

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Física

Gases de Rede com Exclusão de Vizinhos na Rede Honeycomb

Filipe da Cunha Thewes

Dissertação submetida por Filipe da Cunha Thewes sob a orientação do Prof. Dr. Jefferson J. Arenzon e do Prof. Dr. Heitor C. M. Fernandes, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre, Fevereiro de 2020.

Resumo

Neste trabalho foram estudados gases de rede na rede *honeycomb* onde partículas excluem seus sítios vizinhos mais próximos, até ordem k (kNN), de serem ocupados por outras partículas. Foram utilizadas simulações Monte Carlo de forma a obter os diagramas de fase e caracterizar as respectivas transições que ocorrem à medida que o ordenamento do sistema aumenta em configurações de altas densidades.

Para os casos com exclusão de até primeiros vizinhos (1NN), foram confirmados os resultados existentes na literatura que previam uma transição contínua na classe de universalidade do modelo de Ising 2D. A exclusão de vizinhos de até segunda ordem (2NN) leva o sistema a passar por uma fusão em dois passos onde, primeiramente, uma fase colunar de alta densidade passa por uma transição de fase de primeira ordem com *scaling* não tradicional, decaindo em uma fase intermediária com múltiplos domínios com ordenamento de curto alcance e, finalmente, em uma fase fluida sem exibir sinais de uma segunda transição de fase. A exclusão 3NN, surpreendentemente, não apresenta nenhuma transição de fase com o aumento da densidade, se mantendo desordenada em frações de ocupação tão altas quanto $\phi = 0.98$. O caso 4NN passa por uma transição contínua com expoentes críticos próximos aos da classe de universalidade do modelo de Potts de três estados. Já a exclusão 5NN passa por duas transições de primeira ordem, ambas com leis de escala não tradicionais.

Também foi proposta uma conjectura, baseada no grupo pontual de simetrias da rede *honeycomb*, visando investigar as fases de altas densidades para exclusões além do 5NN e indicando algumas das possíveis transições de fase a serem encontradas. As previsões são comparadas com os resultados obtidos para os casos até o 5NN e são apresentados *snapshots* de altas densidades para outros casos, todos confirmando as previsões obtidas por meio desta conjectura.

Palavras-chave: Gás de rede; Carço-duro; Honeycomb; Monte Carlo; Modelo de Ising; Transições de Fase.

Lattice Gases With Neighbors Exclusion on the Honeycomb Lattice

Abstract

In this work, we study lattice gas systems on honeycomb lattice where particles exclude neighboring sites up to order k (k NN) from being occupied by another particle. Monte Carlo simulations were used to obtain phase diagrams and characterize phase transitions as the system orders at high packing fractions.

For systems with first neighbors exclusion (1NN), we confirm previous results suggesting a continuous transition in the 2D-Ising universality class. Exclusion up to second neighbors (2NN) lead the system to a two-step melting process where, first, a high density columnar phase undergoes a first order phase transition with non-standard scaling to an intermediate phase with short range ordered domains and, then, to a fluid phase with no sign of a second phase transition. 3NN exclusion, surprisingly, shows no phase transition to an ordered phase as density is increased, staying disordered even with packing fractions up to $\phi = 0.98$. The 4NN model undergoes a continuous phase transition with critical exponents close to the 3-state Potts model. The 5NN system undergoes two first order phase transitions, both with non-standard scaling.

We also propose a conjecture based on the point group of symmetries of the honeycomb lattice concerning the high density phases for exclusions beyond 5NN and hinting at the possible phase transition to be observed. The predictions are compared to the obtained results up to the case 5NN and we present snapshots at high densities for other cases, all confirming the conjecture predictions.

Keywords: Lattice Gas; Hardcore; Honeycomb; Monte Carlo; Ising Model; Phase Transitions

Resumo Simplificado (*Press Release*):

A entropia é uma grandeza fundamental na física, discutida frequentemente no contexto de “ordem” *versus* “desordem”¹. Por exemplo, quando observamos um vaso se quebrar, dizemos que os pedaços ficam bagunçados, ou desordenados, e que, portanto, a entropia do vaso aumenta quando este se quebra. O processo inverso, em que os pedaços de um vaso quebrado se juntam, formando um vaso inteiro, não ocorre no mundo real (embora seja possível pelas leis de Newton) e faz com que uma cena assim, num filme passado ao contrário, seja claramente identificável. Para representar esta direção preferencial dos eventos (seta do tempo) [1], associamos esses processos irreversíveis a uma quantidade que sempre aumenta, a entropia.

Embora esta associação comum entre entropia e “desordem” seja muito intuitiva, ela não funciona de forma rigorosa. De fato, quando a física define entropia, em nenhum momento se fala em “ordem” ou “desordem”, mas sim no número de formas que um determinado evento pode acontecer. Voltando ao exemplo, existem muitas e muitas formas de os pedaços do vaso se espalharem pelo chão, mas pouquíssimas formas destes pedaços formarem um vaso. Assim, por conta da dificuldade em se quantificar a entropia, o estudo desta grandeza e sua relação com os fenômenos físicos é de suma importância para o entendimento da matéria e suas transformações.

Fluidos, como a água, costumam passar por diferentes tipos de transições de fase, por exemplo, entre a líquida e a sólida. Estas transições são entendidas como uma competição entre a energia das moléculas, que tende a organizar estas, e a entropia [2]. Assim, o objetivo deste trabalho é entender como a entropia influencia os fluidos que passam de uma fase líquida para uma fase sólida. Para tanto, estudamos um modelo simplificado em que não há energia de interação entre as moléculas e todo o comportamento observado é causado unicamente por efeitos entrópicos.

Nossos resultados (Fig. 1) mostram que, quando a densidade de moléculas é baixa, a definição intuitiva de entropia é observada, e uma fase fluida, desordenada, acontece. Entretanto, quando se aumenta a densidade, as moléculas começam a se organizar em uma estrutura regular, ordenada, correspondendo a uma fase sólida de maior entropia. Assim, aumentando simultaneamente a ordem e a entropia do sistema, temos um contraexemplo que invalida a associação intuitiva, mas pouco rigorosa, entre entropia e desordem. .

Por fim, além do estudo puramente teórico, o entendimento das propriedades dos materiais

¹Usaremos o termo entre aspas para que o seu sentido seja o corriqueiramente atribuído a ele.

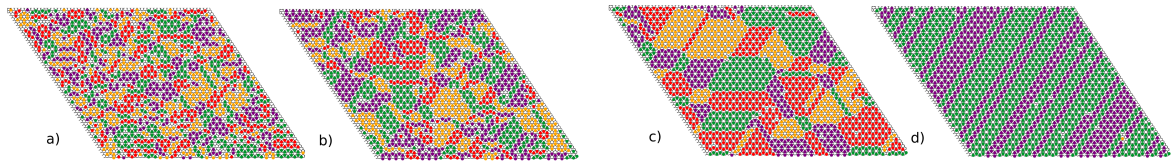


Figura 1: Este material passa por uma transformação onde, partindo de uma fase desordenada (a), ao aumentar a densidade de moléculas e, antes de atingir a fase ordenada (d), o material passa por uma fase intermediária (b, c) com defeitos pontuais em seu ordenamento. Com isto, nossos resultados mostram que é possível formar estruturas ordenadas com alta entropia sempre que a densidade for suficientemente alta.

e suas transformações, como abordadas neste trabalho, está intimamente ligado ao desenvolvimento tecnológico, uma vez que estes conhecimentos são aplicados por cientistas e engenheiros de diversas áreas com a finalidade de introduzir novas ferramentas na indústria e no comércio.

Sumário

1	Introdução	1
2	Metodologia	4
2.1	A Rede <i>Honeycomb</i>	4
2.2	O Método de Monte Carlo no <i>Ensemble</i> Grande Canônico	6
2.3	Transições de Fase e Observáveis de Interesse	14
2.4	Repesagem de Histogramas	15
2.5	Análise de Erros	16
2.6	Escala de Tamanho Finito	17
3	Resultados	20
3.1	Exclusão 1NN	20
3.2	Exclusão 2NN	23
3.3	Exclusão 3NN	29
3.4	Exclusão 4NN	32
3.5	Exclusão 5NN	36
4	Conjectura	43
5	Sumário e Conclusões	53
A	Algoritmos Utilizados	57
A.1	Algoritmo de Wang-Landau com Janelas Adaptáveis	57
A.2	Algoritmo de Evaporação-Deposição em Cluster Linear	59
	Referências	65

Capítulo 1

Introdução

A introdução da mecânica estatística no século XIX e seu desenvolvimento ao longo do século XX possibilitou a compreensão e descrição de fenômenos macroscópicos em termos de interações microscópicas. Ou seja, a interação entre muitas partículas no nível microscópico dá origem a comportamentos coletivos que, por sua vez, definem as quantidades macroscópicas características do sistema termodinâmico.

Embora exista uma infinidade de possíveis interações entre partículas, pode-se sempre agrupar estas por suas simetrias, sejam elas translacionais, rotacionais e/ou inversões. Assim, espera-se que, em regimes de baixa excitação térmica, sistemas que possuam as mesmas simetrias demonstrem comportamentos coletivos semelhantes, como descrito pela teoria de Landau–Ginzburg [3]. Um exemplo deste comportamento é a relação de dispersão de fônons em baixas temperaturas e os fenômenos de supercondutividade [4].

Pode-se então buscar entender os mecanismos básicos por trás das mudanças termodinâmicas (transições de fase) em inúmeros sistemas considerando apenas as simetrias das interações. O tipo de interação mais simples capaz de apresentar fenômenos coletivos definidos puramente pela simetria do problema [5, 6] é a interação do tipo caroço-duro (*hardcore*) [7], incluindo o problema de esferas rígidas [8, 9]. Como construção discreta do modelo de interações *hardcore*, este trabalho estudará um gás de rede com exclusão de vizinhos [10].

Um gás de rede é um sistema termodinâmico idealizado onde partículas ocupam sítios (vértices) em uma rede cristalina. A exclusão de vizinhos na rede acontece quando os sítios mais próximos de uma dada partícula são proibidos de serem ocupados por outras partículas. Assim, pode-se dizer que a partícula adquire uma área efetiva, no caso bidimensional, ou um volume, em três ou mais dimensões, onde a única interação é a impossibilidade de superposição destas

áreas/volumes.

Enquanto alguns poucos casos com este tipo de interação possuem resultados analíticos aproximados [11–14], o caso de hexágonos duros na rede triangular é o único caso conhecido até então que possui solução exata [15]. Nos últimos anos, usando técnicas de Monte Carlo, foram estudados diversos sistemas com interação *hardcore* em redes discretas [7, 16–24], incluindo partículas assimétricas [18, 25, 26].

A principal característica dos sistemas com interações tipo *hardcore* é o fato destes serem atômicos, uma vez que a energia de interação é nula para qualquer configuração permitida pela condição de exclusão. Atribuindo às partículas na rede um potencial químico μ e, conseqüentemente, uma fugacidade $z = e^\mu$, será investigada a dependência da densidade de partículas em função deste parâmetro.

Diretamente relacionada com a densidade, a organização das partículas na rede é o principal fator na caracterização da fase em que o sistema se encontra. Quando a densidade é baixa, isto é, em potenciais químicos baixos, a ocupação da rede tende a ser desordenada, caracterizando uma fase fluida. À medida em que o potencial químico aumenta, a densidade e a organização das partículas aumenta, fazendo com que o sistema alcance uma fase sólida.

Tal transição, dita puramente entrópica [27, 28], pode ser entendida em termos do volume efetivo disponível para o sistema. Em termos de esferas rígidas, cada esfera de raio R impossibilita que a distância até o centro de outra esfera seja menor que $2R$. Assim, cada esfera, além de ocupar seu volume físico $4\pi R^3/3$, restringe uma casca esférica de espessura R em torno de si. Em uma configuração ordenada, estas cascas esféricas se superpõem, aumentando o volume efetivo disponível no sistema e, conseqüentemente, aumentando a entropia deste. A Figura 1.1 ilustra este argumento.

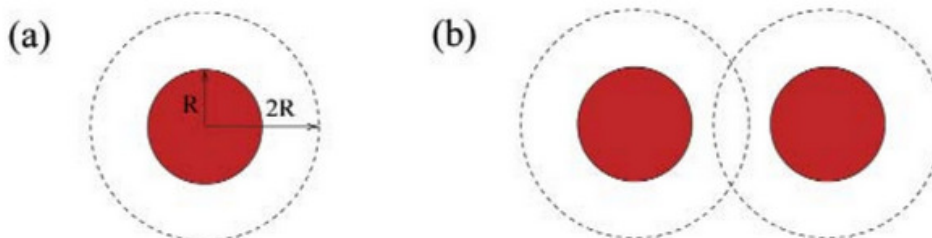


Figura 1.1: Superposição das regiões de exclusão de duas esferas rígidas aumentando o volume acessível do sistema e, por conseguinte, a entropia deste. Fonte: [2]

Como a simetria do problema tem fator crucial na determinação da área de exclusão, a topologia da rede influencia diretamente as possíveis transições de fase observadas. Neste trabalho serão investigados os casos de exclusão de até primeiros (1NN), segundos (2NN), terceiros (3NN), quartos (4NN) e quintos (5NN) vizinhos na rede *honeycomb*, com o objetivo de obter os expoentes críticos, caracterizando sua classe de universalidade [29].

Obtida a classe de universalidade, pode-se relacionar o sistema diretamente com outras interações pertencentes à mesma classe [30]. Um exemplo é a transição para-ferromagnética em metais, correspondendo à classe de universalidade do modelo de Ising [31]. Assim, os fenômenos críticos de sistemas complexos que apresentam transições de fase do tipo ordem-desordem, como fenômenos de adsorção [32] e separação de fases em misturas binárias [33], podem ser estudados por meio de simulações de sistemas simples que apresentem os mesmos expoentes críticos.

Por não ser uma rede de Bravais¹, a topologia da rede *honeycomb* adiciona, ainda, uma assimetria no formato das partículas que não acontece em redes tradicionais, como a quadrada e triangular. Por isso, o aspecto mais desafiador desta rede é sua habilidade em acomodar fases estáveis com domínios ordenados de curto alcance, onde existe ordenamento local mas não global. A transição entre estas configurações e a fase correspondente ao máximo empacotamento requer algoritmos numéricos extremamente eficientes e pode se tornar de difícil amostragem à medida que o tamanho do sistema simulado aumenta.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: será feita, no Capítulo 2, uma breve introdução ao método de Monte Carlo, aos algoritmos implementados e às ferramentas utilizadas na interpretação e análise estatística dos dados. No Capítulo 3, serão apresentados os resultados obtidos juntamente com a discussão das fases encontradas e a análise de escala de tamanho finito (*finite size scaling*, FSS), obtendo os expoentes críticos. No Capítulo 4 é desenvolvida uma conjectura com a finalidade de caracterizar as fases de alta densidade para exclusões acima do 5NN e algumas das possíveis transições que estes sistemas podem apresentar.

¹As redes de Bravais são definidas como um conjunto infinito de pontos relacionados entre si por translações discretas tipo $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$, onde \vec{a}_i são os vetores da rede, de forma que todos os sítios são equivalentes. Isto não ocorre na rede *honeycomb* pois existem dois tipos de sítios que não estão relacionados por translações ao longo dos vetores da rede.

Capítulo 2

Metodologia

2.1 A Rede *Honeycomb*

Quando comparada com outras redes mais tradicionais em simulações computacionais, tais como a rede quadrada e a rede triangular, a rede *honeycomb* possui uma diferença crucial: esta não é uma rede de Bravais [34]. Por não ser uma rede de Bravais, os sítios pertencentes à rede não são todos equivalentes no que diz respeito a seus vizinhos. Na rede *honeycomb*, em particular, existem dois tipos de sítios, que serão denominados *A* e *B*. A Figura 2.1 mostra a diferença entre os vizinhos dos dois tipos de sítio.

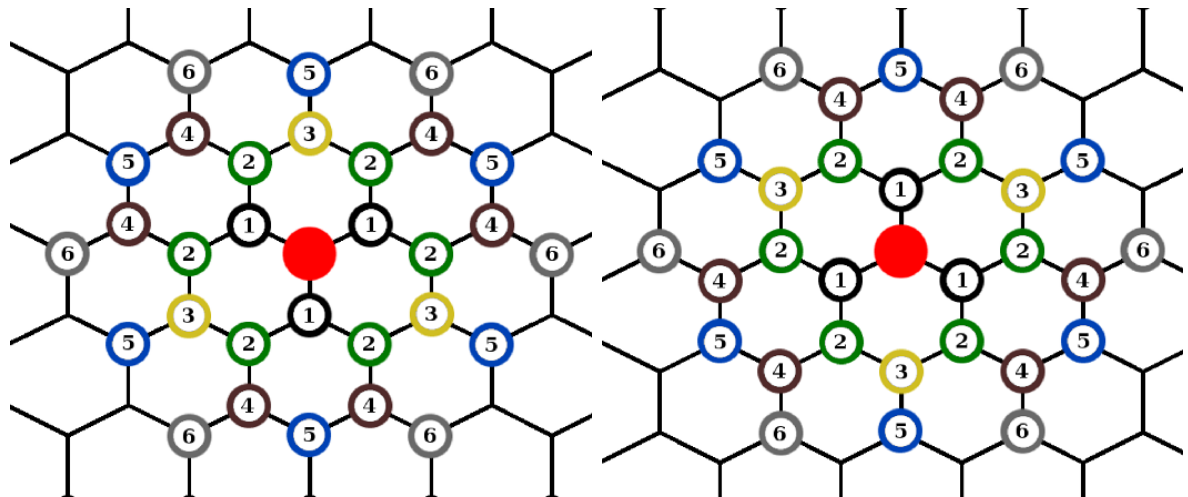


Figura 2.1: Dois tipos de sítios da rede *honeycomb*. Um sítio (vermelho) exclui seus vizinhos de até ordem k , indicados pela numeração. A exclusão de um tipo de sítio é a reflexão horizontal da exclusão do outro.

Portanto, em qualquer simulação na rede *honeycomb* em que os vizinhos tenham papel fundamental, como é o caso de um gás de rede com exclusão de vizinhos, deve-se analisar a influência que o tipo do sítio terá na dinâmica do sistema. É possível, ainda, fazer um paralelo com sistemas onde dois tipos de partículas estão presentes. Se considerarmos que uma partícula ocupando um sítio do tipo *A* é diferente de uma ocupando um sítio do tipo *B*, então o sistema possuirá dois tipos de partícula. Um caso que se mostrará de interesse para este trabalho foi estudado em [18], onde partículas em formato *Y* são depositadas em uma rede triangular sem que estas possam se sobrepor. Neste caso, devido à simetria da rede triangular, as partículas podem ser depositadas em um mesmo sítio de duas formas diferentes, dando origem aos dois tipos de partícula. Já na rede *honeycomb*, o tipo de sítio define o tipo de partícula.

Como toda transição de fase de um gás de rede com exclusão de vizinhos é puramente guiada pela entropia que, por sua vez, depende do ordenamento das partículas na rede, é crucial que a implementação computacional desta preserve todas as simetrias da rede infinita. No caso da rede *honeycomb*, é preciso preservar a simetria rotacional de ordem três, de forma que existam três direções equivalentes na rede. Isto é feito utilizando o conceito de célula unitária. Para a rede *honeycomb* a célula unitária é composta por um sítio do tipo *A* e um sítio do tipo *B*, como mostra a Figura 2.2.

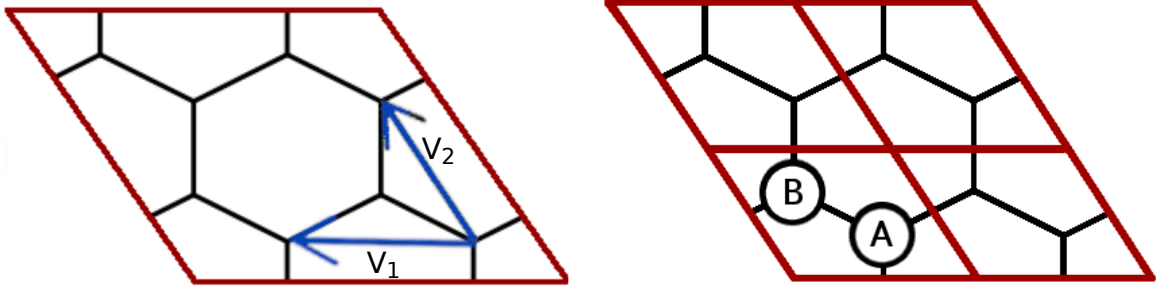


Figura 2.2: Construção da rede *honeycomb* como um grid de $L \times L$ células unitárias (2×2 , no exemplo), cada uma contendo um sítio do tipo *A* e um sítio do tipo *B*. A Figura da esquerda mostra os vetores unitários definidos.

Em termos dos vetores unitários da rede (Fig. 2.2, painel esquerdo)

$$\begin{aligned} \vec{v}_1 &= (\sqrt{3}, 0) \\ \vec{v}_2 &= (\sqrt{3}/2, 3/2), \end{aligned} \tag{2.1}$$

as posições dos sítios do tipo A e B são dados por

$$\begin{aligned}\vec{R}_A &= n\vec{v}_1 + m\vec{v}_2 \\ \vec{R}_B &= (n + 1/3)\vec{v}_1 + (m + 1/3)\vec{v}_2,\end{aligned}\tag{2.2}$$

onde n e m são inteiros.

Desta forma, a rede possui $N = 2L^2$ sítios. Esta implementação da rede também possibilita a fácil utilização das condições de contorno periódicas em todas as direções da rede *honeycomb* ao impor estas condições aos vetores \vec{v}_1 e \vec{v}_2 .

