fiz.**, v. 20, p. 1064, 1950. [19](#)
- GLAUBER, R. J. time-dependent statistics of ising model. **J. Math. Phys.**, p. 294, 1963. V. 4. [33](#)
- GRANATO, E. Phase and vortex correlations in superconducting josephson-junction arrays at irrational magnetic frustration. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 101, n. 2, p. 027004, Jul 2008. [49](#)
- GRANATO, E.; YING, S. C. Dynamical transitions and sliding friction in the two-dimensional frenkel-kontorova model. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 59, n. 7, p. 5154–5161, Feb 1999. [16](#), [17](#), [75](#), [89](#)
- _____. Transverse thermal depinning and nonlinear sliding friction of an adsorbed monolayer. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 85, n. 25, p. 5368–5371, Dec 2000. [16](#), [73](#), [75](#), [92](#)
- _____. Nonlinear sliding friction of adsorbed overlayers on disordered substrates. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 69, n. 12, p. 125403, Mar 2004. [73](#)
- GRÜNER, G.; ZAWADOWSKI, A.; CHAIKIN, P. M. Nonlinear conductivity and noise due to charge-density-wave depinning in NbSe_3 . **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 46, n. 7, p. 511–515, Feb 1981. [16](#), [61](#), [62](#), [72](#), [92](#)
- HALDANE, F. D. M.; BAK, P.; BOHR, T. Phase diagrams of surface structures from bethe-ansatz solutions of the quantum sine-gordon model. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 28, n. 5, p. 2743–2745, Sep 1983. [53](#), [54](#), [55](#), [59](#)

- HUKUSHIMA, K.; NEMOTO, K. **Exchange monte carlo method and application to spin glass simulations**. 1995. Disponível em: <[doi:10.1143/JPSJ.65.1604](https://doi.org/10.1143/JPSJ.65.1604)>. 42
- JOHNSON, D. E.; PHILLIPS, J. M.; LARESE, J. Z. Search for evidence of commensurate argon-on-graphite films near monolayer completion. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 56, n. 11, p. 6462–6465, Sep 1997. 1
- KARTTUNEN, M.; HAATAJA, M.; ELDER, K. R.; GRANT, M. Defects, order, and hysteresis in driven charge-density waves. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 83, n. 17, p. 3518–3521, Oct 1999. 17, 72, 92
- KOSTERLITZ, J. M.; THOULESS, D. J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. **Journal of Physics C**, p. 1181–1203, 1973. V. 6. 13
- KRIM, J.; SOLINA, D. H.; CHIARELLO, R. Nanotribology of a KR monolayer: A quartz-crystal microbalance study of atomic-scale friction. **Phys. Rev. Lett.**, v. 66, n. 2, p. 181–184, Jan 1991. 14, 62, 70, 75
- LANDAU, D. P.; BINDER, K. **A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics**. New York: Cambridge, 2005. 430 p. 47
- LANDAU, L. D. Properties of metals at very low temperatures. **Zh. Eksp. Teor. Fiz.**, v. 7, p. 19, 1937. 19
- LIN, K.-h.; CROCKER, J. C.; PRASAD, V.; SCHOFIELD, A.; WEITZ, D. A.; LUBENSKY, T. C.; YODH, A. G. Entropically driven colloidal crystallization on patterned surfaces. **Phys. Rev. Lett.**, v. 85, n. 8, p. 1770–1773, Aug 2000. 45
- LYUBARTSEV, A. P.; MARTSINOVSKI, A. A.; SHEVKUNOV, S. V.; VORONTSOV-VELYAMINOV, P. N. New approach to monte carlo calculation of the free energy: Method of expanded ensembles. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 96, n. 3, p. 1776–1783, 1992. 40
- MAJANIEMI, S.; GRANT, M. Dissipative phenomena and acoustic phonons in isothermal crystals: A density-functional theory study. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 75, n. 5, p. 054301, Feb 2007. 78