Exigindo que $\vec{v}_i \cdot \vec{g}_j = 2\pi\delta_{ij}$, pode-se construir os vetores da rede recíproca

$$\begin{aligned}\vec{g}_1 &= 2\pi(1/\sqrt{3}, -1/3) \\ \vec{g}_2 &= 2\pi(0, 2/3),\end{aligned}\tag{2.3}$$

de forma que o momentum \vec{k} da rede finita com $N = 2L^2$ sítios é dado por

$$\vec{k} = \frac{k_1}{L}\vec{g}_1 + \frac{k_2}{L}\vec{g}_2,\tag{2.4}$$

com $k_1, k_2 = 0, 1, \dots, L - 1$.

Pode-se mostrar que esta construção de rede respeita todas as simetrias do grupo pontual da rede infinita sempre que L é múltiplo de três [35]. A preservação destas simetrias se mostrará importante tanto na implementação do algoritmo a ser utilizado, onde cada direção da rede deve ser equivalente às outras, quanto na observação de fases que apresentam estruturas em faixas ao longo das direções da rede. Caso estas simetrias não estivessem presentes, tais fases não seriam observadas devido à falta de comensurabilidade destas.

Definida a topologia da rede e o sistema, a seguir são apresentados os métodos utilizados na caracterização das transições de fase.

2.2 O Método de Monte Carlo no *Ensemble* Grande Canônico

Tendo a mecânica estatística como alicerce, o método de Monte Carlo é de suma importância no estudo de sistemas cuja solução analítica é impossível de ser obtida. Capaz de descrever

propriedades macroscópicas partindo de características microscópicas, o método vem sendo diretamente beneficiado pelos avanços tecnológicos dos últimos anos, possibilitando o estudo de sistemas cada vez mais complexos. Atrrelado a isto, a possibilidade do desenvolvimento de algoritmos mais eficientes, e por vezes, específicos para cada tipo de problema, faz com que o método de Monte Carlo seja a principal ferramenta no estudo de transições de fase. Entretanto, a simulação de sistemas de tamanho próximo ao real, na ordem de 10^{23} partículas, ainda não se faz possível, sendo acessível sistemas com um número de partículas da ordem de 10^6 .

Mecânica Estatística

O método de Monte Carlo parte da definição de entropia, dentro da Mecânica Estatística, como sendo proporcional ao logaritmo natural do número de microestados acessíveis ao sistema [36]

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E). \quad (2.5)$$

Para um sistema no ensemble grande canônico, isto é, em contato com um reservatório de calor e partículas com energia E_0 e número total de partículas N_0 , a probabilidade de um microestado ν é dada por

$$P^\nu = c\Omega_R(E_0 - E_\nu, N_0 - N_\nu), \quad (2.6)$$

onde Ω_R é o número de microestados acessíveis ao reservatório e c é uma constante. Expandindo o logaritmo da expressão (2.6) até primeira ordem e usando a Eq. (2.5), juntamente com as relações usuais da termodinâmica, chega-se à distribuição de probabilidades de Boltzmann, dada por

$$P_B^\nu = \frac{e^{-\beta E_\nu + \beta \mu N_\nu}}{\sum_\nu e^{-\beta E_\nu + \beta \mu N_\nu}}, \quad (2.7)$$

e representando a probabilidade de ocorrência de um estado microscópico ν com energia E_ν e número de partículas N_ν em contato com um reservatório com potencial químico μ e temperatura T , onde $\beta = 1/k_B T$, sendo k_B a constante de Boltzmann.

Definindo a função de partição como

$$Z = \sum_\nu e^{-\beta E_\nu + \beta \mu N_\nu}, \quad (2.8)$$

pode-se calcular o valor esperado $\langle Q \rangle$ de qualquer observável Q como a média ponderada

$$\langle Q \rangle = \sum_{\nu} Q_{\nu} P_B^{\nu} = \frac{1}{Z} \sum_{\nu} Q_{\nu} e^{-\beta E_{\nu} + \beta \mu N_{\nu}}. \quad (2.9)$$

A grande motivação do método de Monte Carlo está na inviabilidade de se realizar uma amostragem completa deste conjunto de microestados (2^N para o modelo de Ising, por exemplo). Assim, é comum definir um subconjunto composto por M estados de acordo com uma distribuição de probabilidades p_{ν} . Para estes M estados define-se o estimador Q_M

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{\nu_i} p_{\nu_i}^{-1} e^{-\beta E_{\nu_i} + \beta \mu N_{\nu_i}}}{\sum_{j=1}^M p_{\nu_j}^{-1} e^{-\beta E_{\nu_j} + \beta \mu N_{\nu_j}}}, \quad (2.10)$$

sendo que $\lim_{M \rightarrow \infty} Q_M = \langle Q \rangle$.

Para construirmos o método de Monte Carlo é necessário um algoritmo que gere estes M estados de acordo com a função de distribuição p_{ν} .

Algoritmos de Monte Carlo

A flexibilidade quanto à forma de gerar os estados ν é uma das principais características do método de Monte Carlo. Começando com o histórico algoritmo de Metropolis, chegando a algoritmos desenvolvidos nos últimos anos, neste trabalho foram utilizados três formas diferentes de gerar estes estados. São eles:

Algoritmo de Metropolis [37]

Partindo da Eq. (2.10), é necessária a escolha de uma distribuição de probabilidades p_{ν} para que a amostra, do ponto de vista da distribuição de Boltzmann, seja representativa do sistema em estudo. Uma escolha possível é a própria distribuição de Boltzmann, fazendo com que a Eq. (2.10) fique

$$Q_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M Q_{\nu_i}, \quad (2.11)$$

de forma que o conhecimento da função de partição Z deixa de ser necessário para a obtenção dos observáveis de interesse. Tal forma de amostragem é conhecida como *amostragem por importância*. Esta forma de amostragem garante que os estados mais relevantes do sistema sejam visitados mais frequentemente, tornando esta amostragem mais eficiente do ponto de

vista estatístico. Entretanto, escolher um estado por meio de uma distribuição uniforme e então considerá-lo de acordo com a probabilidade de Boltzmann não resolve o problema de que a maior parte dos estados gerados será pouco significativa. É necessário que os próprios estados gerados satisfaçam a distribuição de Boltzmann. Esta questão é resolvida com o uso dos chamados *processos de Markov* [38].

Em um processo de Markov, um estado η é gerado a partir de um estado ν segundo uma probabilidade de transição $P(\nu \rightarrow \eta)$. Isso faz com que um estado dependa somente do estado imediatamente anterior. A sucessão de estados gerados por um processo de Markov é chamada de *cadeia de Markov*. Para que a cadeia de Markov gerada satisfaça uma determinada distribuição (de Boltzmann, neste caso), é necessário que a probabilidade de transição $P(\nu \rightarrow \eta)$ satisfaça as condições de balanço e ergodicidade.

A equação mestra, responsável por descrever a variação temporal da probabilidade p_ν de o sistema estar no estado ν pode ser escrita como

$$\frac{dp_\nu}{dt} = \sum_{\eta} p_\eta P(\eta \rightarrow \nu) - \sum_{\eta} p_\nu P(\nu \rightarrow \eta). \quad (2.12)$$

Portanto, a variação temporal da probabilidade de se estar no estado ν se dá pela soma de todos os estados que levam até ν , subtraídos de todos os estados alcançáveis a partir de ν , de forma análoga à equação da continuidade, indicando a conservação de probabilidade no sistema.

A condição de ergodicidade requer que, estando o sistema em um estado arbitrário ν , qualquer outro estado η possa ser gerado por meio de uma cadeia finita de Markov. Esta condição assegura que nenhum estado tenha probabilidade nula de acontecer.

Em conjunto com a condição de ergodicidade, a condição de balanço assegura que exista um estado estacionário para o sistema. Igualando a variação temporal a zero na Eq. (2.12) temos

$$\sum_{\eta} p_\eta P(\eta \rightarrow \nu) = \sum_{\eta} p_\nu P(\nu \rightarrow \eta). \quad (2.13)$$

Uma forma de satisfazer a Eq. (2.13) é escolher

$$p_\nu P(\nu \rightarrow \eta) = p_\eta P(\eta \rightarrow \nu). \quad (2.14)$$

Esta forma mais restrita da Eq. (2.13) é conhecida por condição de balanço detalhado.

Para que a distribuição de Boltzmann seja obtida, basta que escolhamos a probabilidade de

transição de ν para η de acordo com o peso de Boltzmann, ou seja,

$$\frac{P(\nu \rightarrow \eta)}{P(\eta \rightarrow \nu)} = \frac{p_\eta}{p_\nu} = e^{-\beta(E_\eta - E_\nu) + \beta\mu(N_\eta - N_\nu)}. \quad (2.15)$$

Pode-se ainda escrever a probabilidade de transição $P(\nu \rightarrow \eta)$ como o produto de duas quantidades

$$P(\nu \rightarrow \eta) = g(\nu \rightarrow \eta)A(\nu \rightarrow \eta), \quad (2.16)$$

sendo o fator $g(\nu \rightarrow \eta)$ a probabilidade de que o estado η seja selecionado, partindo do estado ν , e o fator $A(\nu \rightarrow \eta)$ a probabilidade de aceitação deste novo estado η .

Como as alterações no sistema (*trial movements*) consideradas neste trabalho são a inserção e a remoção de uma partícula, uma transição do tipo $(\eta \rightarrow \nu)$ pode ser escrita como $(N \rightarrow N \pm 1)$, onde N é o número de partículas no sistema. Portanto, o *ensemble* adequado é o *ensemble* grande canônico, caracterizado pelo número variável de partículas que estão sujeitas a um potencial químico fixo.

Fazendo o uso da função de partição grande canônica na forma [36]

$$Z(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N} V^N}{N!} \sum_i e^{-\beta E_i}, \quad (2.17)$$

onde V é o volume do sistema e E_i é a energia da partícula i , pode-se obter o peso de Boltzmann

$$p_{\mu, V, T} \propto \frac{e^{\beta\mu N} V^N}{N!} e^{-\beta E_i}. \quad (2.18)$$

Assim, para satisfazer a condição de balanço detalhado escolhe-se

$$g(N \rightarrow N + 1) = g(N + 1 \rightarrow N), \quad (2.19)$$

o que faz com que a razão entre as probabilidades de aceitação seja dada por

$$\frac{A(N \rightarrow N + 1)}{A(N + 1 \rightarrow N)} = \frac{e^{\beta\mu V}}{N + 1} e^{-\beta(E_{N+1} - E_N)}. \quad (2.20)$$

Um cálculo análogo pode ser feito para a remoção de uma partícula. Assim, o algoritmo de Metropolis consiste em propor um estado η partindo de um estado ν e aceitar este estado de

acordo com a taxa de aceitação, seguindo as regras

$$A(N \rightarrow N + 1) = \min \left[1, \frac{V e^{\beta\mu}}{N + 1} e^{-\beta(E_{N+1} - E_N)} \right], \quad (2.21)$$

e

$$A(N \rightarrow N - 1) = \min \left[1, \frac{N e^{-\beta\mu}}{V} e^{-\beta(E_{N-1} - E_N)} \right]. \quad (2.22)$$

O potencial entre duas partículas (i, j) considerado neste trabalho é da interação tipo caroço-duro

$$E_{ij} = \begin{cases} \infty, & \text{se } r < R^* \\ 0, & \text{se } r \geq R^*, \end{cases} \quad (2.23)$$

com R^* sendo um raio característico tal que todos os vizinhos de ordem k estejam nele contidos.

Assim, para qualquer configuração permitida pelas exclusões, as Eqs. (2.21) e (2.22) assumem uma forma relativamente simples

$$A(N \rightarrow N + 1) = \min \left[1, \frac{V e^{\beta\mu}}{N + 1} \right], \quad (2.24)$$

e

$$A(N \rightarrow N - 1) = \min \left[1, \frac{N e^{-\beta\mu}}{V} \right]. \quad (2.25)$$

É importante notar a diferença desta abordagem para a utilizada no algoritmo de Metropolis para o modelo de Ising. Enquanto que no modelo de Ising escolhe-se um sítio aleatoriamente e, então, altera-se o estado deste, na abordagem aqui descrita escolhe-se primeiro uma modificação (inserir/remover) para então selecionar o sítio/partícula a ser modificado. Por isso, na implementação do algoritmo é necessária a construção de uma lista das posições das partículas no sistema, de forma que estas possam ser selecionadas para remoção.

Algoritmo de Wang-Landau [39]

Em casos onde a transição é descontínua, ou seja, as duas fases coexistem próximo ao potencial químico de transição μ_c , o algoritmo de Metropolis se torna ineficiente. Tal ineficiência vem da forma como os estados se sucedem pela cadeia de Markov seguindo a distribuição de Boltzmann. Nestes casos, a probabilidade de Boltzmann em estados intermediários e, se considerarmos que é necessária uma sequência (de tamanho proporcional à diferença de energia livre entre as duas fases) de estados intermediários, a taxa com que o sistema trocará de fases durante uma

simulação se torna pequena, comprometendo a amostragem.

Na tentativa de solucionar tal problema foi desenvolvido em 2001 o algoritmo de Wang-Landau. Este algoritmo visa a obtenção de uma estimativa para a densidade de estados $g(N)$ (para os casos estudados neste trabalho, onde o estado do sistema é caracterizado pelo número de partículas N) por meio de um mecanismo de *feedback*. Os estados são propostos realizando uma caminhada aleatória no número de partículas, sendo aceitos de forma que a visitação de estados menos explorados seja favorecida.

O algoritmo é conhecido como multicanônico pois independe do *ensemble* escolhido. Para obter os observáveis de interesse a partir da densidade de estados é necessário utilizar métodos como o da repesagem de histogramas, este sim, dependendo do *ensemble* escolhido. No caso de interações *hardcore* no *ensemble* grande-canônico, um observável Q é obtido por

$$\langle Q \rangle_\mu = \frac{\sum_N \langle Q \rangle_N g(N) e^{\mu N}}{Z(\mu, V)}, \quad (2.26)$$

onde $\langle Q \rangle_N$ é a média microcanônica do observável Q em configurações com N partículas.

Como será apresentado na Seção 3.5, o caso de exclusão até quintos vizinhos na rede *honeycomb* apresenta uma transição de fase de difícil amostragem, mesmo utilizando o algoritmo de Wang-Landau tradicional. Por isso, foi utilizada a variação com janelas adaptáveis [40], descrita no Apêndice A.

Algoritmo de Evaporação-Deposição em Cluster Linear [20]

Utilizando a formulação deste algoritmo apresentada em 2014 [17], esta abordagem é extremamente eficiente em sistemas com interações do tipo caroço-duro. Como as interações entre partículas consistem somente na exclusão de vizinhos, é possível decompor o sistema em segmentos unidimensionais não interagentes. Após a apresentação original, os autores publicaram inúmeros artigos contendo adaptações deste algoritmo. A versão aqui apresentada é semelhante à utilizada na referência [18].

O algoritmo consiste em escolher uma linha aleatoriamente e remover todas as partículas nela contidas. Após a remoção de todas as partículas, a linha consistirá em sítios vazios que podem ou não estar bloqueados por partículas localizadas nas linhas adjacentes. Assim, a linha pode ser dividida em segmentos compostos por sítios livres, tendo sítios bloqueados como separadores. Com a escolha adequada da linha, estes segmentos compostos por sítios livres não interagem entre si, de forma que a repovoação de cada segmento se reduz ao caso unidimensional, cuja solução exata

é conhecida [26]. Seja $\Omega_o(z, l)$ [$\Omega_p(z, L)$] a função de partição do problema unidimensional de partículas duras com exclusão dos d vizinhos mais próximos com condições de contorno aberta [periódica]. Estas funções de partição obedecem às relações recursivas

$$\begin{cases} \Omega_o(z, l) = 1 + lz, & l \leq d + 1 \\ \Omega_o(z, l) = z\Omega_o(z, l - d - 1) + \Omega_o(z, l - 1), & d + 1 < l < L \\ \Omega_p(z, L) = (d + 1)z\Omega_o(z, L - 2d - 1) + \Omega_o(z, L - d - 1), & l = L \end{cases} \quad (2.27)$$

sendo que para todos os casos estudados neste trabalho $d = 1$ (ver [Apêndice A](#) para a demonstração das equações e definição de d).

Assim, a probabilidade de que o sítio mais à esquerda de um determinado segmento livre de tamanho l seja ocupado é dada por

$$P(l) = \begin{cases} \frac{z}{\Omega_o(z, l)}, & l \leq d + 1 \\ z \frac{\Omega_o(z, l - d - 1)}{\Omega_o(z, l)}, & d + 1 < l < L \\ z \frac{\Omega_o(z, L - 2d - 1)}{\Omega_p(z, L)}, & l = L \end{cases} \quad (2.28)$$

Na rede *honeycomb*, como existem dois tipos de sítios e três direções principais, um passo de Monte Carlo (MCS) corresponde a $6L$ movimentos de evaporação-deposição ao longo de uma linha.

O algoritmo está representado na [Figura 2.3](#).

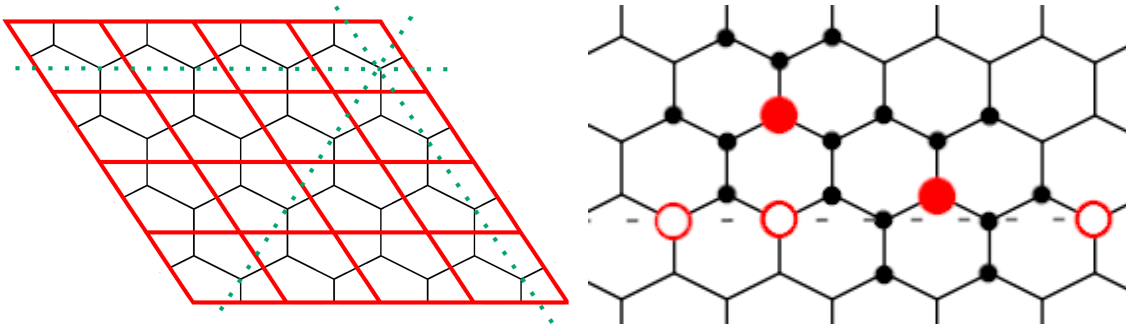


Figura 2.3: (Esq.) As três direções da rede *honeycomb* e as linhas escolhidas para o algoritmo descrito. (Dir.) Uma configuração possível (partículas em vermelho, sítios excluídos em preto) e o que aconteceria se a linha tracejada fosse escolhida. Assim, ao longo da linha, cada partícula bloqueia um sítio para a direita e um sítio para a esquerda ($d = 1$). Os sítios em contorno vermelho indicam um segmento de sítios livres.

Para os sistemas aqui estudados a escolha da linha a ser removida se dá da seguinte forma: primeiramente, uma das sub-redes triangulares contendo somente sítios do tipo A ou B é escolhida (A , por exemplo). Em seguida, uma das três direções principais desta rede triangular é selecionada e as partículas nesta linha são removidas. A linha fica então composta de segmentos de sítios livres, separados por sítios bloqueados por partículas em linhas adjacentes e/ou partículas na sub-rede B , e a repovoação destes segmentos é feita seguindo as probabilidades da Eq. 2.28. A Figura 2.3 mostra um exemplo de linha.

2.3 Transições de Fase e Observáveis de Interesse

Para analisar uma transição de fase é necessário definir um observável responsável por caracterizar a fase em que o sistema se encontra. Como a única variável que não se mantém constante durante a simulação é o número de partículas no sistema, utiliza-se a densidade como uma forma de mensurar a fase atual do sistema, sendo a fase líquida menos densa que a fase sólida. Entretanto, por variar muito pouco com o potencial químico nos sistemas estudados, a densidade muitas vezes não permite definir com precisão o ponto onde a transição ocorre, ou seja, o potencial químico crítico μ_c . Este problema aparece principalmente em transições de fase contínuas, sendo que em transições de primeira ordem, no limite termodinâmico, a curva da densidade em função do potencial químico apresenta uma descontinuidade em μ_c .

Assim, em cada um dos sistemas deverá ser definido um parâmetro de ordem (Q) que adquiere, no limite termodinâmico, valor nulo na fase desordenada e valor finito na fase ordenada. Este parâmetro de ordem deve levar em consideração a simetria e a exclusão dos vizinhos da rede sendo estudada. A importância da definição do parâmetro de ordem está na utilização deste na obtenção dos expoentes críticos, uma vez que os valores adquiridos escalam com o tamanho do sistema considerado e podem ser usados na análise de escala de tamanho finito (ver seção 2.6).

A forma como o parâmetro de ordem é normalmente definido em redes cristalinas é pela construção de sub-redes de forma que, quando na configuração de máxima densidade permitida pela exclusão, apenas um conjunto bem definido destas sub-redes esteja ocupado. Portanto, espera-se que na fase líquida (pouco densa) todas as sub-redes sejam igualmente ocupadas, passando por uma quebra de simetria nas suas ocupações à medida que o sistema ordena e aumenta sua densidade.

Definido um parâmetro de ordem, pode-se obter a flutuação deste ao longo de uma simulação.

Um observável importante é a susceptibilidade do parâmetro de ordem, definida como

$$\chi = \beta V (\langle Q^2 \rangle - \langle Q \rangle^2). \quad (2.29)$$

Assim como o parâmetro de ordem, a susceptibilidade é utilizada na obtenção dos expoentes críticos.

2.4 Repesagem de Histogramas

Dados os algoritmos apresentados, a obtenção dos observáveis de interesse e caracterização da transição de fase se dá pela simulação do sistema em diferentes valores do potencial químico μ em diferentes tamanhos de rede. Entretanto, tal abordagem seria pouco eficiente, uma vez que o tempo computacional necessário para realizar uma simulação Monte Carlo deste tipo cresce com o volume do sistema simulado.