- MARINARI, E. **Optimized monte carlo methods**. 1996. Disponível em: <<http://www.citebase.org/abstract?id=oai:arXiv.org:cond-mat/9612010>>. 40, 49
- MARKOVI, N.; DOHMEN, M. A. H.; ZANT, H. S. J. van der. Tunable charge-density wave transport in a current-effect transistor. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 84, n. 3, p. 534–537, Jan 2000. 74
- MARTIN, J. I.; VELEZ, M.; NOGUES, J.; SCHULLER, I. K. Flux pinning in a superconductor by an array of submicrometer magnetic dots. **Phys. Rev. Lett.**, v. 79, n. 10, p. 1929–1932, Sep 1997. 45, 61
- MAZENKO, G. F. **Nonequilibrium statistical mechanics**. New York: Wiley-VCH, 2006. 478 p. 77
- METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W. Commensurate phases, incommensurate phases and the devil’s staircase. **J. Chem. Phys.**, p. 1087, 1953. V. 21. 33, 34, 39
- MIDDLETON, A. A.; BIHAM, O.; LITTLEWOOD, P. B.; SIBANI, P. Complete mode locking in models of charge-density waves. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 68, n. 10, p. 1586–1589, Mar 1992. 16
- MIDDLETON, A. A.; FISHER, D. S. Critical behavior of pinned charge-density waves below the threshold for sliding. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 66, n. 1, p. 92–95, Jan 1991. 16
- MITSUTAKE, A.; OKAMOTO, Y. Replica-exchange extensions of simulated tempering method. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 121, n. 6, p. 2491–2504, 2004. 40
- MYERS, C. R.; SETHNA, J. P. Collective dynamics in a model of sliding charge-density waves. I. critical behavior. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 47, n. 17, p. 11171–11193, May 1993. 16, 61
- NELSON, D. R. in: **C. Domb. J. L. Lebowitz (Eds.), Phase transitions and critical phenomena**. London: Academic Press, 1983. 1 p. Vol. 7. 13
- NELSON, D. R.; HALPERIN, B. I. Dislocation-mediated melting in two dimensions. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 19, n. 5, p. 2457–2484, Mar 1979. 13

NELSON, E. **Dynamical theories of brownian motion**. Princeton: Princeton University Press, 1967. 36

PANDIT, R.; SCHICK, M.; WORTIS, M. Systematics of multilayer adsorption phenomena on attractive substrates. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 26, n. 9, p. 5112–5140, Nov 1982. 61

PARK, R. L.; MADDEN, H. H. Annealing changes on the (100) surface of palladium and their effect on CO adsorption. **Surface Science**, p. 188–202, 1968. V. 11. 10

PATRYKIEJEW, A.; SOKOLOWSKI, S. Two-dimensional quasicrystals of decagonal order in one-component monolayer films. **Phys. Rev. Lett.**, v. 99, n. 15, p. 156101, Oct 2007. 45, 48

PATRYKIEJEW, A.; SOKOLOWSKI, S.; BINDER, K. Phase transitions in adsorbed layers formed on crystals of square and rectangular surface lattice. **Surface Science Reports**, p. 209–344, 2000. V. 37. 9, 10, 45, 48, 53, 54, 59

_____. On the ground state structure of monolayers on the (100) face of fcc crystals. **Journal of Chemical Physics**, p. 983–993, 2001. V. 115. 29

PERSSON, B. N. J. Ordered structures and phase transitions in adsorbed layers. **Surface Science Reports**, 1992. V. 15. 5, 14, 45

_____. Theory and simulation of sliding friction. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 71, n. 8, p. 1212–1215, Aug 1993. 16, 69, 71, 72, 76, 88, 89

_____. Theory of friction and boundary lubrication. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 48, n. 24, p. 18140–18158, Dec 1993. 14, 92

_____. Theory of friction: Dynamical phase transitions in adsorbed layers. **J. Chem. Phys.**, v. 103, p. 3849, 1995. 14, 17, 72, 75

_____. **Sliding friction: physical principles and applications**. [S.l.]: Springer, 1998. 510 p. 14, 16, 17, 62, 69, 71, 75, 92

PERSSON, B. N. J.; TOSATTI, E. Layering transition in confined molecular thin films: Nucleation and growth. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 50, n. 8, p. 5590–5599, Aug 1994. 77

PERTSINIDIS, A.; LING, X. S. Statics and dynamics of 2D colloidal crystals in a random pinning potential. **Phys. Rev. Lett.**, v. 100, n. 2, p. 028303, Jan 2008. 45

RAHMAN, A. Commensurate phases, incommensurate phases and the devil's staircase. **Phys. Rev. A**, p. 136, 1964. V. 405. 33

RAMASWAMY, S.; MAZENKO, G. F. Linear and nonlinear hydrodynamics of low-friction adsorbed systems. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 26, n. 3, p. 1735–1741, Sep 1982. 77

RAMOS, J. A. P.; GRANATO, E.; ACHIM, C. V.; YING, S. C.; ELDER, K. R.; ALA-NISSILA, T. Thermal fluctuations and phase diagrams of the phase-field crystal model with pinning. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 78, n. 3, p. 031109, Sep 2008. 45, 79, 81, 82

RAMOS, J. A. P.; GRANATO, E.; YING, S. C.; ACHIM, C. V.; ELDER, K. R.; ALA-NISSILA, T. Dynamical transitions and sliding friction of the phase-field-crystal model with pinning. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 81, n. 1, p. 011121, Jan 2010. 75, 91

REICHHARDT, C.; NORI, F. Phase locking, devil's staircases, farey trees, and arnold tongues in driven vortex lattices with periodic pinning. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 82, n. 2, p. 414–417, Jan 1999. 72, 73, 92

REICHHARDT, C.; REICHHARDT, C. J. O. Spontaneous transverse response and amplified switching in superconductors with honeycomb pinning arrays. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 100, n. 16, p. 167002, Apr 2008. 73

RINGLAND, K. L.; FINNEFROCK, A. C.; LI, Y.; BROCK, J. D.; LEMAY, S. G.; THORNE, R. E. Scaling in charge-density-wave relaxation: Time-resolved X-Ray scattering measurements. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 82, n. 9, p. 1923–1926, Mar 1999. 17

RYS, F. S. Eight-vertex model of two-dimensional domain walls. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 51, n. 10, p. 849–852, Sep 1983. 54, 55

SCHICK, M. The classification of order-disorder transitions on surfaces. **Progress in Surface Science**, v. 11, n. 4, p. 245 – 292, 1981. 55, 59, 61, 62

SCHWEIZER, E.; PERSSON, B. N. J.; TUSHAUS, M.; HOGE, D.; BRADSHAW, A. M. The potential-energy surface, vibrational phase relaxation and the

order-disorder transition in the adsorption system Pt(111)-CO. **Surface Science**, p. 49–89, 1989. V.213. 7

STEFANOVIC, P.; HAATAJA, M.; PROVATAS, N. Phase-field crystals with elastic interactions. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 96, n. 22, p. 225504, Jun 2006. 80

SWIFT, J.; HOHENBERG, P. C. Hydrodynamic fluctuations at the convective instability. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 15, n. 1, p. 319–328, Jan 1977. 23

TEEFFELEN, S.; BACKOFEN, R.; VOIGT, A.; LÖWEN, H. Derivation of the phase-field-crystal model for colloidal solidification. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 79, n. 5, p. 051404, May 2009. 79

THOMY, A.; DUVAL, X.; REGNIER, J. Two-dimensional phase transitions as displayed by adsorption isotherms on graphite and other lamellar solids. **Surface Science Reports**, v. 1, n. 1, p. 1–38, 1981. 1

TOMIC, S.; BISKUP, N.; PINTERIC, M.; SCHUTZ, J. U.; SCHMITT, H.; MORET, R. Low-frequency dielectric response of charge-density wave pinned by commensurability in (2,5(OCH₃)₂DCNQI)₂Li. **Europhys. Lett.**, v. 38, p. 219, 1997. 62

TUA, P. F.; RUVALDS, J. Pinning of incommensurate spin-density waves by impurities. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 32, n. 7, p. 4660–4666, Oct 1985. 61

VILLEGAS, J. E.; MONTERO, M. I.; LI, C.-P.; SCHULLER, I. K. Correlation length of quasiperiodic vortex lattices. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 97, n. 2, p. 027002, Jul 2006. 62

WELP, U.; XIAO, Z. L.; NOVOSAD, V.; VLASKO-VLASOV, V. K. Commensurability and strong vortex pinning in nanopatterned Nb films. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 71, n. 1, p. 014505, Jan 2005. 62

WU, K.-A.; KARMA, A. Phase-field crystal modeling of equilibrium bcc-liquid interfaces. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 76, n. 18, p. 184107, Nov 2007. 24

YOSHIZAWA, H.; MEGUIGGAN, P.; ISRAELACHVILI, J. Identification of a second dynamic state during stick-slip motion. **Science**, v. 259, p. 1305, Feb 1993. 69, 72, 75, 92

YUKITO, I. Extended ensemble monte carlo. **International Journal of Modern Physics C**, v. 12, p. 623, 2001. Disponível em: <<http://www.citebase.org/abstract?id=oai:arXiv.org:cond-mat/0012323>>. 40

APÊNDICE A - LISTA DE PUBLICAÇÕES

Neste apêndice listamos os trabalhos, associados aos resultados obtidos nesta tese, que foram publicados em periódicos e anais de congressos.