Descrito por Ferrenberg e Swendsen [41], o método da repesagem de histogramas permite a extrapolação dos dados de uma única simulação com parâmetros $\{X_0^i\}$ para outros parâmetros $\{X^i\}$, outros valores do potencial químico μ , por exemplo. Assim, é necessária apenas uma simulação longa, geralmente no potencial químico próximo ao da transição de fase, para que os dados sejam extrapolados para potenciais químicos próximos. Por isso, o método da repesagem de histogramas permite a obtenção dos pontos de máximo na susceptibilidade com precisão arbitrária, fator crucial na obtenção dos expoentes críticos. Seja

$$p_{\nu_i} = \frac{1}{Z_0} e^{-\beta_0 E_{\nu_i} - \beta_0 \mu_0 N_{\nu_i}}$$

a probabilidade de Boltzmann do estado ν_i para a temperatura $\beta_0 = 1/k_B T_0$ e potencial químico μ_0 .

Inserindo este resultado na equação para o estimador Q_N (Eq. 2.10), obtém-se

$$Q_N = \frac{\sum_{i=1}^N Q_{\nu_i} \exp[-(\beta - \beta_0) E_{\nu_i} + (\beta \mu - \beta_0 \mu_0) N_{\nu_i}]}{\sum_{j=1}^N \exp[-(\beta - \beta_0) E_{\mu_j} + (\beta \mu - \beta_0 \mu_0) N_{\nu_j}]}, \quad (2.30)$$

que é a equação fundamental do método da repesagem de histogramas. Assim, tendo os dados simulados para os parâmetros β_0 e μ_0 , pode-se extrapolar para a temperatura β e potencial

químico μ por meio da Eq. (2.30).

Entretanto, é necessário levar em conta as limitações do método. Como, pelo teorema do limite central, as medidas obtidas durante uma simulação obedecem uma distribuição gaussiana, os dados repesados devem satisfazer esta mesma distribuição em torno da nova média. Caso, ao repesar o histograma das medidas em uma simulação, este não corresponder, aproximadamente, à uma distribuição gaussiana, conclui-se que os dados repesados não mais representam adequadamente uma simulação neste novo parâmetro. Assim, apenas uma região próxima à do parâmetro originalmente simulado pode ser repesada usando esta técnica. Como a largura da distribuição original, que está associada com sua susceptibilidade, diminui com o aumento de L , a região onde a repesagem é válida se torna menor à medida que o sistema aumenta.

2.5 Análise de Erros

Como as medidas feitas durante uma simulação de Monte Carlo apresentam correlação temporal, o uso da variância normalmente utilizada não é adequado, pois pode levar a uma subestimação dos erros estatísticos [42].

Uma medida para a função de correlação em uma cadeia de Markov pode ser obtida por [31]

$$\xi(t) = \sum_{t'} [q(t')q(t'+t) - \langle q \rangle^2]. \quad (2.31)$$

Assim, assumindo que a função de autocorrelação caia com a forma

$$\xi(t) \sim e^{-t/\tau}, \quad (2.32)$$

pode-se obter o tempo de autocorrelação τ .

Uma vez determinado o tempo de autocorrelação, as médias dos observáveis de interesse são obtidas considerando-se apenas as medidas feitas com aproximadamente um tempo de correlação τ entre elas, de forma que, se foram realizadas N medidas, somente N/τ são utilizadas na obtenção das médias.

Para analisar o erro referente à média de um observável que depende de um conjunto de medidas, como C_V ou χ , utiliza-se a técnica de *binning*, onde divide-se a série temporal em N_B blocos de tamanho k muito maior que o tempo de correlação ($k \gg \tau$), fazendo com que estes sejam descorrelacionados entre si. Pode-se obter o erro associado ao observável Q por meio da

equação [42].

$$\varepsilon_Q^2 = \frac{1}{N_B(N_B - 1)} \sum_{n=1}^{N_B} (Q_{B,n} - \bar{Q})^2, \quad (2.33)$$

onde $Q_{B,n}$ é a média do observável Q referente ao bloco n , de forma que

$$Q_{B,n} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k Q_{(n-1)k+i}, \quad (2.34)$$

com $n = 1, 2, \dots, N_B$.

Estas análises estatísticas foram realizadas em todos os sistemas aqui apresentados, de forma a obter as estimativas dos observáveis relevantes.

2.6 Escala de Tamanho Finito

Como já mencionado, o estudo de fenômenos críticos, como transições de fase, frequentemente passa pela obtenção dos chamados expoentes críticos. A importância da obtenção destes expoentes para um determinado sistema está na existência de classes de universalidade. Um conjunto de expoentes críticos determina uma classe de universalidade, sendo sistemas com o mesmo conjunto de expoentes críticos pertencentes a uma mesma classe. Assim, pode-se estudar sistemas relativamente simples com o objetivo de obter informações sobre as transições de fase de um sistema mais complexo que pertence à mesma classe de universalidade do sistema estudado [43].

A obtenção dos expoentes críticos é feita por meio da técnica de escala de tamanho finito (*finite size scaling*, FSS) [29].

Transições Contínuas

Em transições contínuas, a susceptibilidade escala com o tamanho da rede com os expoentes críticos γ e ν , o comprimento de correlação escala com a razão $1/\nu$ e o parâmetro de ordem escala com a razão β/ν .

$$\xi \sim L^{1/\nu}, \quad (2.35a)$$

$$\chi \sim L^{\gamma/\nu}, \quad (2.35b)$$

$$Q \sim L^{-\beta/\nu}. \quad (2.35c)$$

Assim, analisando as três quantidades definidas em (2.35) para diferentes tamanhos de rede pode-se obter os expoentes críticos e, por consequência, a classe de universalidade do sistema estudado. Quando as quantidades são adequadamente reescaladas com os expoentes críticos, as curvas para diferentes tamanhos de rede devem colapsar.

Transições Descontínuas

Caso a transição seja descontínua, a teoria do grupo de renormalização [44] prediz um *scaling* de acordo com a dimensão d do sistema. Assim o valor máximo da susceptibilidade deve obedecer $\chi_{max} \sim L^d$ e o ponto de transição do sistema finito, obtido por meio do máximo da susceptibilidade, escala da forma $\mu_c(L) - \mu_c \sim L^{-d}$.

Entretanto, alguns estudos recentes em transições de primeira ordem [45, 46] indicam que, em casos específicos, estas regras devem ser modificadas. Para ilustrar estes casos, os autores consideram um sistema idealizado onde o parâmetro de ordem Q assume apenas dois valores, sendo Q_o correspondente à fase ordenada, com degenerescência g , e Q_d correspondente à fase desordenada.

Sejam W_o e W_d as respectivas probabilidades de o sistema se encontrar na fase ordenada e desordenada, de forma que $W_d = 1 - W_o$. Os momentos do parâmetro de ordem são dados por

$$\langle Q^n \rangle = W_o Q_o^n + W_d Q_d^n, \quad (2.36)$$

de forma que a susceptibilidade fica

$$\chi = V(\langle Q^2 \rangle - \langle Q \rangle^2) = VW_o W_d (\Delta Q)^2, \quad (2.37)$$

que possui valor máximo quando $W_o = W_d = 1/2$.

Para regiões próximas ao ponto crítico ($\mu \simeq \mu_c$), tem-se que

$$\frac{W_o}{W_d} \simeq g e^{\mu \Delta f V} = 1, \quad (2.38)$$

onde Δf é a diferença de energia livre por volume entre as duas fases. Expandindo em torno de $\mu = \mu_c$

$$\ln g + \Delta f V (\mu - \mu_c) = 0 \quad (2.39)$$

encontra-se

$$\mu = \mu_c - \frac{\ln g}{V\Delta Q}, \quad (2.40)$$

assumindo $\Delta f = \Delta Q$.

Ainda que seja um modelo simples, o *scaling* encontrado na equação (2.40) reproduz bem a relação usual $\mu \sim L^{-d}$, além de deixar explícita a influência da degenerescência g nesta relação.

Considerando o caso especial onde a degenerescência cresce exponencialmente com o tamanho do sistema, de forma que $g = Ae^{bL}$, a relação (2.40) se torna

$$\mu = \mu_c - \frac{\ln(Ae^{bL})}{V\Delta Q} = \mu_c - \frac{bL + \ln A}{V\Delta Q}. \quad (2.41)$$

Ou seja, $\mu(L)$ não mais escala com L^{-d} mas sim com L^{-d+1} . Da mesma forma, se o parâmetro de ordem Q depende explicitamente de L , as relações usuais de *scaling* serão afetadas.

Capítulo 3

Resultados

Estabelecidas as técnicas a serem usadas, foram realizadas simulações Monte Carlo no ensemble Grande Canônico na rede *honeycomb*. Além dos movimentos de inserção/remoção, foram adicionados movimentos canônicos tipo deslizamento em cluster no caso 2NN e simples movimentação das partículas nos casos 4NN e 5NN. Após a análise estatística dos dados e a aplicação da técnica de repesagem de histogramas, foi determinada a natureza da transição de fase, contínua ou descontínua, obtendo os expoentes críticos sempre que esta se mostrou contínua. Os resultados obtidos estão apresentados a seguir.

3.1 Exclusão 1NN

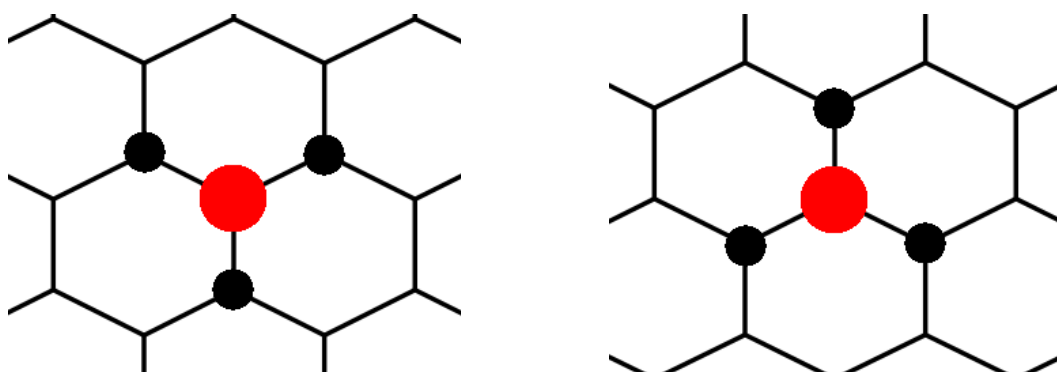


Figura 3.1: Exclusão para os dois tipos de sítio no caso 1NN.

Para o caso de exclusão 1NN foi utilizada, excepcionalmente, uma escolha de linhas diferente da descrita no [Apêndice A](#). Com a definição de d apresentada, o caso 1NN corresponderia a $d = 0$, invalidando as expressões obtidas para as probabilidades. Portanto, neste caso, ao escolher uma

direção da rede para ser repovoada, consideram-se ambos os sítios dos tipos A e B , de forma que a linha contenha $L' = 2L$ sítios e seja recuperada a definição $d = 1$. É importante notar que, para os outros casos, esta escolha de linha violaria a condição de que a repovoação dos segmentos de sítios livres deve ser independente.

A configuração de máximo empacotamento para a exclusão de primeiros vizinhos permite somente um tipo de sítio. Isto é, quando a máxima densidade permitida, $\rho_{max} = 1/2$, é atingida, somente sítios do tipo A (ou B) estarão presentes. Portanto, é esperada uma quebra de simetria na ocupação dos tipos de sítios, caracterizando uma transição de fase.

Este sistema foi previamente estudado nas Refs. [11, 47] usando métodos matriciais, sendo encontrada uma transição de fase em torno de $\mu_c = 2.06$, com expoentes críticos indistinguíveis da classe de universalidade do modelo de Ising bidimensional.

Como a densidade varia pouco à medida que o sistema ordena, para mensurar esta transição foi definido o parâmetro de ordem

$$Q_1 = 2|\rho_A - \rho_B|, \quad (3.1)$$

onde ρ_i mede a densidade de sítios do tipo i . Ao definir este parâmetro de ordem, fica explícita a quebra de simetria entre sítios dos tipos A e B , da mesma forma que é quebrada a simetria entre spins up e down no modelo de Ising. Também foi medida a susceptibilidade de acordo com a equação (2.29). Estes resultados estão apresentados na Fig. 3.2.

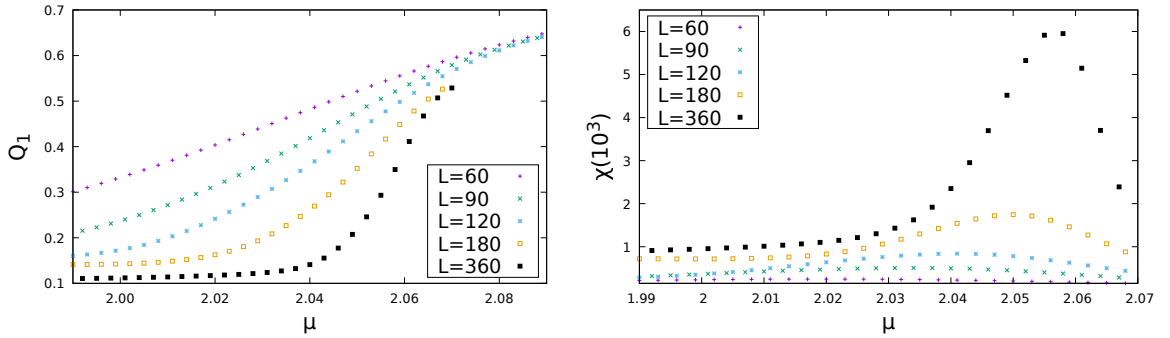


Figura 3.2: Parâmetro de ordem Q_1 (esq.) e susceptibilidade (dir.) como função do potencial químico para diferentes tamanho de L na exclusão 1NN.

Os resultados mostram que, em regiões próximas ao ponto crítico previamente estimado, as partículas se organizam em domínios onde somente um tipo de partícula está presente. Se o potencial químico é aumentado ainda mais, toda a rede fica populada por somente um tipo de partícula. Um *snapshot* de uma configuração próxima ao ponto crítico pode ser visto na

Figura 3.3.

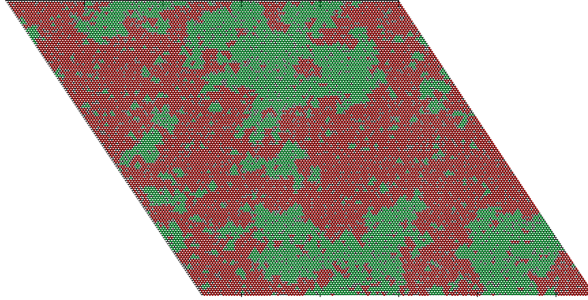


Figura 3.3: Snapshot de uma configuração típica na região próxima ao ponto crítico ($\mu = 2.05$) para o caso 1NN. $L = 144$ e $\rho = 0.412$. É possível ver ambos os tipos de partículas, mas não há coexistência de uma fase ordenada e uma desordenada, indicando uma transição contínua.

Utilizando a análise de escala de tamanho finito, chega-se aos expoentes da classe de universalidade do modelo de Ising. Ao reescalar as curvas do parâmetro de ordem e da susceptibilidade com os expoentes obtidos, juntamente com o potencial químico crítico encontrado $\mu_c = 2.064$, estas colapsam em uma única curva, como mostra a Figura 3.4.

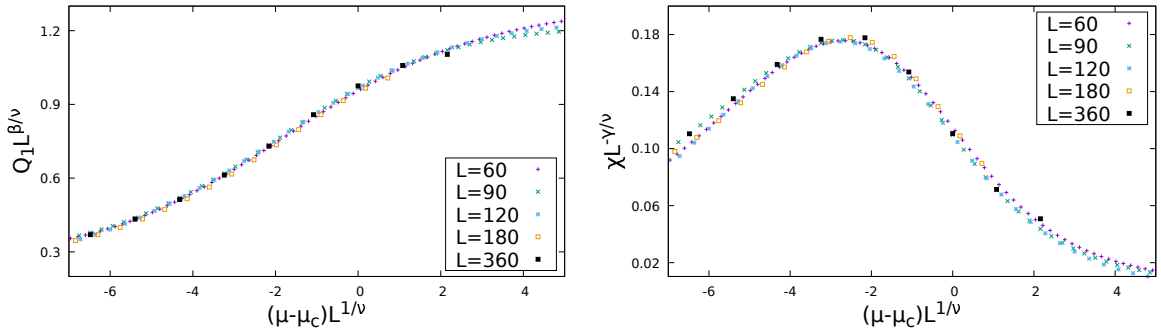


Figura 3.4: As curvas do parâmetro de ordem Q_1 e a susceptibilidade colapsam após reescalar usando os expoentes críticos correspondentes à classe de universalidade do modelo de Ising 2D, a saber, $\gamma = 7/4$, $\beta = 1/8$. e $\nu = 1$. O potencial químico encontrado foi $\mu_c = 2.064$.

Portanto, os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os encontrados na literatura e a transição fluido-sólido no caso 1NN se situa na classe de universalidade do modelo de Ising bidimensional, com potencial químico crítico $\mu_c = 2.064$.

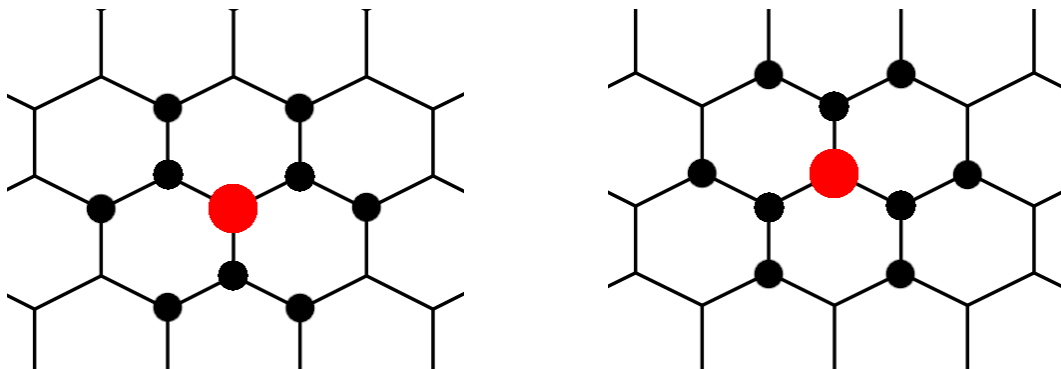


Figura 3.5: Exclusão para os dois tipos de sítio no caso 2NN.

3.2 Exclusão 2NN

Diferentemente da exclusão 1NN, a configuração de máximo empacotamento deste caso suporta partículas tanto em sítios do tipo A quanto do tipo B . De forma a investigar estas configurações, constrói-se a uma possível célula primitiva onde as partículas possuem a forma de um triângulo equilátero, como mostra a Figura 3.6.

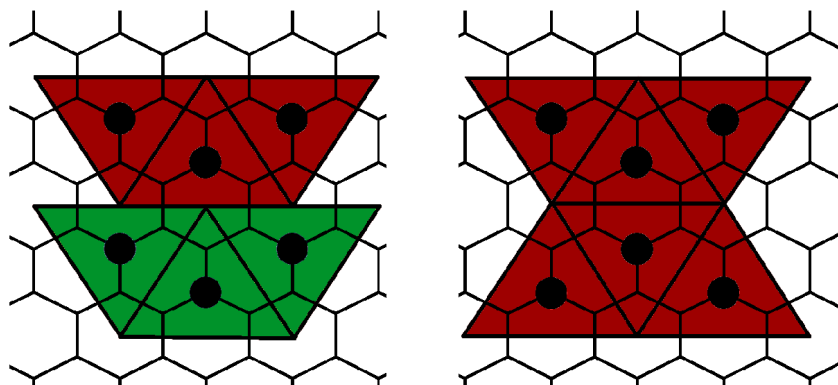


Figura 3.6: Célula primitiva das partículas e duas possíveis configurações de máximo empacotamento para o modelo 2NN. Como o formato das partículas é um triângulo equilátero, uma translação de uma célula unitária ao longo das três direções da rede (horizontal, neste caso) é possível sem que defeitos sejam criados. As cores explicitam a linha que foi transladada.

Quando a densidade máxima ($\rho_{max} = 1/4$) é atingida, cada linha de tamanho $2 \times L$ torna-se independente das linhas adjacentes e pode deslizar por uma célula unitária sem que defeitos sejam criados (Figura 3.6). Considerando que o sistema pode ordenar em cada uma das três linhas principais da rede *honeycomb* e que $L/2$ linhas independentes são formadas neste ordenamento, cada uma com dois estados possíveis devido à liberdade de deslizamento, o estado fundamental deste sistema possui degenerescência $g = 3 \times 2^{L/2} - 2$.

Para caracterizar a fase em que o sistema se encontra, decompõe-se a rede em sub-redes como demonstrado na Figura 3.7

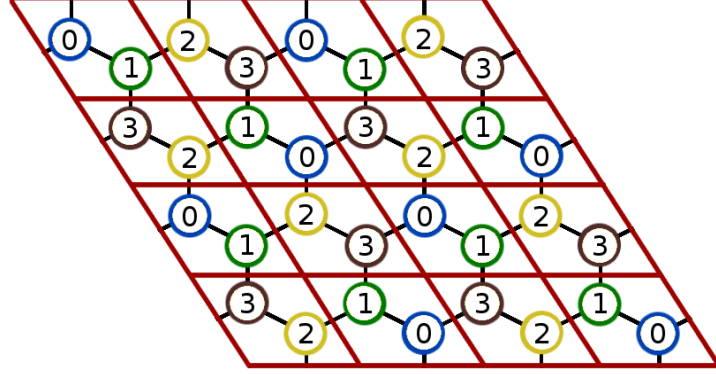


Figura 3.7: Definições de sub-rede para o caso 2NN.

e medem-se as seguintes quantidades

$$\begin{aligned}
 q_0 &= 4|\rho_0 + \rho_2 - \rho_1 - \rho_3| \\
 q_+ &= 4|\rho_0 + \rho_1 - \rho_2 - \rho_3| \\
 q_- &= 4|\rho_0 + \rho_3 - \rho_1 - \rho_2|,
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

onde cada componente da equação (3.2) mede o ordenamento ao longo de cada uma das três direções da rede. Durante as simulações foi observado que, exceto para casos muito raros, o sistema nunca ordena em uma e somente uma sub-rede, corroborando com a liberdade de deslizamento ao longo de uma direção apresentada acima.

Por fim, o parâmetro de ordem é definido como

$$Q_2 = \max(q_0, q_+, q_-),
 \tag{3.3}$$

onde a função $\max(x, y, z)$ retorna o maior de seus argumentos.

Como as simulações iniciais para os sistemas com exclusão 2NN mostraram poucas transições entre as fases observadas ao longo da série temporal, evidenciando uma dinâmica extremamente lenta, foi implementado um movimento canônico adicional durante a amostragem. Seguindo o movimento proposto em [18], constrói-se um cluster linear de partículas e desliza-se este cluster por uma célula unitária ao longo de uma das três direções da rede. A formação do cluster se dá ao escolher uma partícula inicial e uma das seis direções possíveis (duas para cada direção da rede). Em seguida, enquanto o sítio subsequente na direção escolhida estiver ocupado, esta

partícula é adicionada ao cluster. Claramente este movimento obedece à condição de balanço detalhado, uma vez que o movimento reverso ocorre com mesma probabilidade. A Figura 3.8 ilustra a formação de um cluster e o movimento de deslizamento realizado. Este movimento é realizado $2L^2/5$ vezes a cada passo de Monte Carlo (MCS).

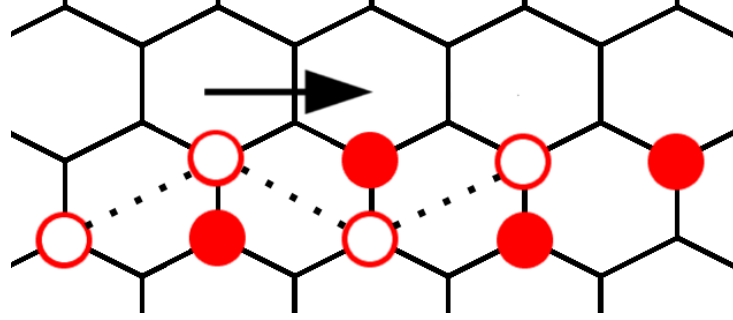


Figura 3.8: Formação de um cluster (linhas tracejadas) e o movimento de deslizamento para o caso 2NN. Círculos vazios formam um cluster e são deslizados na direção da flecha. Os círculos preenchidos mostram a posição final das partículas do cluster. Por simetria, existem seis direções possíveis para a formação e deslizamento de clusters.

Com este tipo de movimento foi possível, além de equilibrar o sistema de forma muito mais rápida, diminuir o tempo de correlação em mais de uma ordem de grandeza. A série temporal na Figura 3.9 ilustra a eficiência deste movimento ao comparar uma simulação com e uma sem os movimentos de deslizamento.

A Figura 3.10 mostra snapshots de configurações típicas encontradas para diferentes valores do potencial químico, mostrando o ordenamento em linhas de tamanho $2 \times L$ ao longo de uma das três direções da rede.

Como a função de distribuição de probabilidade (histograma) para o parâmetro de ordem mostra dois picos (Fig. 3.11), espera-se uma transição de primeira ordem. Assim, de acordo com a discussão feita na Seção 2.6 sobre transições de primeira ordem em sistemas onde a degenerescência do estado fundamental cresce exponencialmente com o tamanho do sistema, este caso deve apresentar leis de escalas diferentes das usuais, de forma que quantidades como $\mu_c(L)$ não escalem com L^d , mas sim com L^{d-1} , onde $d = 2$ é a dimensão do sistema.

Portanto, ajusta-se o valores do potencial químico de transição obtidos por meio do máximo da susceptibilidade para cada L à seguinte lei de escala

$$\mu_c(L) = \mu_c(\infty) + a/L + b/L^2, \quad (3.4)$$

onde $\mu_c(\infty)$, a e b são parâmetros de ajuste.

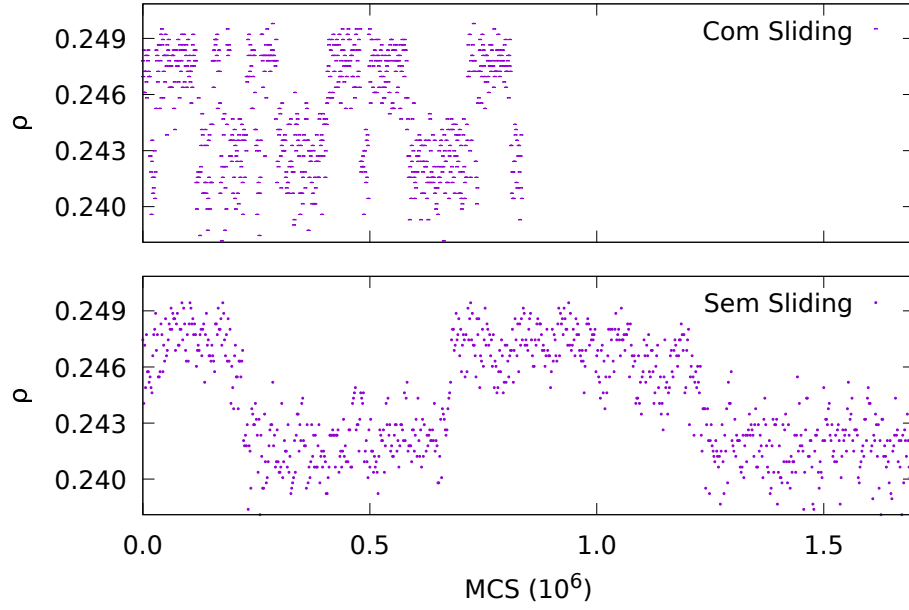


Figura 3.9: Comparação das séries temporais para $L = 42$ no caso 2NN para uma simulação com movimentos de deslizamento e uma sem tais movimentos. É possível ver que a amostragem das duas fases se torna muito mais eficiente quando os movimentos de deslizamento estão presentes.

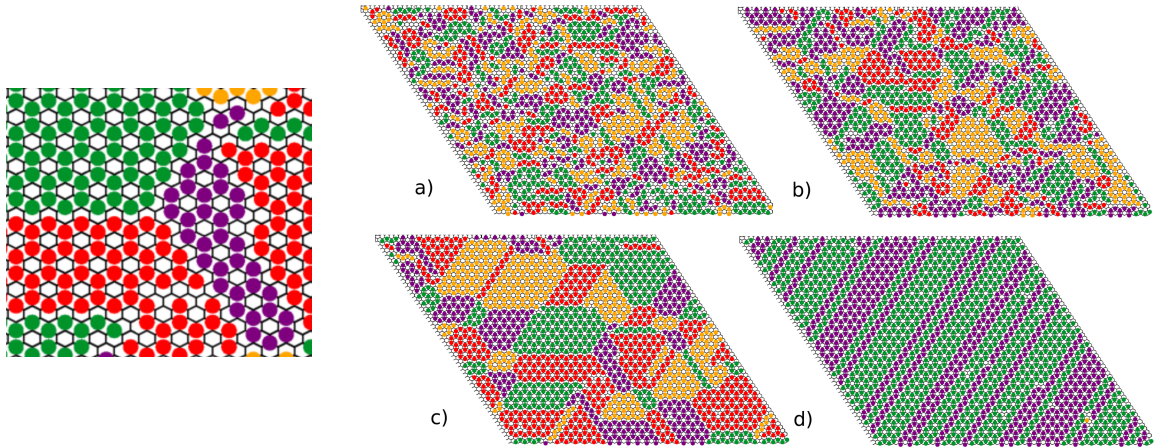


Figura 3.10: Configurações típicas para o caso 2NN. Os snapshots são para $L = 60$ com $\mu[\rho]$: (a) $3.0[0.211]$, (b) $4.0[0.226]$, (c) $5.2[0.244]$ e (d) $5.5[0.248]$. As cores representam as sub-redes como definidas na Fig. 3.7. O detalhe da esquerda mostra uma região do painel (c), evidenciando as fronteiras entre domínios.

Como mostrado na Fig. 3.12 (d), foi encontrada para a relação (3.4)

$$\mu_c(L) = 6.66 - 104.546/L + 1648.85/L^2, \quad (3.5)$$

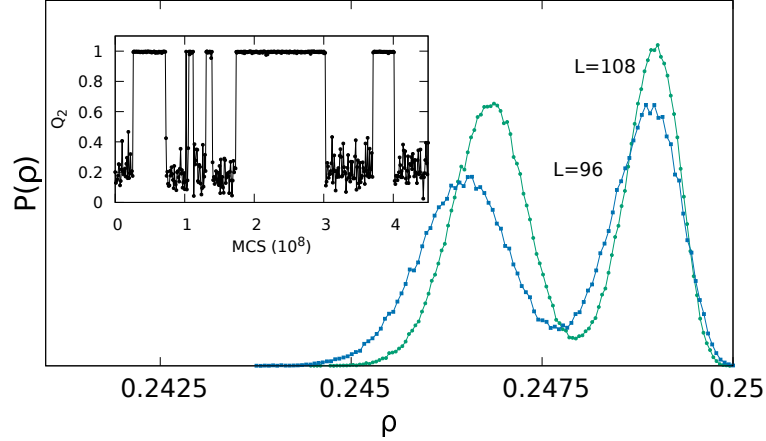


Figura 3.11: Os histogramas normalizados da densidade para $L = 96$ e $L = 108$ para $\mu = 5.75$ e $\mu = 5.83$, respectivamente, mostram dois picos, indicando uma transição de fase de primeira ordem. Inset: parte da série temporal do parâmetro de ordem Q_2 para $L = 108$ em $\mu = 5.83$. É importante enfatizar a escala do eixo temporal (10^8 MCS). Devido ao longo tempo para mudar de fases, a amostragem se torna muito difícil, até mesmo para sistemas relativamente pequenos como $L = 108$.

de onde se observa que, para $L > b/a \simeq 16$ o termo proporcional $1/L$ predomina e o *scaling* não usual acontece. Da mesma relação se obtém o potencial químico de transição no limite termodinâmico $\mu_c(\infty) = 6.66$. A Fig. 3.12 (c) mostra que o máximo da susceptibilidade escala, também, de forma não usual, sendo obtido o expoente $\gamma/\nu = 2.44$. Com estes resultados, além do expoente $\beta = 0.011$, pode-se obter um bom colapso para as curvas do parâmetro de ordem e da susceptibilidade, como mostrado nos painéis (e) e (f) da Fig 3.12.

Além do *scaling* não usual na posição do máximo da susceptibilidade, outro resultado interessante encontrado foi que, mesmo com os *snapshots* apresentados na Figura 3.10 mostrando uma fase de domínios diferente da fase fluida, não foram encontrados sinais de uma transição entre estas duas fases.

Para melhor entender a formação de domínios, foi definido um parâmetro de ordem local $\psi_{6NN}(\vec{r})$ como a ocupação dos seis vizinhos de ordem seis de uma partícula na posição \vec{r}

$$\psi_{6NN}(\vec{r}) = \sigma_{\vec{r}} \sum_{\langle 6NN \rangle} \sigma_i, \quad (3.6)$$

onde $\sigma_i = 1$ se o sítio i está ocupado e zero caso contrário. Com as definições de sub-redes como na Fig. 3.7, vizinhos de ordem seis são os sítios mais próximos de uma partícula que pertencem à mesma sub-rede que esta. Portanto, uma partícula pertencente ao *bulk* de um

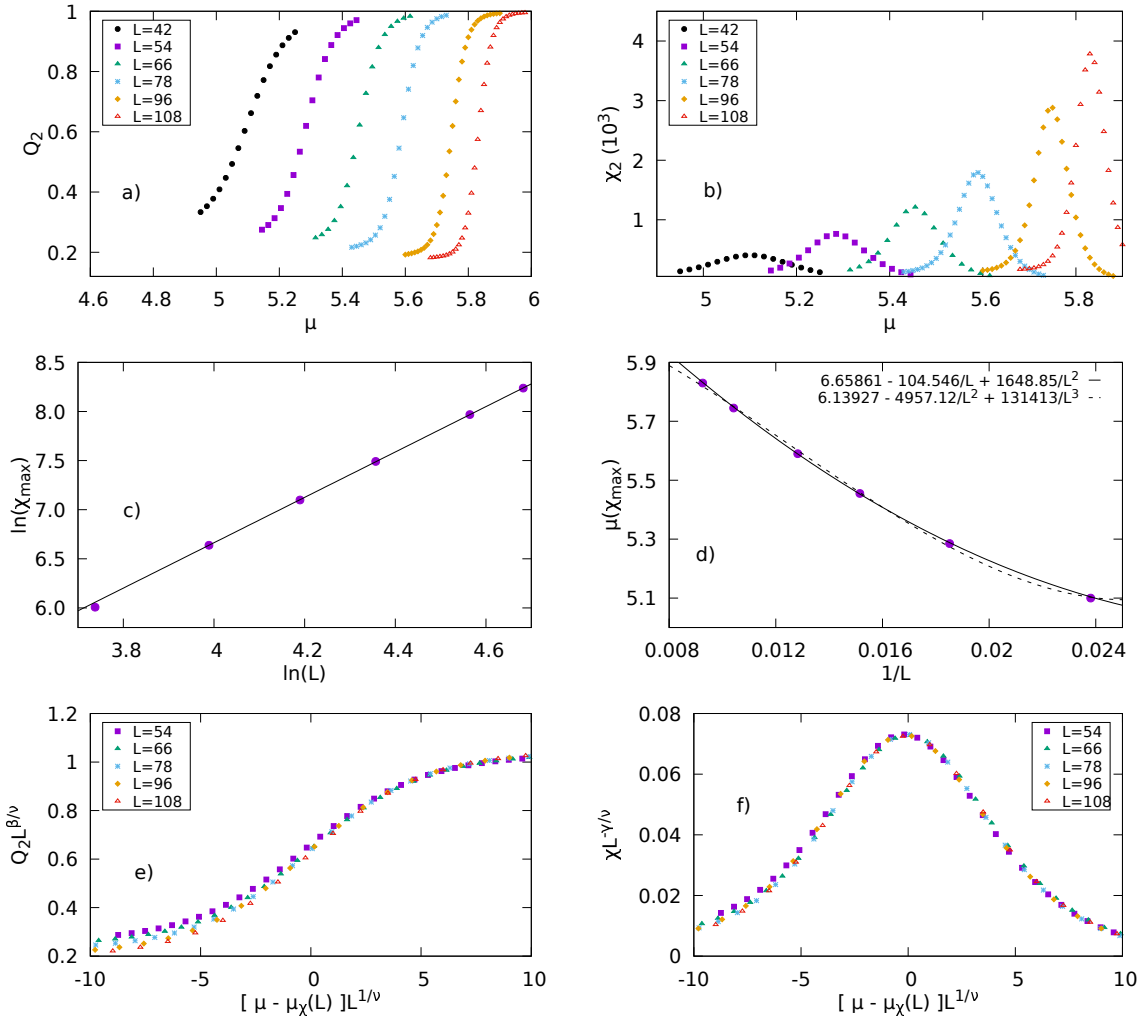


Figura 3.12: (a) Parâmetro de ordem Q_2 e (b) a sua susceptibilidade χ_2 como função do potencial químico, μ , para diferentes tamanhos do sistema. (c) Dependência de χ_{max} com L . A linha sólida tem inclinação $\gamma/\nu = 2.44 \pm 0.02$. (d) *Scaling* não usual como discutido na relação (3.4) juntamente com uma lei de escala alternativa (linha tracejada) para fins de comparação. Para maiores valores de L a transição de primeira ordem escala com L^1 ao invés de L^2 (ver texto para discussão). (e) e (f): colapso das curvas do parâmetro de ordem e susceptibilidade, respectivamente, com $\beta/\nu = 0.011$, $\nu = 0.97$ e $\gamma/\nu = 2.44$.

domínio deverá possuir todos os seis vizinhos de ordem seis ocupados ($\psi_{6NN} = 6$), enquanto que uma partícula que se encontra na fronteira de um domínio deverá possuir apenas quatro vizinhos ocupados ($\psi_{6NN} = 4$). O detalhe na Fig. 3.10 ajuda a visualizar estas situações. Este parâmetro de ordem local permite investigar o crescimento de domínios com ordenamento hexagonal à medida que o potencial químico é aumentado. A Figura 3.13, painel da direita, mostra a distribuição de probabilidades de ψ_{6NN} para diferentes valores de μ , enquanto que o painel da esquerda evidencia a ausência de ponto de inflexão nas curvas da densidade.

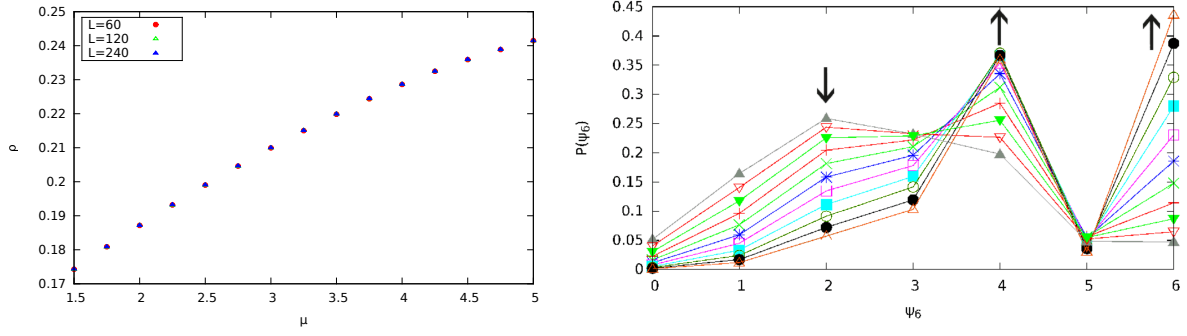


Figura 3.13: Esquerda: Densidade como função de $\mu < 5.0$ para diferentes tamanhos de rede no caso 2NN. Não é encontrado nenhum ponto de inflexão, mesmo para redes grandes. Direita: Distribuição de probabilidade de ψ_6 para $L = 100$. As flechas indicam a direção em que μ aumenta, a saber, 3.6(\blacktriangle), 3.8(∇), 4.0(\blacktriangledown), 4.2(+), 4.4(\times), 4.6(*), 4.8(\square), 5.0(\blacksquare), 5.2(\circ), 5.4(\bullet) e 5.6(\triangle).

Como pode ser visto, para $\mu \sim 3.6$ quase não existem partículas pertencentes ao *bulk*, caracterizando a fase como fluida. À medida que μ aumenta, o sistema se torna cada vez mais semelhante a um sólido, até que a transição relacionada com o parâmetro de ordem Q_2 ocorre e a simetria translacional é recuperada ao longo de duas das três direções da rede.

Em resumo, o caso 2NN passa por uma fusão em dois passos à medida que o potencial químico é diminuído. Em densidades próximas ao máximo empacotamento, o sistema quebra em faixas independentes de tamanho $2 \times L$ com liberdade de translação ao longo de uma das três direções da rede. À medida que a densidade é diminuída, uma fase sólida persiste em configurações onde múltiplos domínios ordenados estão presentes. Esta fase possui ordenamento de curto alcance mas não global. Ao diminuir ainda mais a densidade, estes domínios vão diminuindo até que a simetria translacional é restaurada ao longo das três direções e o sistema se encontra em uma fase fluida.

3.3 Exclusão 3NN

O caso com exclusão até terceiros vizinhos na rede *honeycomb* pode ser mapeado no problema de trímeros triangulares na rede triangular, onde cada sítio pode ser ocupado apenas por um trímero (painel da direita na Fig. 3.15). Este modelo possui solução analítica aproximada no ensemble canônico para a configuração de máximo empacotamento [12]. A solução encontrada se dá num subconjunto de dois parâmetros, sendo o problema completo descrito por quatro parâmetros. Neste caso, existe uma transição de fase referente à quebra de simetria na ocupação

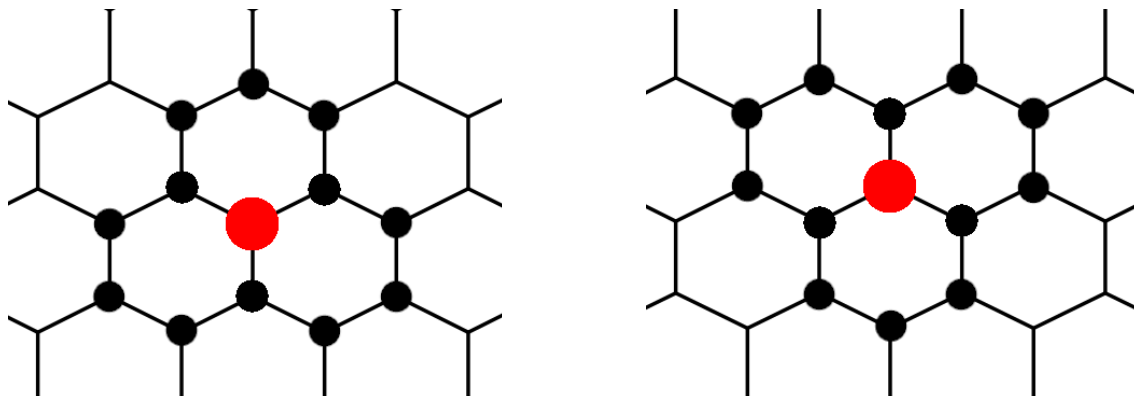


Figura 3.14: Exclusão para os dois tipos de sítio no caso 3NN.

de trímeros que apontam para cima e para baixo. Entretanto, na mesma referência, os autores mostram que restringir a solução para um conjunto 2D de parâmetros é equivalente a assumir que todas as sub-redes de um tipo de trímero (para cima/baixo) são igualmente ocupadas.