A.1 ARTIGOS

RAMOS, J. A. P.; GRANATO, E.; ACHIM, C. V.; YING, S. C.; ELDER, K. R.; ALA-NISSILA, T. Thermal fluctuations and phase diagrams of the phase-field crystal model with pinning. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 78, n. 3, p. 031109, Sep 2008.

ACHIM, C. V.; RAMOS, J. A. P.; KARTTUNEN, M.; ELDER, K. R.; GRANATO, E.; ALA-NISSILA, T.; YING, S. C. Nonlinear driven response of a phase-field crystal in a periodic pinning potential. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 79, n. 1, p. 011606, Jan 2009.

RAMOS, J. A. P. ; GRANATO, E.; ACHIM, C. V.; YING, S. C.; ELDER, K. R.; ALA-NISSILA, T. . Ordered structures and phase transitions in a phase field crystal model for adsorbed layers. **Journal of Computational Interdisciplinary Sciences**, v. 1, p. 95-98, 2009.

RAMOS, J. A. P.; GRANATO, E.; YING, S. C.; ACHIM, C. V.; ELDER, K. R.; ALA-NISSILA, T. Dynamical transitions and sliding friction of the phase-field-crystal model with pinning. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 81, n. 1, p. 011121, Jan 2010.

RAMOS, J. A. P. ; GRANATO, E.; YING, S. C.; ACHIM, C. V. ; ELDER, K. R. ; ALA-NISSILA, T. . Nonlinear response and dynamical transitions in a phase-feld crystal model for adsorbed overlayers. **J. Phys.: Conf. Ser.**, v. 246, n. 1, 2010.

A.2 CONGRESSOS

RAMOS, J. A. P. ; E. GRANATO ; C. V. ACHIM ; S. C. YING ; K. R. ELDER ; T. ALA-NISSILA . Ordered structures and phase transitions in a phase field crystal model for adsorbed layers. In: 11th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces, Manaus. **Abstract 11th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces**, 2007.

RAMOS, J. A. P. ; E. GRANATO. Simulação por Monte Carlo do modelo de campo de fase cristalino. In: XXX Encontro Nacional de Física da Materia Condensada, São Lourenço. **Abstracts** XXX Encontro Nacional de Física da Materia Condensada, 2007.

RAMOS, J. A. P. ; E. GRANATO ; K. R. ELDER ; C. V. ACHIM ; S. C. YING ; T. ALA-NISSILA. Phase diagram of a phase field crystal model for adsorbed overlayers. In: 13th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, São Paulo. **Program and Abstracts**, 2007. p. 99-100.

RAMOS, J. A. P. ; E. GRANATO ; C. V. ACHIM ; S. C. YING ; K. R. ELDER ; T. ALA-NISSILA. Monte Carlo simulation of the phase field crystal model with pinning. In: VII Encontro SBPMat - 7th Brazilian MRS Meeting, 2008, Guarujá. **Program Book VII Encontro SBPMat**, 2008.

RAMOS, J. A. P. ; E. GRANATO ; C. V. ACHIM ; S. C. YING ; K. R. ELDER ; T. ALA-NISSILA. Monte Carlo simulation of the model of crystalline phase field with pinning. In: XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia. **Anais do XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, 2008.

RAMOS, J. A. P. ; E. GRANATO ; C. V. ACHIM ; S. C. YING ; K. R. ELDER ; T. ALA-NISSILA. Monte Carlo simulation of the phase field crystal model with pinning. **Abstracts**, In: Complex Systems 2008, São José dos Campos, 2008.

RAMOS, J. A. P.; E. GRANATO; C. V. ACHIM; KARTTUNEM, M.; S. C. YING ; K. R. ELDER ; T. ALA-NISSILA . Phase field crystal model for driven lattice systems in a pinning potential. **Abstracts**, In: Conference on Computational Physics - CCP, Ouro Preto, 2008.