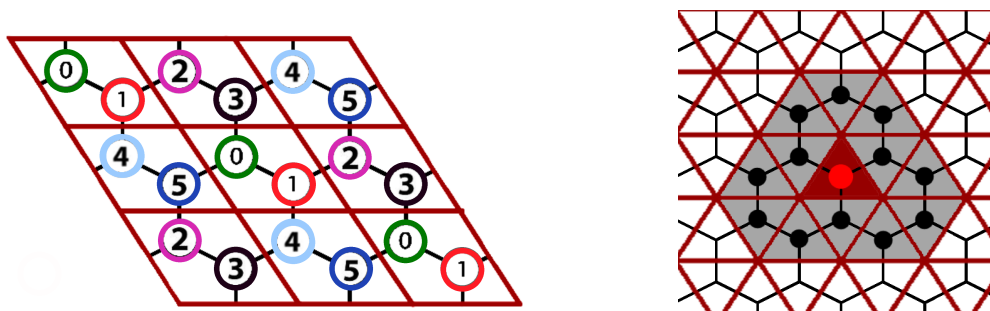


Figura 3.15: Definições de sub-rede (esquerda) e (direita) equivalência entre o caso 3NN e o modelo de trímeros triangulares na rede triangular, onde sítios podem ser ocupados por somente um trímero. A área de exclusão de uma partícula 3NN na rede *honeycomb* (pontos pretos) é a mesma de um trímero triangular na rede triangular (faces acinzentadas).

Como o caso 3NN na rede *honeycomb* estudado neste trabalho se dá no ensemble grande-canônico, não se espera que esta condição seja satisfeita, exceto para casos muito raros.

Definindo as sub-redes como na Figura 3.15, painel esquerdo, não foi encontrada nenhuma transição de fase com o aumento da densidade (Fig. 3.16). Além disso, as configurações de máximo empacotamento não mostram nenhuma quebra de simetria na ocupação das sub-redes ou do tipo de sítio. Uma configuração típica para densidades altas ($\rho_{max} = 1/6$) é mostrada na Figura 3.17.

Para verificar se as configurações de máxima densidade onde não há quebra de simetria correspondem às configurações de equilíbrio, pode-se escolher um estado inicial com somente uma sub-rede ocupada e verificar se esta se mantém para altos potenciais químicos. A Figura 3.16,

direita, mostra a série temporal da ocupação das sub-redes, evidenciando que o sistema relaxa para configurações com todas elas ocupadas. No detalhe da mesma figura, é apresentada a série temporal para uma simulação canônica (N fixo) em altas densidades, indicando que neste caso, também, as configurações de equilíbrio possuem todas as sub-redes igualmente ocupadas.

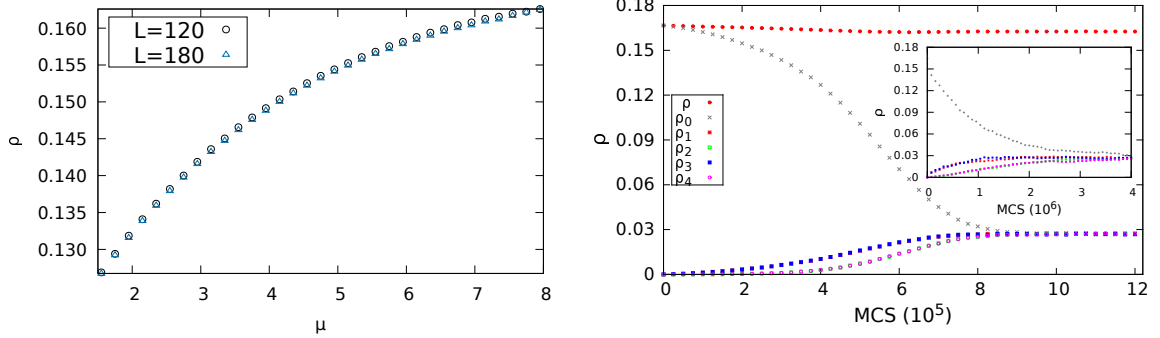


Figura 3.16: Esquerda: densidade como função do potencial químico para dois tamanhos de rede na exclusão 3NN. Não é possível identificar nenhum ponto de inflexão na escala investigada. Direita: Série temporal para o caso 3NN com $L = 600$ e $\mu = 8.0$ mostrando como o sistema relaxa em configurações com todas as sub-redes igualmente ocupadas, mesmo quando uma configuração inicial com somente uma sub-rede é escolhida. Inset: simulação canônica para $L = 120$ com $N = N_{max} - L/2$ ($\phi = 0.9875$) partículas começando em uma sub-rede. O sistema rapidamente alcança configurações com todas as sub-redes igualmente ocupadas.

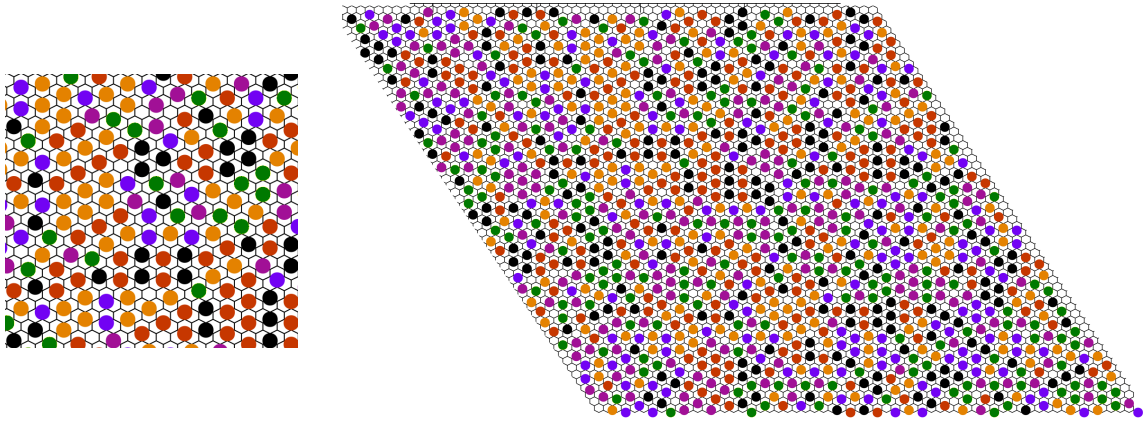


Figura 3.17: *Snapshot* de um sistema com $L = 60$ mostrando uma configuração típica para o caso 3NN com $\mu[\rho] = 9.0[0.1638]$. Equivalentemente, a fração de área ocupada é $\phi = 0.9825$. É possível ver várias formas de ordenamento local de curto alcance, mas nenhum ordenamento global ou fase de domínios é observada nas simulações. O detalhe na esquerda evidencia o ordenamento de curto alcance em diferentes estruturas.

Por fim, pode-se verificar a instabilidade criada ao remover uma única partícula de uma configuração de máximo empacotamento, como mostra a Figura 3.18. Ao remover uma partícula,

cria-se uma instabilidade ao longo das três direções principais da rede. De acordo com a análise realizada na rede triangular em estudos recentes para partículas duras [18], esta instabilidade destrutura a fase de sub-redes e uma fase fluida é preferida. Portanto a ausência de uma transição de fase para densidades abaixo da densidade máxima fica evidenciada por meio das simulações aqui realizadas, estando de acordo com análise feita acerca da instabilidade da fase de sub-redes.

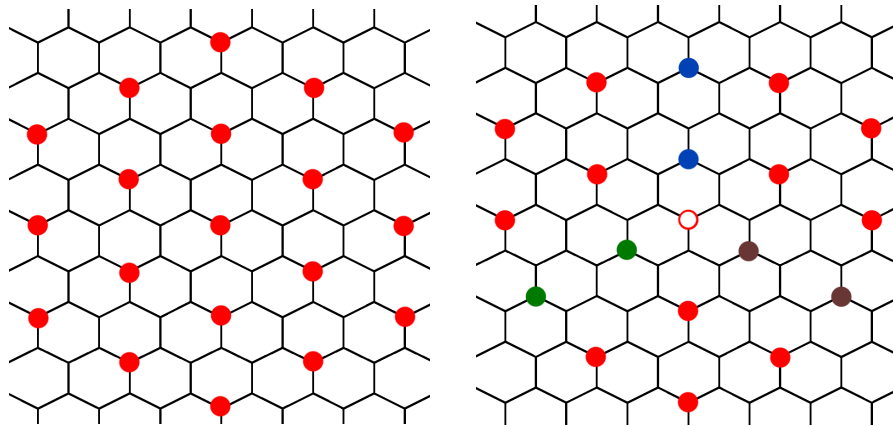


Figura 3.18: Uma das possíveis configurações de máximo empacotamento (esq) e como a remoção de uma partícula cria uma instabilidade translacional ao longo das três direções principais da rede (dir).

3.4 Exclusão 4NN

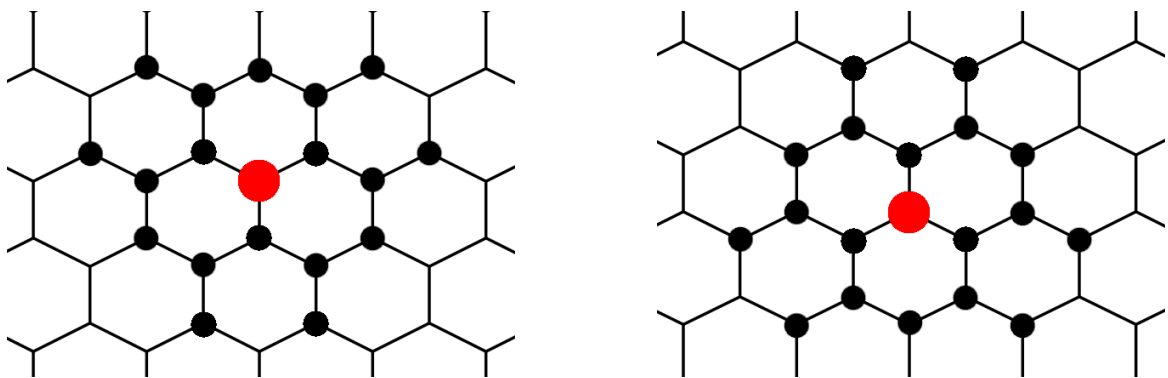


Figura 3.19: Exclusão para os dois tipos de sítio no caso 4NN.

Ao se excluir vizinhos de até quarta ordem, a configuração de máximo empacotamento, assim como no caso 1NN, permite apenas um tipo de partícula (A/B). Além disso, em altas densidades, este sistema se torna parecido com o modelo 1NN na rede triangular, resolvido analiticamente

por Baxter [15], e que possui uma transição de fase em $\mu_c = 5 \ln \phi$, onde ϕ é a razão áurea dada por $\phi = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$.

Portanto, o seguinte cenário interessante se apresenta: caso a quebra de simetria na ocupação das redes A e B aconteça antes do ordenamento dentro de cada sub-rede, existe a possibilidade de duas transições de fase serem observadas, onde a simetria A/B é inicialmente quebrada e, depois, o ordenamento dentro de cada sub-rede acontece, resultando em uma só sub-rede ocupada. Por outro lado, se o ordenamento dentro das sub-redes acontece antes ou ao mesmo tempo que a quebra de simetria A/B , apenas uma transição de fase deve ser observada.

Como a presença de dois tipos de partículas na rede honeycomb em altas densidades pode ser comparada com a presença de impurezas no modelo 1NN na rede triangular, espera-se que o segundo caso aconteça e uma transição de primeira ordem seja observada [48].

De forma a caracterizar as possíveis fases, definem-se as seguintes quantidades:

$$\begin{aligned} q_A &= |\rho_1 - \rho_3| + |\rho_1 - \rho_5| + |\rho_3 - \rho_5|, \\ q_B &= |\rho_0 - \rho_2| + |\rho_0 - \rho_4| + |\rho_2 - \rho_4|, \end{aligned} \tag{3.7}$$

com as sub-redes definidas da mesma forma que no caso 3NN (Fig. 3.15). Estas quantidades são semelhantes ao parâmetro de ordem definido para o caso 1NN na rede triangular, uma para cada tipo de sítio. Por fim, definem-se os parâmetros de ordem como

$$\begin{aligned} q_{AB} &= 6|\rho_A - \rho_B|, \\ Q_A &= 3|q_A - q_B|, \end{aligned} \tag{3.8}$$

onde ρ_A (ρ_B) são dados pela soma das densidades em sub-redes ímpares (pares). Para este modelo, $\rho_{max} = 1/6$.

É possível perceber, na Figura 3.20, a presença de dois picos nos histogramas do parâmetro de ordem, o que indicaria uma transição descontínua. Entretanto, estes picos se aproximam com o aumento do sistema, indicando que, no limite termodinâmico, estes se tornarão indistinguíveis. Este tipo de comportamento acontece para transições contínuas, onde um aumento da separação entre os picos do histograma seria esperado caso a transição fosse de primeira ordem.

A Figura 3.21 apresenta um *snapshot* em uma configuração típica próxima ao ponto de transição para $L = 120$. É possível observar o ordenamento das partículas ao longo de cada sub-rede, ao mesmo tempo em que uma das sub-redes é preferencialmente ocupada.

Os resultados das Figuras 3.22 mostram uma transição A/B em $\mu = 2.607$ e uma transição

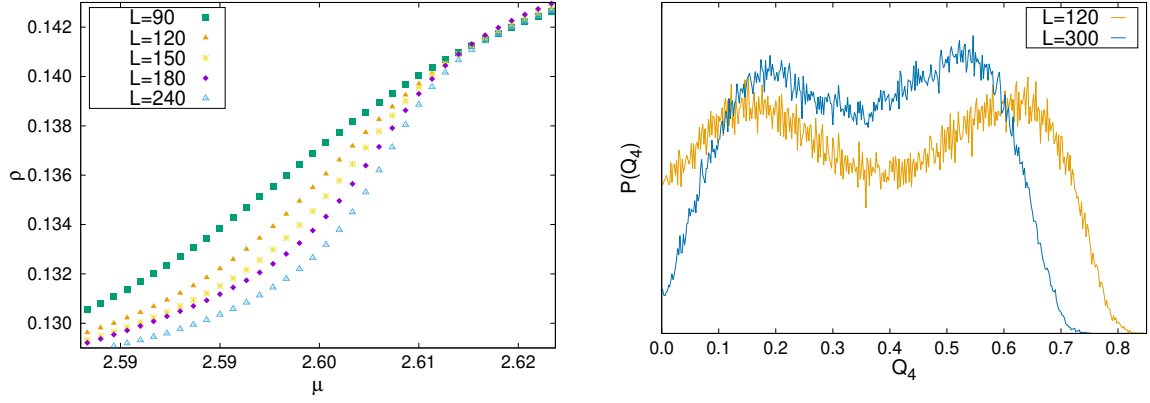


Figura 3.20: Densidade como função do potencial químico para o caso 4NN (esq.) e histograma normalizado do parâmetro de ordem Q_4 próximo à transição de fase (dir.). É possível ver que os picos se aproximam à medida que o tamanho do sistema aumenta, eventualmente se tornando indistinguíveis no limite termodinâmico. Como isto é uma característica de transições de segunda ordem, nossos resultados apontam para este tipo de transição.

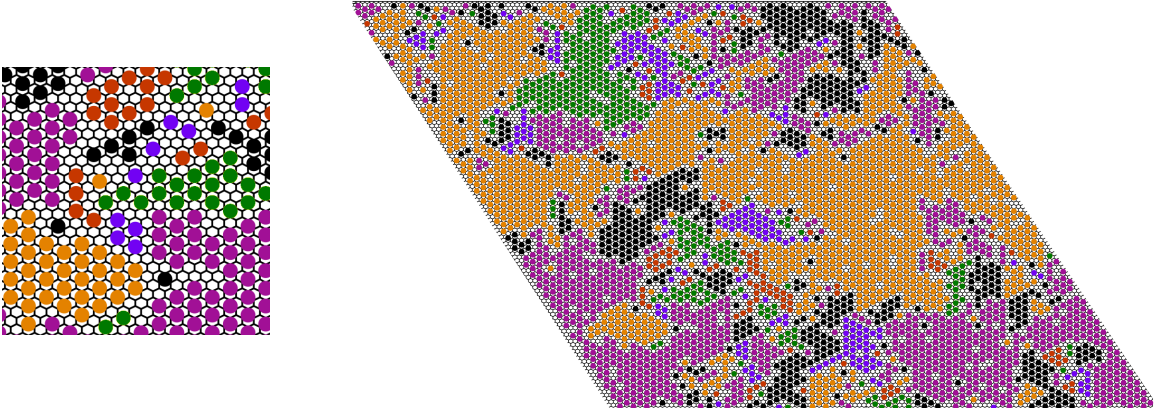


Figura 3.21: *Snapshot* de uma configuração típica para a exclusão 4NN próxima ao ponto de transição, em $\mu = 2.602$ para $L = 120$, onde as cores representam as quatro sub-redes definidas. Existe ordenamento dentro de cada sub-rede ao mesmo tempo em que uma sub-rede é majoritariamente ocupada, de forma que somente uma transição deva ser observada. O detalhe da esquerda mostra uma região do snapshot, evidenciando o ordenamento e as fronteiras de domínio.

para a fase de sub-rede em $\mu = 2.6108$ obtidas pelo ponto de interseção das curvas do cumulante de Binder (equação 3.9).

$$U_Q = 1 - \frac{\langle U^4 \rangle}{2\langle U^2 \rangle^2} \quad (3.9)$$

Ainda que seja tentador assumir estas duas transições como dois pontos críticos diferentes, a precisão numérica não permite tal conclusão. Além disso, não existem diferenças visuais

significativas entre a fase fluida ($\mu < 2.607$) e a fase intermediária ($2.607 < \mu < 2.6108$) que permitam caracterizar uma em detrimento da outra. Baseando-se nestas observações, as duas transições serão consideradas como sendo o mesmo ponto crítico.

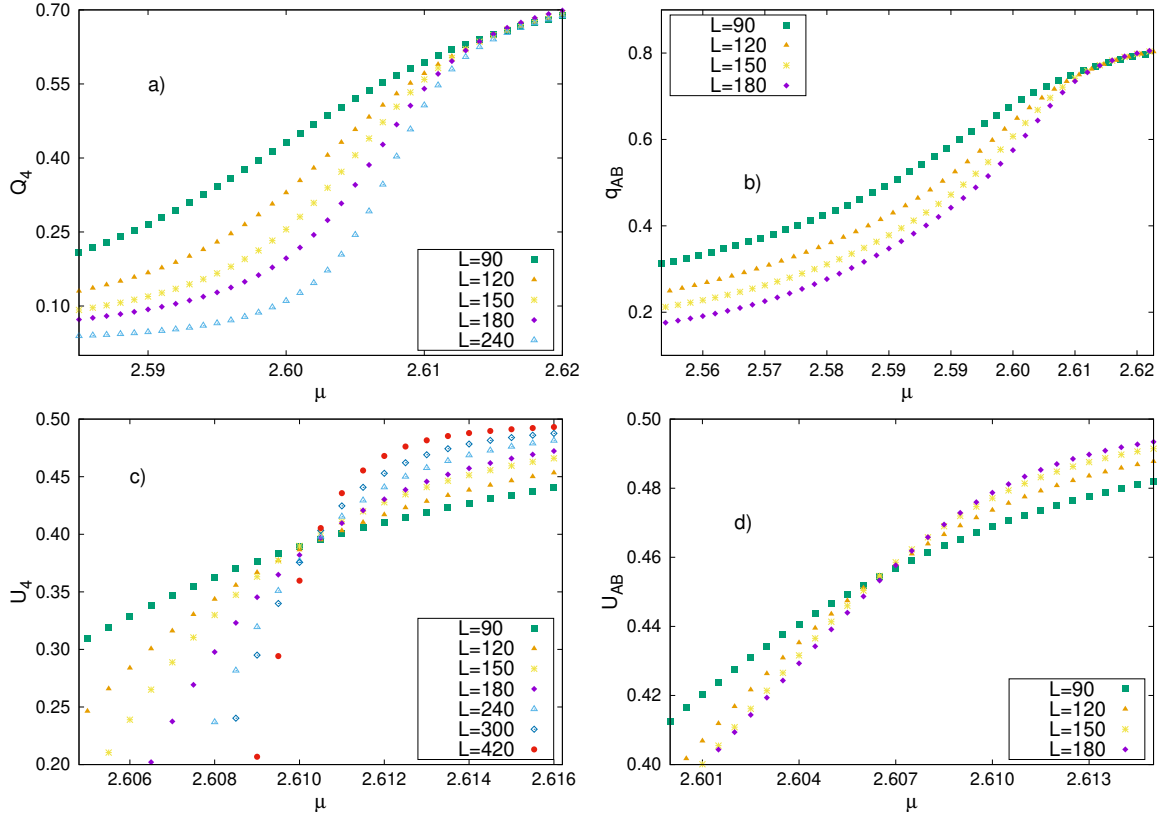


Figura 3.22: (a) Parâmetro de ordem Q_4 e (c) cumulante de Binder associado como função de μ . Painéis (b) e (d): mesmo que (a) e (c) mas para q_{AB} . O ponto de interseção em (c) e (d) são $\mu_{Q_4} = 2.6108$ e $\mu_{q_{AB}} = 2.607$, respectivamente.

Devido à ambiguidade apresentada pela aproximação dos dois picos no histograma do parâmetro de ordem com o aumento do sistema, a melhor forma de determinar a natureza da transição é, portanto, por meio da análise de escala de tamanho finito. Ao realizar tal análise, encontra-se um conjunto de expoentes críticos¹, a saber, $\gamma = 1.28$, $\nu = 0.83$ e $\beta = 0.1$, que estão muito próximos dos expoentes da classe de universalidade do modelo de Potts de três estados ($\nu = 5/6$, $\gamma = 13/9$ e $\beta = 1/9$), exceto pelo expoente γ . Esta classe de universalidade foi a obtida por Baxter no caso 1NN na rede triangular que, como discutido anteriormente, possui relação com o modelo 4NN na rede *honeycomb* em altas densidades. O colapso das curvas da susceptibilidade e do parâmetro de ordem após serem rescaladas por estes expoentes pode ser visto na

¹Ainda que em transições de primeira ordem o conceito de expoentes críticos não esteja definido, optou-se por esta terminologia para enfatizar as leis de escala não usuais e comparar estas com outros sistemas conhecidos.

Figura 3.23.

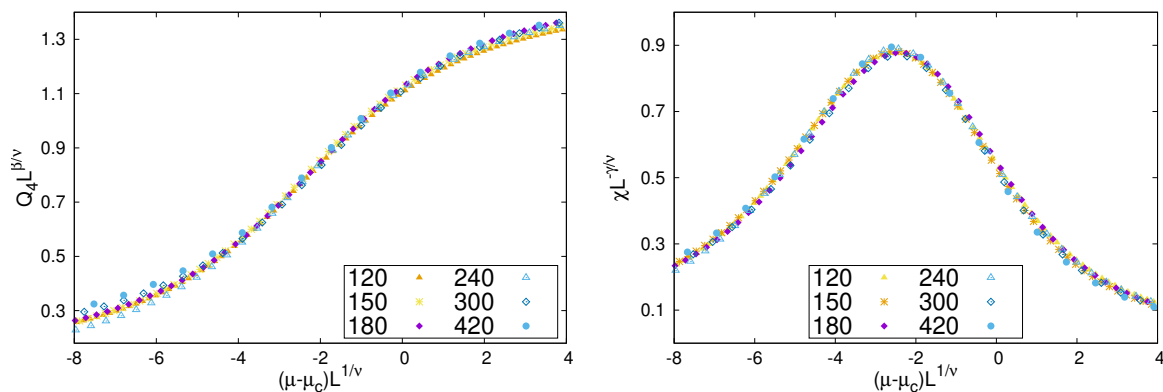


Figura 3.23: As curvas do parâmetro de ordem Q_4 (esq) e sua susceptibilidade (dir) colapsam após reescalar com os expoentes críticos $\gamma = 1.28$, $\nu = 0.83$ e $\beta = 0.1$, que estão próximos dos expoentes críticos da classe de universalidade do modelo de Potts de três estados.

Como as quantidades analisadas não escalam com a dimensão $d = 2$ do problema, os expoentes obtidos estão de acordo com uma transição de fase contínua.

3.5 Exclusão 5NN

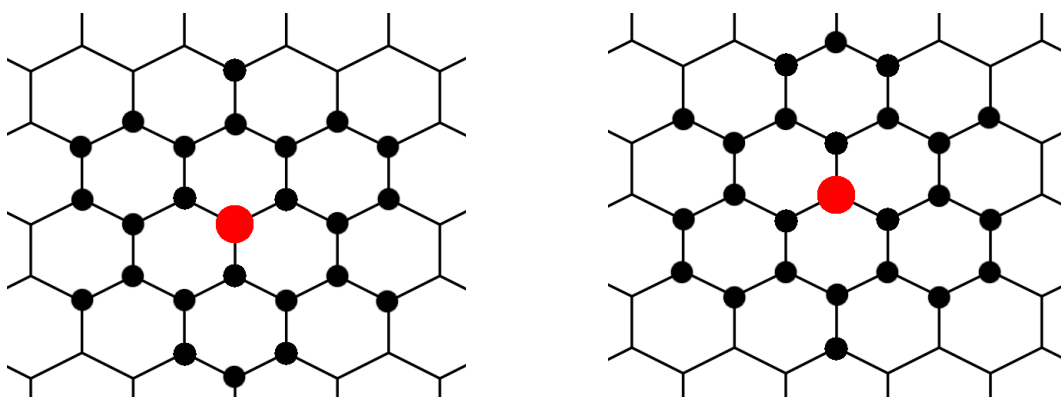


Figura 3.24: Exclusão para os dois tipos de sítio no caso 5NN.

Assim como no modelo 4NN, a configuração de máximo empacotamento do caso com exclusão até quintos vizinhos permite apenas um tipo de partícula. Isso significa que é esperada uma transição A/B em altas densidades. Após esta transição, este modelo se torna similar ao caso 2NN na rede triangular, que foi estudada em [49,50] e possui uma transição de fase em $\mu = 1.75$.

Portanto, o mesmo cenário apresentado para o caso 4NN pode acontecer na exclusão 5NN, onde uma ou mais transições de fase podem ser esperadas.

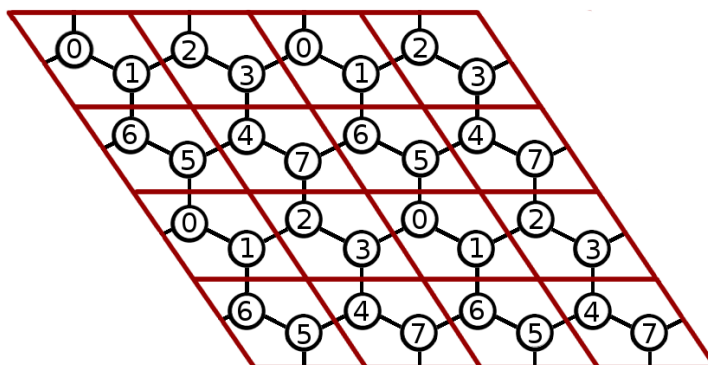


Figura 3.25: Definições de sub-rede para o caso 5NN.

Definem-se as sub-redes como na Figura 3.25 e mede-se o seguinte parâmetro de ordem

$$Q_5 = \frac{8}{7} \sum_{i=0}^7 \sum_{j>i}^7 |\rho_i - \rho_j|, \quad (3.10)$$

que é igual a um quando somente uma sub-rede é totalmente ocupada. A densidade máxima para este caso é $\rho_{max} = 1/8$.

Diferentemente dos outros modelos, são encontrados dois pontos de transição, como indicado pelos dois pontos de inflexão nas curvas da densidade na Figura 3.26.

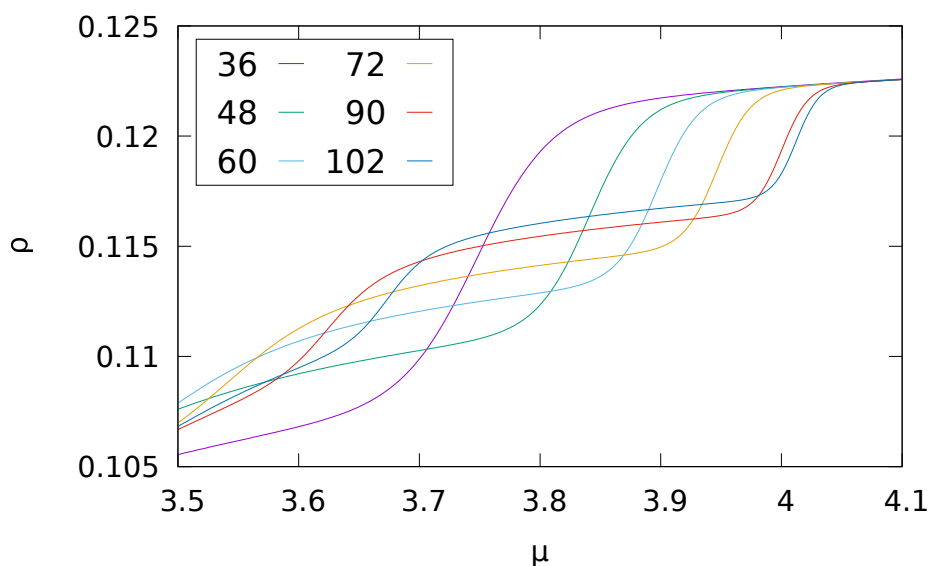


Figura 3.26: Densidade ρ como função do potencial químico para diversos tamanhos de rede mostrando o cenário complexo de transições de fase que os sistemas 5NN apresentam.

Na primeira transição de fase, o sistema muda de uma fase fluida para uma fase tipo sólida, mas com todas as sub-redes igualmente ocupadas. Nesta fase, as partículas se organizam em diversos clusters, como mostra o painel superior esquerdo da Fig. 3.27. Agrupando as sub-redes em conjuntos de quatro, como mostrado na Tabela 3.1, e olhando para *snapshots* (Fig. 3.27) após a primeira transição, pode-se claramente ver como o sistema organiza em domínios ao longo das três direções da rede. Assim, a fase é caracterizada por domínios com fronteiras que atravessam toda a extensão do sistema, de forma que possuam tamanhos próximos a L .

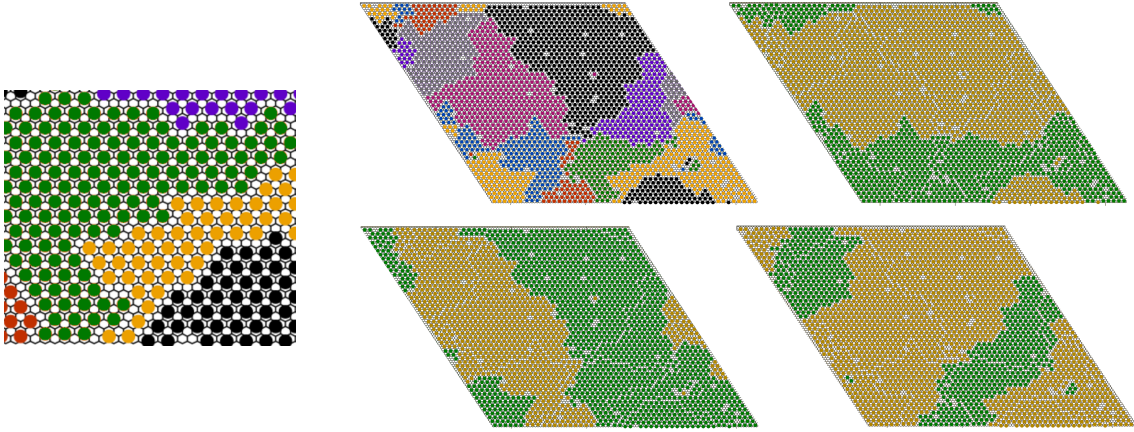


Figura 3.27: Um único *snapshot* para o modelo 5NN em $\mu = 3.9$. O snapshot esquerdo superior mostra todas as oito sub-redes e, nos painéis subsequentes, as cores representam os grupos definidos na Tabela 3.1. Nesta coloração, é possível ver como o sistema organiza em domínios de tamanho L ao longo das três direções da rede. $L = 102$ e $\rho \simeq 0.117$. O detalhe na esquerda mostra uma região do snapshot superior esquerdo, evidenciando o ordenamento dentro de cada região e as fronteiras entre domínios.

θ	0	$\pi/6$	$-\pi/6$
sub-redes	$\{0,1,2,3\}$	$\{0,1,5,6\}$	$\{1,2,4,5\}$
	e	e	e
	$\{4,5,6,7\}$	$\{2,3,4,7\}$	$\{0,3,6,7\}$

Tabela 3.1: Grupos de sub-redes para as três direções da rede. Na fase de domínios, estes grupos formam clusters ao longo da direção indicada (ver snapshots na Fig. 3.27).

Para caracterizar esta fase é necessário, portanto, um parâmetro de ordem local. Para isso, mede-se a ocupação dos vizinhos de ordem sete (ψ_7 , análogo à Eq. 3.6) e é estimado o número de fronteiras de domínios (N_b) de tamanho L contendo $L/2$ partículas $N_b = \frac{N\bar{\psi}_7}{L}$, onde N é o número total de partículas no sistema e $\bar{\psi}_7$ é a média de ψ_7 na rede.

O parâmetro de ordem é então definido como

$$Q_{\psi_7} = \frac{N_b}{6}, \quad (3.11)$$

que é maior que um se existem mais de duas fronteiras de domínios de tamanho L para cada direção da rede e é igual a um se existem apenas duas, como acontece na Figura 3.27.

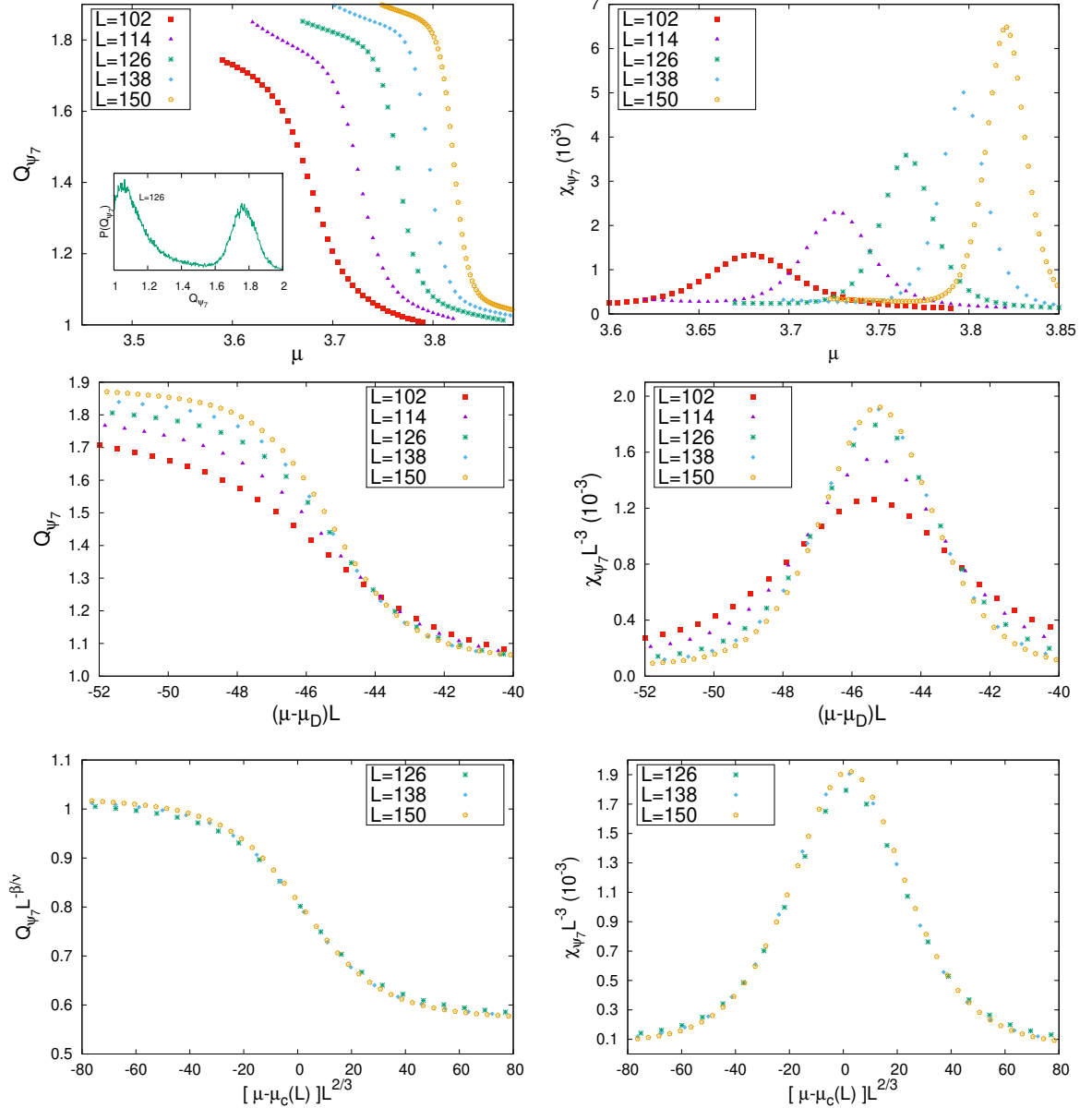


Figura 3.28: Resultados para o parâmetro de ordem Q_{ψ_7} e sua susceptibilidade. Foi observado que $\mu_c(L)$ escala com L^1 , mas a largura da susceptibilidade não segue esta relação. Separando as escalas ao centrar as curvas em zero e reescalando com os expoentes de melhor ajuste, foi encontrado que a largura da susceptibilidade escala com $L^{2/3}$ e seu valor máximo com L^3 . $\beta/\nu = 0.08$.

As simulações mostram dois picos no histograma do parâmetro de ordem, indicando uma transição de fase de primeira ordem. Como pode ser visto na Fig. 3.28, existem duas escalas separadas na análise de escala de tamanho finito. Primeiro, a localização do ponto de transição $\mu_c(L)$ escala linearmente com o tamanho do sistema (L), com a transição de fase no limite termodinâmico ocorrendo em $\mu_D = 4.125$. Já a largura das curvas da susceptibilidade não segue esta mesma relação. Por isso, para separar as duas escalas, as curvas do parâmetro de ordem e da susceptibilidade são centradas em zero e são reescaladas com os expoentes críticos encontrados. Ambas as curvas escalam com $L^{2/3}$ ao invés de L^2 , como seria esperado de uma transição de primeira ordem. Outro resultado não tradicional encontrado foi que o máximo da susceptibilidade escala com L^3 . Como esta transição não apresenta uma degenerescência que cresce exponencialmente com o tamanho do sistema, uma abordagem teórica capaz de esclarecer estas leis de escala seria de grande valia.

À medida que o potencial químico é aumentado, o sistema passa por uma segunda transição de fase (Fig. 3.29), resultando em apenas uma sub-rede da Fig. 3.25 sendo ocupada na configuração de máximo empacotamento.

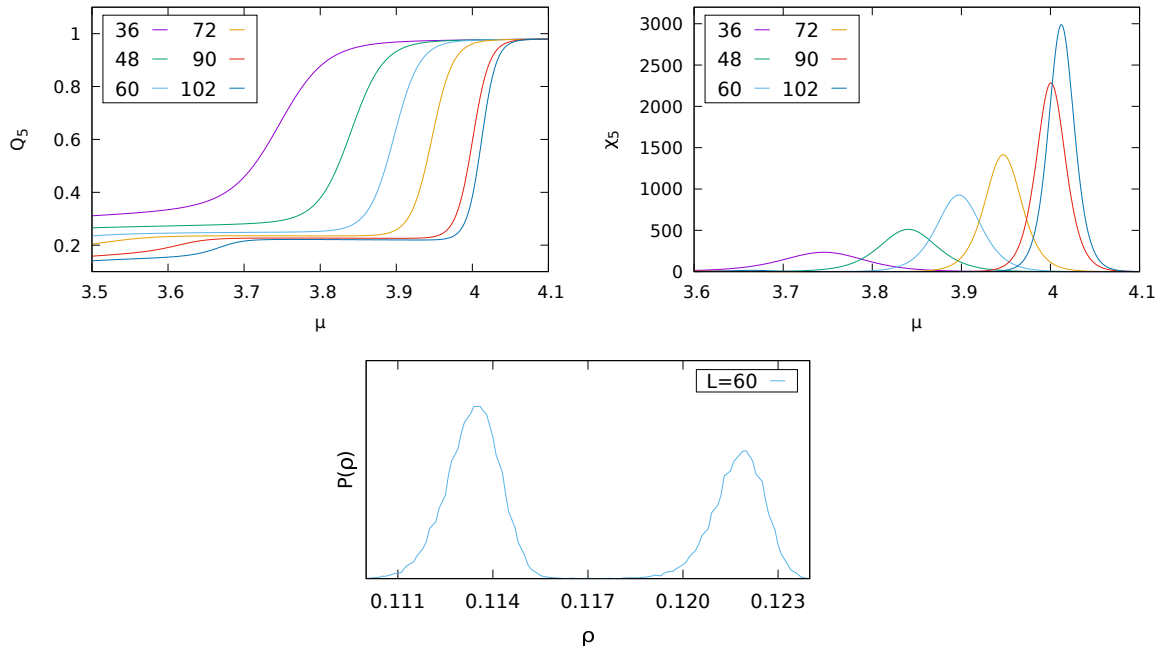


Figura 3.29: Linha superior: Parâmetro de ordem Q_5 (esq) e susceptibilidade (dir) como função do potencial químico para a segunda transição, em que o sistema ordena em uma fase de sub-redes. Linha inferior: O histograma normalizado da densidade para $L = 60$ em $\mu = 3.89$, na região próxima à segunda transição, apresenta dois picos, indicando uma transição descontínua. Entretanto, os resultados indicam leis de escala não usuais também para esta transição.

Surpreendentemente, mesmo com os histogramas para esta transição apresentando dois picos (Fig. 3.29, linha inferior), como esperado de uma transição descontínua, esta transição também apresenta leis de escala não tradicionais, como pode ser visto pela análise de escala de tamanho finito na Figura 3.30. O potencial químico crítico encontrado foi $\mu_{SL} = 4.2$ e os colapsos das curvas com os expoentes $\gamma/\nu = 2.13$, $\nu = 0.97$ e $\beta = 0$ estão apresentados na Figura 3.31.

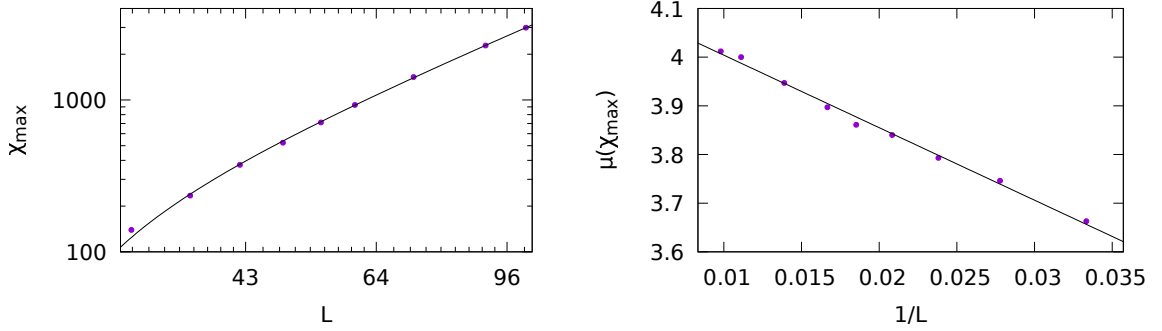


Figura 3.30: Análise de escala de tamanho finito para a segunda transição de fase no caso 5NN. Ao ajustar χ_{\max} à uma lei de potenciais, são encontrados $\gamma/\nu = 2.13$. No painel da esquerda, observa-se que $\mu(\chi_{\max})$ escala com L^1 , onde uma lei de escala com L^2 seria esperada, por se tratar de uma transição de primeira ordem.

É importante salientar que, para a transição de sub-rede, o algoritmo de cluster linear utilizado até então apresentou mudanças raras entre as fases ordenada e desordenada, acarretando em uma amostragem deficiente. Para esta e somente esta transição, o algoritmo de Wang-Landau com janelas adaptáveis [40] se mostrou mais eficiente e os resultados apresentados nas Figuras 3.26 e 3.29 foram obtidos utilizando esta amostragem multicanônica.

Em suma, na exclusão 5NN foram encontradas duas transições de fase à medida que o potencial químico é aumentado. Primeiro, partindo de uma fase fluida, em $\mu_D = 4.125$ o sistema se organiza em dois domínios para cada direção da rede, cada qual com tamanho L . Em seguida, uma transição para uma fase de sub-rede acontece em $\mu_{SL} = 4.2$ e a configuração de máximo empacotamento é alcançada. Como as razões para as leis de escala não tradicionais neste modelo não estão completamente claras, uma abordagem teórica, bem como a utilização de outros métodos de análise, como os descritos em [51], seriam de grande valia para o entendimento destes comportamentos.

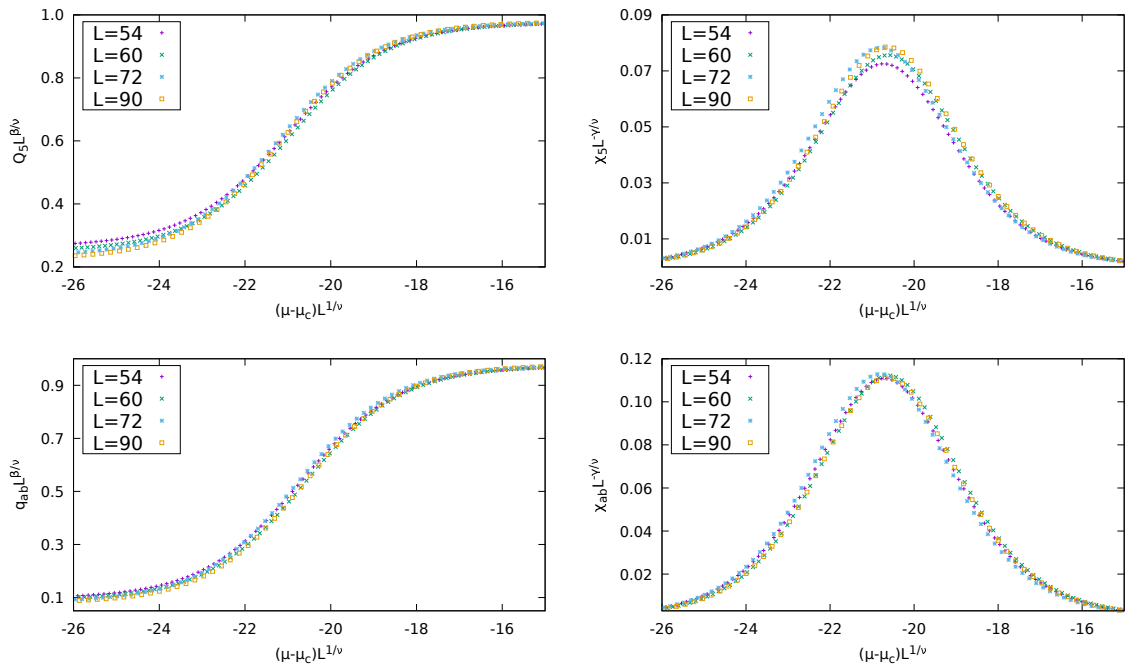


Figura 3.31: Colapso das curvas do parâmetro de ordem Q_5 (q_{AB}) e sua susceptibilidade χ_5 (χ_{ab}) na linha superior (inferior) com os expoentes críticos $\nu = 0.97$, $\gamma/\nu = 2.13$ e $\beta = 0$. O ponto de transição ocorre em $\mu_{SL} = 4.2$.

Capítulo 4

Conjectura

Motivado pela análise das fases de altas densidade para exclusões acima do 5NN, foi desenvolvida a seguinte conjectura baseada no grupo pontual de simetrias das redes *honeycomb* e triangular.

Inicialmente, prova-se que os únicos polígonos regulares possíveis de serem formados por vértices das redes *honeycomb* e triangular são triângulos e hexágonos. Seguindo a demonstração disponível em [52], nota-se que ambas as redes são invariantes frente à rotações de $\theta = 2\pi/3$ em torno de qualquer vértice da rede. Ao se construir, hipoteticamente, um polígono regular de n lados cujos vértices coincidem com vértices da rede, e se aplicar duas rotações consecutivas de $\theta = 2\pi/3$ em dois vértices adjacentes deste polígono, os vértices da figura resultante deverão, por conta da simetria de rotação, coincidir com vértices da rede. É fácil mostrar que, exceto para triângulos e hexágonos, um terceiro vértice do polígono rotacionado sempre se encontrará dentro do polígono original (ver linha superior da Fig. 4.1). Ao se aplicar este procedimento para todos os vértices do polígono inicial, os vértices resultantes formarão o mesmo polígono, porém com área reduzida (ilustração inferior esquerda da mesma Figura). Ou seja, para qualquer polígono hipotético formado pelos vértices de uma rede triangular ou *honeycomb* que não seja um hexágono ou um triângulo, sempre haverá uma versão reduzida deste, também formada por vértices da rede. Assim, a área do menor polígono possível tenderia à zero (ilustração inferior direita da Fig. 4.1), o que não é permitido pela própria definição do espaçamento característico da rede. Com isso, conclui-se que somente triângulos e hexágonos podem ser formados por vértices das redes triangular e *honeycomb*. A Figura 4.1 demonstra o procedimento completo para o pentágono.

Lembrando que a rede *honeycomb* é composta por duas sub-redes triangulares superpostas,

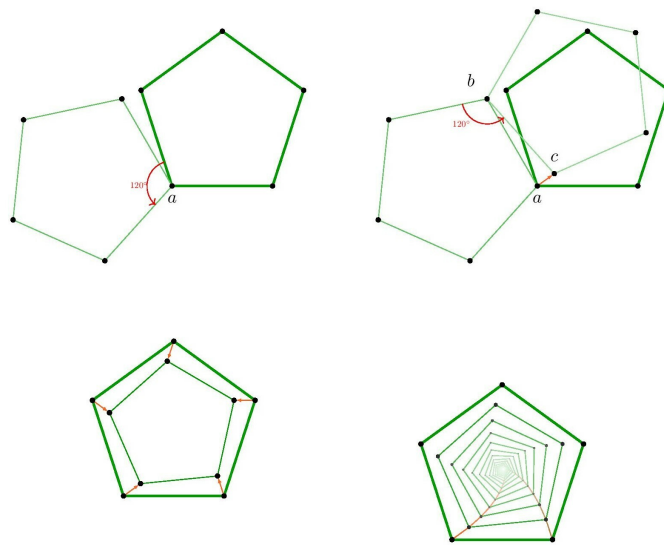


Figura 4.1: Rotação de $\theta = 2\pi/3$ em torno de dois vértices adjacentes (a) e (b) resultando em um terceiro vértice (c) dentro do pentágono original. Com isso, é possível gerar uma série infinita de rotações que resultará em um polígono de área zero. Ver texto para explicação detalhada. Fonte: [52].

serão considerados separadamente os casos onde os vizinhos de ordem k se encontram (I) na mesma sub-rede e (II) na sub-rede complementar à sub-rede da partícula central.

Caso I: Vizinhos na mesma sub-rede

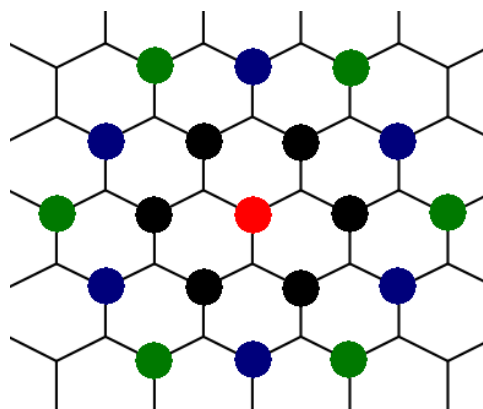


Figura 4.2: Exemplos de vizinhos (2, 5 e 6NN) na mesma sub-rede que a partícula central.

Considerando, inicialmente, uma partícula situada num sítio do tipo A , isto é, pertencente à sub-rede triangular A , e focando somente em vizinhos pertencentes a esta sub-rede A , prova-

se que hexágonos são os únicos polígonos regulares possíveis de serem formados por *todos* os vizinhos de ordem k desta partícula.

Para demonstrar isto, basta recorrer ao grupo pontual de simetrias da rede triangular e perceber que qualquer rotação de $\theta_n = 2\pi n/6$, com n inteiro, mantém a rede invariante. Portanto, para qualquer triângulo regular formado por vértices da rede, haverá um outro triângulo correspondendo a uma rotação de $\theta_3 = \pi$ em torno do vértice central, resultando em um conjunto de seis vértices equidistantes que formam um hexágono (ver painel da esquerda na Fig. 4.3). Assim, triângulos não podem ser formados por *todos* os vizinhos de ordem k na mesma sub-rede que a partícula central e, com isto, prova-se que os único polígonos regulares formados por *todos* os vizinhos de ordem k de uma partícula são hexágonos.

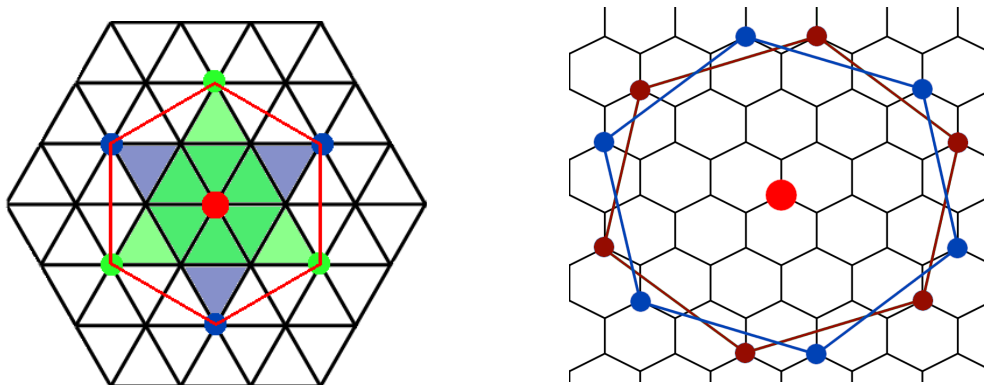


Figura 4.3: Esquerda: Qualquer triângulo regular formado pelos vértices de uma rede triangular pode ser rotacionado por $\theta_3 = \pi$, formando um hexágono regular composto por *todos* os vizinhos de ordem k da partícula central. Direita: Vizinhos de ordem $k = 10$ na rede *honeycomb*, correspondendo à fase de altas densidades da exclusão 9NN, podem ser decompostos em dois conjuntos disjuntos de seis vértices, cada qual formando um hexágono, de forma que existam duas ($m = 2$) direções competindo.

Caso I.a: Hexágonos

Como se espera que vizinhos de ordem k sejam ocupados em configurações de máxima densidade no caso de exclusão $(k-1)NN$, a célula primitiva do estado fundamental nos casos do tipo I será um hexágono e a fase de altas densidades deverá ser do tipo sub-rede, com degenerescência finita. Para ilustrar este resultado, pode-se recorrer aos snapshots da exclusão 5NN (Fig. 4.4) e observar que, de fato, as partículas se arranjam em estruturas hexagonais.

Como extensão deste argumento, devido às possíveis rotações da rede triangular, os únicos polígonos não regulares formados por *todos* os vizinhos de ordem k de um dado sítio possuem,

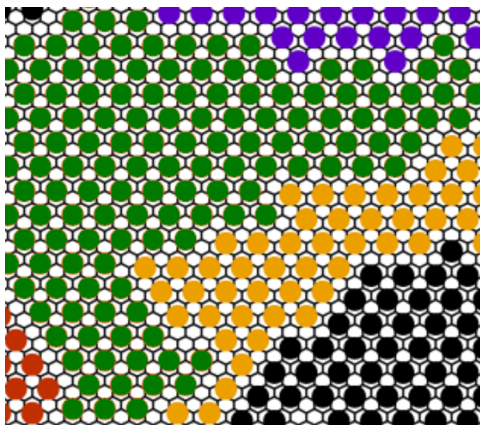


Figura 4.4: Em um dado domínio, representado pelas cores/sub-redes definidas na seção 3.5, a estrutura ordenada encontrada para a exclusão 5NN corresponde a um ordenamento hexagonal das partículas, como indicado pela conjectura.

necessariamente, $N_k^A = 6m$ vértices, com m sendo inteiro. Estes vizinhos podem ser separados em m conjuntos disjuntos de seis vértices, cada qual formando um hexágono regular e estando relacionado aos demais conjuntos por rotações múltiplas de $\theta < \theta_1 = \pi/3$ (painel direito da Fig. 4.3). Portanto, em densidades altas, existirão m orientações ordenadas separadas por fronteiras de domínios, dando indícios de uma fase hexática, onde o ordenamento orientacional é de longo alcance mas o ordenamento posicional é de curto alcance. Os modelos com exclusão 1, 4, 5, 11 e 14NN são exemplos deste caso com $m = 1$ enquanto que $m = 2$ para os modelos com exclusão 9 (Fig. 4.5), 16 e 21NN. Além das simulações apresentadas neste trabalho para os casos 1, 4 e 5NN, simulações rápidas foram feitas para os casos 9, 11 e 14NN que, em primeira análise, confirmam estes resultados.

Caso II: Vizinhos em sub-redes diferentes

O segundo caso acontece se uma partícula está em uma sub-rede A , por exemplo, e seus vizinhos de ordem k estão na outra sub-rede, B (Fig. 4.6). Um hexágono regular com vértices na sub-rede B e uma partícula do tipo A no centro não pode ser formado na rede *honeycomb* pois, como em um hexágono regular (i) a distância de qualquer vértice até o centro é igual à medida do seu lado e (ii) seus ângulos internos são $\theta = \theta_2 = 2\pi/3$, por simetria da rede, o centro de um hexágono regular formado em uma rede triangular é, necessariamente, um vértice desta rede.

Restam então duas possibilidades. Os vizinhos de ordem k na sub-rede B formam ou um

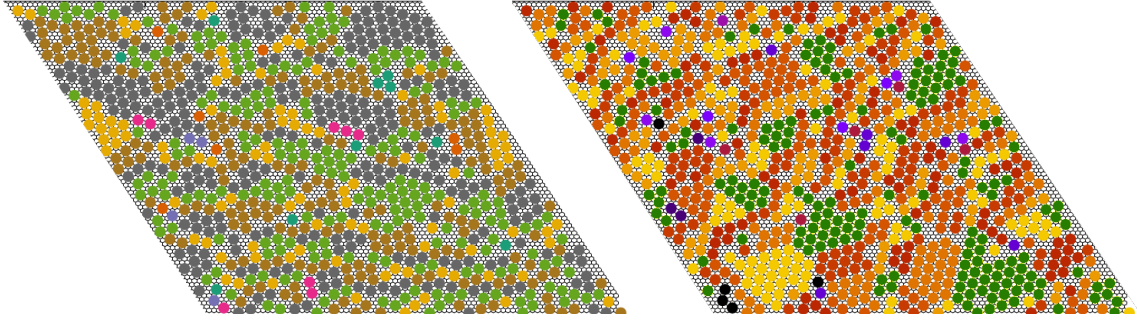


Figura 4.5: Duas colorações diferentes, uma para cada direção possível de formação de hexágonos, para uma única configuração ($\phi = 0.817$) da exclusão 9NN ($\rho_{max} = 1/14$) em $\mu = 4.5$ e com $L = 84$. Em cada uma das colorações é possível ver domínios ordenados que não são visíveis na outra coloração. Isto indica que existem duas orientações ($m = 2$) competindo para formar a fase de máxima densidade. O resultado está de acordo com a análise feita no texto e espera-se uma fase hexática com $m = 2$. Simulações preliminares indicam $\mu_c \sim 4.7$.

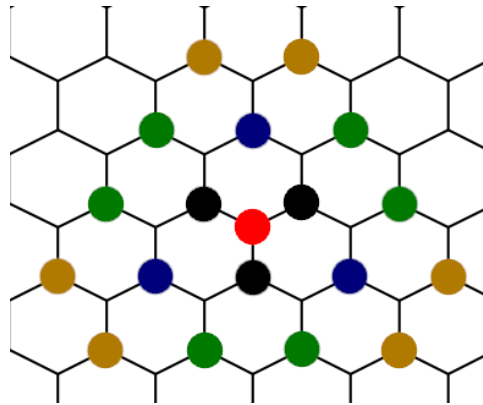


Figura 4.6: Exemplos de vizinhos (1, 3, 4 e 7NN) na sub-rede complementar à da partícula central.

triângulo equilátero centrado na partícula A ou não formam um polígono regular.

Caso II.a: Triângulos

É fácil ver que para os casos onde existem $N_k^B = 3$ vizinhos de ordem k , estes formam um triângulo equilátero com uma partícula A no centro (ver Fig. 4.10 onde os vértices coincidem com as linhas de reflexão apresentadas). Diferentemente do Caso I, como a rede *honeycomb* não é invariante frente à rotações de $\theta = \pi$, estes três vizinhos compõe *todos* os vértices de ordem k . No caso 2NN, neste trabalho, foi mostrado que, para uma configuração de máximo empacotamento na rede *honeycomb* onde a célula primitiva é um triângulo equilátero, existe liberdade translacional ao longo de uma das três direções principais da rede (Fig. 4.7).

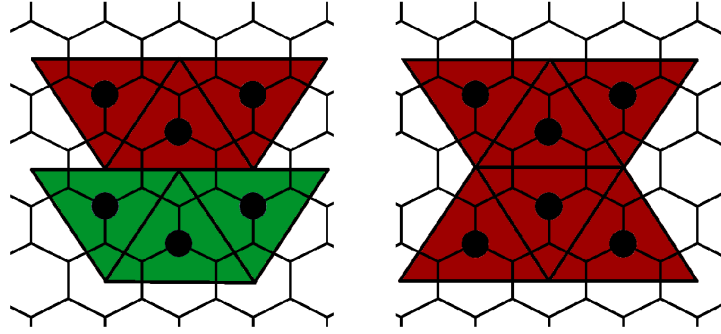


Figura 4.7: O caso 2NN tem célula primitiva em formato triangular e apresenta liberdade de deslizamento ao longo das direções da rede. Neste caso, é mostrada uma translação por uma célula unitária ao longo da direção horizontal.

Para afirmar que a célula primitiva do modelo (k-1)NN é, de fato, um triângulo equilátero, é preciso primeiro examinar a hipótese de que, no máximo empacotamento, vizinhos de ordem k são ocupados no modelo (k-1)NN. Para isto, é preciso mostrar que a célula primitiva triangular possui a menor área dentre todas as possíveis células primitivas do modelo.

Seja d_k^B a distância da partícula central na subrede A até os vizinho de ordem k na subrede B (Fig. 4.8).

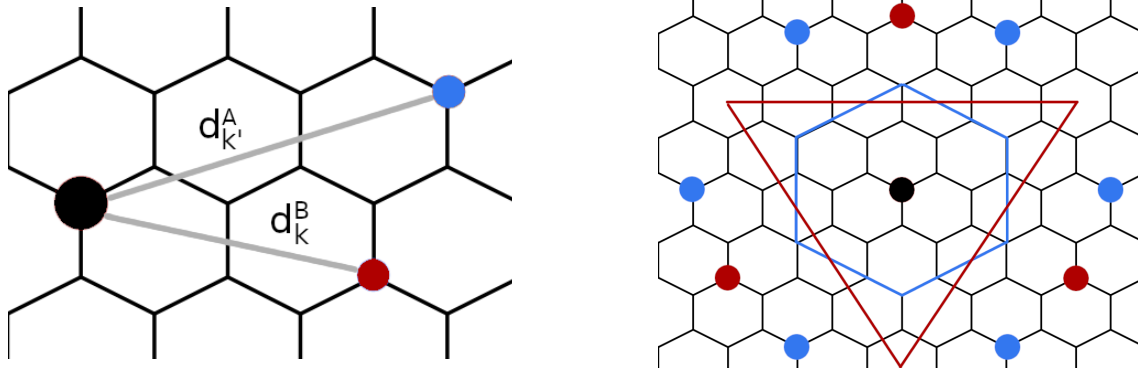


Figura 4.8: Exemplo das quantidades definidas d_k^B e $d_{k'}^A$ (esq) e ilustração das células de Wigner-Seitz (dir) para a exclusão 10NN caso os vizinhos de ordem $k = 11$ (vermelhos) ou $k = 12$ (azuis) sejam ocupados. Claramente a área do hexágono é menor que a do triângulo, de forma que o máximo empacotamento apresentará estrutura hexagonal.

A área do triângulo correspondendo à célula de Wigner-Seitz [34] deste sistema é dada por

$$A_k^\triangle = \frac{3\sqrt{3}}{4}(d_k^B)^2. \quad (4.1)$$

Já a área de uma célula de Wigner-Seitz correspondendo a um hexágono, como discutido no

Caso I.a, é dada por

$$A_{k'}^{\circ} = \frac{\sqrt{3}}{2}(d_{k'}^A)^2 \quad (4.2)$$

onde $d_{k'}^A$ é a distância ao vizinho mais próximo na mesma subrede A que a partícula central tal que $k' > k$. Para que os vizinhos formando um triângulo sejam preferencialmente ocupados no máximo empacotamento, a condição

$$A_k^{\Delta} < A_{k'}^{\circ} \quad (4.3)$$

deve ser satisfeita. Usando as expressões anteriores

$$\frac{3}{2}(d_k^B)^2 < (d_{k'}^A)^2. \quad (4.4)$$

Assim, caso a condição (4.4) não seja satisfeita, a célula primitiva hexagonal será preferida pois reduzirá a área efetiva de cada partícula. Neste caso os vizinhos de ordem $k' > k$ serão ocupados e não haverá fase colunar. Por outro lado, se a condição (4.4) for satisfeita, a fase de altas densidades da exclusão $(k-1)$ NN deve ser colunar, como ocorre no caso 2NN.

Esta condição pode ser testada numericamente e, para $k \leq 2000$, o único caso em que ela é satisfeita é a exclusão 2NN. Uma ilustração para o caso 10NN é apresentada no painel direito da Fig. 4.8, demonstrando como a área do hexágono formado quando vizinhos de ordem $k = 12$ são ocupados é menor que a área do triângulo quando vizinhos de ordem $k = 11$ são ocupados. Portanto, é razoável concluir que, exceto para a exclusão 2NN, não existe fase colunar no modelo k NN na rede *honeycomb*.

Para determinar se a fase de máximo empacotamento dos casos $(k-1)$ NN onde existem $N_k^B = 3$ vizinhos de ordem k na subrede B é cristalina ou irregular, é preciso então analisar os vizinhos de ordem $(k+1)$. Se estes formarem hexágonos regulares com vértices na sub-rede A (Caso I.a), a fase de máximo empacotamento será cristalina e haverá uma fase sólida intermediária para densidades mais baixas, onde fronteiras de domínios serão formadas por eventuais deslizamentos. Essa fase intermediária foi observada na exclusão 2NN e em simulações preliminares para a exclusão 10NN (Fig. 4.9). Por outro lado, se os vizinhos de ordem $(k+1)$ formarem polígonos irregulares, o problema recairá no último caso a ser considerado.

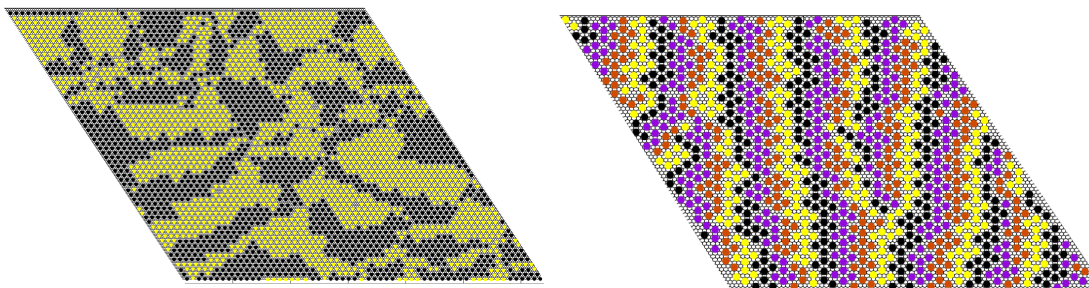


Figura 4.9: Fase intermediária para o caso 10NN (esq) onde domínios ordenados em estruturas hexagonais são formados [$\phi \simeq 0.943$]. Ao contrário da exclusão 2NN, onde existe liberdade de deslizamento por conta da forma triangular das partículas, a célula primária de menor área neste caso é um hexágono, correspondendo aos vizinhos $k = 12$ ocupados, ao invés de $k = 11$. Painel da direita mostra uma fase de altas densidades [$\phi \simeq 0.98$] para a exclusão 7NN com todas as quatro sub-redes definidas igualmente ocupadas. A célula primitiva de menor área é irregular, de forma que vizinhos de várias ordens diferentes são ocupados. Em ambos os casos, as cores representam sub-redes definidas de forma a capturar o ordenamento das partículas.

Caso II.b: Polígonos Irregulares

Finalmente, se os vizinhos não formam um triângulo equilátero, poder-se-ia tentar uma decomposição em conjuntos disjuntos que formam triângulos, como feito para hexágonos no Caso I.a, mas isto não é possível neste caso. Para ver isto, nota-se que a rede *honeycomb* é invariante frente à reflexões pelas três linhas indicadas na Figura 4.10. Como consequência, vizinhos refletidos por estas linhas estão equidistantes do vértice central e são, por definição, de mesma ordem k . Como a distância entre tais pares de vizinhos refletidos é, de forma geral, menor que o raio da área excluída pela partícula central, existe liberdade em ocupar qualquer um destes dois sítios, sendo que, se um é ocupado, o outro se torna bloqueado. Esta liberdade acontece para todos os pares refletidos, de forma que qualquer um dos vértices de um possível triângulo formado pode ser deslocado sem custo energético, descaracterizando a regularidade do estado fundamental, como mostra o painel direito da Fig. 4.10 para o caso 3NN.

Portanto, quando vizinhos de ordem k satisfazem estas condições, na exclusão $(k-1)$ NN é esperado um comportamento similar ao caso 3NN estudado neste trabalho, onde a estrutura da configuração de máximo empacotamento não é unicamente definida. Entretanto, este argumento não é suficiente para descartar a possibilidade de transições de fase em altas densidades, uma vez que é possível a tesselação do plano por polígonos irregulares, como exemplifica a Fig. 4.11. Assim é necessária uma investigação mais detalhada de cada caso para determinar as propriedades e possíveis transições de fase. Exemplos de sistemas que se encaixam nesta categoria são

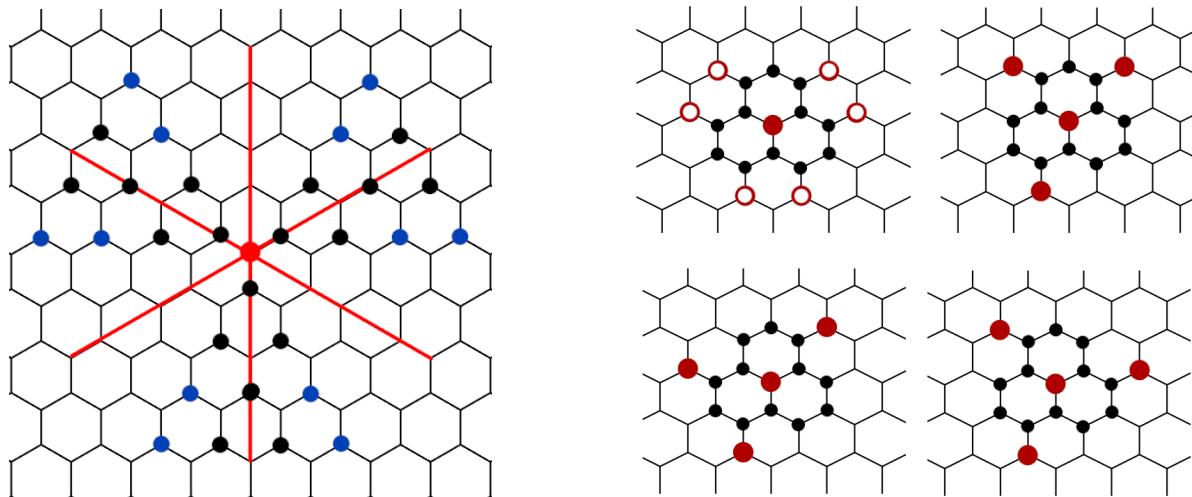


Figura 4.10: Linhas frente as quais a rede *honeycomb* é invariante à reflexões. Os pontos pretos e azuis mostram os sítios refletidos por estas linhas. Nos casos onde o sítio se encontra sobre a linha vermelha, é possível formar um triângulo equilátero sem liberdade de deslocamento de seus vértices. Para os outros casos, cada vértice do triângulo formado possui, de forma independente, liberdade de ocupação entre os pares de sítios refletidos, descaracterizando a regularidade do estado fundamental. O painel esquerdo exemplifica isto para a exclusão 3NN, indicando algumas das possibilidades de ocupação dos vizinhos de ordem $k = 4$.

as exclusões 3, 6, 8, 12, 13 e 15NN.

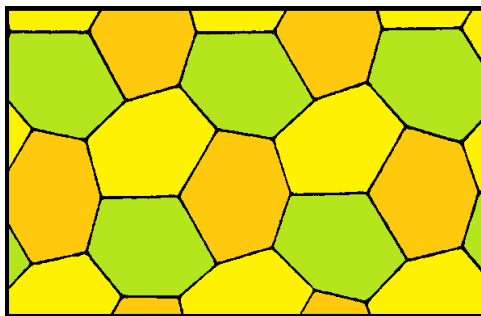


Figura 4.11: Exemplo de tesselação do plano por hexágonos irregulares. Como as exclusões que se encaixam no Caso II.b apresentam células primitivas irregulares, a caracterização das configurações de máximo empacotamento requer uma análise mais particularizada para cada caso. Fonte: [53].

A conjectura está sumarizada na Tabela 4.1.

Caso	Partícula	Vizinhos (k+1)	Célula Primitiva do E.F.	Fase de Altas Densidades
I.a	A	A	m -Hexagonal	m -Hexática
II.a	A	B	m -Hexagonal ou Irregular	m -Hexática ou ?
II.b	A	B	Irregular	?

Tabela 4.1: Sumário das conclusões obtidas para o estado fundamental (E.F.) e para a fase de altas densidades em gases de rede com exclusão de vizinhos na rede *honeycomb* por meio da análise das simetrias da rede e da região de exclusão.

É importante notar que, embora uma conjectura com a mesma finalidade tenha sido desenvolvida para a rede quadrada [54], o método utilizado para tal foi a construção por força bruta da célula primitiva da configuração de máximo empacotamento. Neste trabalho, esta célula primitiva foi obtida por argumentos de simetria e, para o Caso II.a, por comparação numérica.

Vale ainda mencionar que os resultados obtidos para o Caso I.a são referentes à uma subrede triangular da rede *honeycomb* e portanto, são válidos também para o modelo kNN na rede triangular. Recentemente [55], foi investigada a possibilidade de uma fase hexática com $m = 2$ na rede triangular para a exclusão 3NN, que corresponderia à análise feita aqui para o caso 9NN. Como esperado, o mesmo resultado foi obtido. Portanto, esta conjectura possibilita a investigação de fases hexáticas com $m \geq 2$ também na rede triangular.

Capítulo 5

Sumário e Conclusões

Neste trabalho foram estudadas sistematicamente as transições de fase para gases de rede com exclusão de vizinhos na rede *honeycomb*. Foram realizadas simulações Monte Carlo com exclusão até quintos vizinhos e foi proposta uma conjectura para regiões de exclusão maiores. Foi observada uma forte influência das simetrias da rede *honeycomb* e suas regiões de exclusão na determinação das fases de alta densidade, dando origem a diversos fenômenos interessantes provindos da assimetria nos dois tipos de sítio presentes nesta rede. Leis de escala não tradicionais, fases colunares e a presença de domínios altamente estáveis são exemplos dos aspectos interessantes encontrados durante as análises aqui realizadas.

Devido à grande diferença de energia livre entre as fases observadas, foram implementadas diversas técnicas de simulação com o intuito de obter uma amostragem eficiente do espaço de fase. Entre estas técnicas está um algoritmo de cluster [17] com movimentos de *sliding* [18] e o algoritmo multicanônico de Wang-Landau com janelas adaptáveis [40]. Mesmo utilizando estas técnicas, com os recursos computacionais disponíveis, apenas foi possível realizar simulações em sistemas relativamente pequenos nos casos 2NN ($L=108$) e 5NN ($L=102$). É importante notar que estes tamanhos devem ser comparados com $L_Q = \sqrt{2}L_{HC} \simeq 152$ e $L_Q \simeq 144$ na rede quadrada, uma vez que a rede *honeycomb* possui $N = 2L^2$ sítios. Em outros casos, foram realizadas simulações em sistemas de tamanho até $L = 600$.

Os resultados mostram que, para o caso com exclusão de primeiros vizinhos (1NN), o sistema passa por uma transição de fase de segunda ordem em $\mu_c = 2.064$, com expoentes críticos indistinguíveis da classe de universalidade do modelo de Ising bidimensional. Foi apresentada a análise de escala de tamanho finito por meio do colapso das curvas do parâmetro de ordem e da susceptibilidade. Estes resultados confirmaram as previsões de Runnels [11] e Debierre [47],

obtidas por métodos de matriz de transferência.

Sistemas com exclusão até segundos vizinhos (2NN) passam por uma fusão em dois passos, partindo de uma fase colunar na configuração de máximo empacotamento, passando por uma fase intermediária com múltiplos domínios ordenados e, finalmente, por uma fase fluida em baixas densidades. Mesmo com a ausência de ponto de inflexão nas curvas da densidade na transição da fase fluida para a fase de domínios, o crescimento destes é caracterizado por meio de um parâmetro de ordem local onde a ocupação de vizinhos de ordem seis de uma partícula é levada em consideração. É possível ver que estes vizinhos são preferencialmente ocupados na fase de domínios, enquanto que praticamente nenhum é ocupado na fase fluida ($\mu \lesssim 3.6$). Também foi observado que a densidade alcançada na fase de domínios cresce fortemente com o aumento do sistema, resultando em configurações altamente estáveis, de dinâmica muito lenta, e reduzindo drasticamente a eficiência da amostragem.

Na segunda transição, passando da fase de domínios para uma fase colunar, as simulações mostraram sinais claros de uma transição de primeira ordem em $\mu_c = 6.66$, incluindo a presença de dois picos nos histogramas do parâmetro de ordem que aumentam sua separação à medida que o tamanho do sistema é aumentado. Foi mostrado que a degenerescência do estado fundamental destes sistemas cresce exponencialmente com o tamanho L e, como discutido na Seção 2.6, tais casos apresentam leis de escala não tradicionais, onde as quantidades de interesse escalam com L^{d-1} ao invés de L^d [45]. Por meio da análise de escala de tamanho finito foram encontradas estas relações não tradicionais e os colapsos das curvas do parâmetro de ordem e da susceptibilidade foram apresentados.

Para a exclusão até terceiros vizinhos (3NN) não foram encontradas transições de fase ou quebras de simetria para altas densidades ($\phi \simeq 0.98$). É possível observar ordenamento de curto alcance, mas nenhum ordenamento global é alcançado ao longo das simulações. Buscando melhor investigar essa ausência de transição de fase, foram realizadas simulações canônicas e grande canônicas ($\mu = 8.0$) começando em uma fase ordenada, observando que o sistema relaxa, em ambos os casos, para configurações onde todas as sub-redes são igualmente ocupadas. Ainda, utilizou-se um argumento de instabilidade frente à remoção de uma partícula para suportar estas conclusões.

Este sistema foi mapeado no problema de trímeros triangulares na rede triangular, que possui solução analítica aproximada em configurações de máximo empacotamento quando duas restrições na ocupação das sub-redes são impostas [12]. Este modelo passa por uma transição

de fase relacionada com a quebra de simetria entre trimeros apontando para cima e para baixo. Seguindo o mapeamento, esta transição estaria relacionada com a quebra de simetria entre as ocupações de sítios do tipo A e B . Entretanto, para que a quebra de simetria aconteça no sistema de trimeros, um potencial químico é atribuído às fronteiras de domínios, que corresponderia a atribuir potenciais químicos diferentes às partículas do tipo A/B , que não corresponde ao caso aqui estudado. Quando ambos os potenciais químicos são iguais, o modelo de trimeros na rede triangular prediz igual ocupação das sub-redes, o que está de acordo com os resultados obtidos neste trabalho.

A exclusão 4NN passa por uma transição de fase contínua em $\mu_c = 2.6108$. Foram realizadas simulações em sistemas de tamanho até $L = 420$ e foram apresentadas evidências numéricas com o intuito de caracterizar esta transição de fase. Uma quebra de simetria na ocupação dos sítios A/B em um potencial químico ligeiramente mais baixo ($\mu_c = 2.607$) foi também observada, mas a precisão numérica não permite caracterizar ambas transições como pontos críticos diferentes. Além disso, os resultados não mostram diferenças visuais significativas no ordenamento das partículas entre a fase fluida e uma possível fase intermediária. Baseando-se nisto, as transições foram consideradas como sendo o mesmo ponto crítico.

Utilizando análise de escala de tamanho finito foram apresentados os colapsos das curvas do parâmetro de ordem e da susceptibilidade após reescaladas com o conjunto de expoentes críticos encontrados, estando estes muito próximos dos expoentes correspondentes à classe de universalidade do modelo de Potts de três estados. Este resultado corrobora a observação de que os dois picos presentes nos histogramas do parâmetro de ordem se aproximam com o aumento do tamanho do sistema, indicando uma transição contínua.

Ao se excluir vizinhos de até quinta ordem (5NN), uma forte transição de fase é encontrada em $\mu_{SL} = 4.2$. Foi usado a amostragem multicanônica do algoritmo de Wang-Landau com janelas adaptáveis, pois esta se mostrou mais eficiente que o algoritmo de cluster utilizado nos casos anteriores. Nesta transição, o sistema passa de uma fase de sub-rede no máximo empacotamento para uma fase onde múltiplos domínios ordenados são encontrados. Semelhante ao caso 2NN, foram encontradas leis de escala não tradicionais, onde as quantidades observadas escalam com L^1 e não com L^2 , como seria esperado de uma transição de primeira ordem.

Ao diminuir ainda mais o potencial químico e, conseqüentemente, a densidade, o sistema passa por uma segunda transição de fase, partindo da fase de múltiplos domínios e alcançando a fase fluida. Foi proposto um parâmetro de ordem onde a ocupação de vizinhos de ordem sete é

considerada de forma a estimar o tamanho linear das fronteiras entre domínios. Esta transição também apresenta leis de escala não tradicionais, onde a altura da susceptibilidade escala com L^3 e sua largura com $L^{2/3}$, enquanto que a posição do ponto de transição escala com L^1 .

Como as razões por trás destes comportamentos de escala não estão completamente claras, uma abordagem teórica envolvendo estes modelos seria de grande valia.

Os resultados obtidos neste trabalho estão sumarizados na tabela 5.1.

Exclusão	μ_c	γ	β	ν	Classe de Universalidade
1NN	2.064	7/4	1/8	1	Ising 2D
2NN	6.66	2.367	0.0107	0.97	1ª ordem N.T.
3NN	-	-	-	-	-
4NN	2.6108	1.28	0.1	0.83	\sim Potts $q = 3$.
5NN (a)	4.125	3.0	0.08	1 (2/3)	1ª ordem N.T.
5NN (b)	4.2	2.06	0.0	0.97	1ª ordem N.T.

Tabela 5.1: Sumário dos resultados obtidos, onde N.T. significa leis de escala não tradicionais. Para o expoente ν no caso 5NN (a), a posição da transição escala com L^1 enquanto que a largura da susceptibilidade escala com $L^{2/3}$. Para todos os outros casos, o expoente ν é o mesmo para estas duas quantidades.

Para exclusões acima do 5NN foi apresentada uma conjectura baseada no grupo pontual de simetrias da rede *honeycomb*, determinando as possíveis transições de fase à medida que a densidade é reduzida da configuração de máximo empacotamento. Esta conjectura permite encontrar os casos onde são encontradas fases colunares, hexáticas (ordenamento orientacional de longo alcance e posicional de curto alcance) e de sub-rede (ambos ordenamentos de longo alcance).

Como comentário final, destaca-se a variedade de fenômenos encontrados nos sistemas estudados neste trabalho. Mesmo considerando uma interação simples como a interação de caroço-duro, as diferentes simetrias e assimetrias da rede *honeycomb* dão origem a fases estáveis com ordenamento local mas não global, sendo que tal fenômeno não é encontrado quando a mesma interação é considerada em redes como a quadrada ou triangular. A presença deste tipo de fase, onde a dinâmica do sistema se torna muito mais lenta, gera uma nova classe de observações, como leis de escala não tradicionais e uma forte dependência da região crítica com o tamanho do sistema, bem como estimula o desenvolvimento de novas técnicas e algoritmos computacionais capazes de amostrar eficientemente as regiões de interesse.

Apêndice A

Algoritmos Utilizados

Embora o algoritmo de Metropolis, descrito na Seção 2.2, seja extensivamente utilizado em simulações Monte Carlo até hoje, seja por sua simplicidade, ampla cobertura ou por razões históricas, nem sempre ele se mostra eficiente na amostragem do espaço de fase. Em casos onde existe uma grande diferença em energia livre entre as fases de interesse, é necessário gerar uma cadeia de Markov composta por diversas configurações de baixa probabilidade para que o sistema mude de uma fase para outra. Por isso, ao longo dos anos, foram desenvolvidos algoritmos mais eficientes, muitas vezes para casos específicos, onde a amostragem do espaço de fase pode ser feita eficientemente.

Os algoritmos utilizados neste trabalho estão descritos detalhadamente a seguir.

A.1 Algoritmo de Wang-Landau com Janelas Adaptáveis

Sabe-se, da mecânica estatística, que todas as informações termodinâmicas de um sistema estão contidas em sua função de partição e que esta depende diretamente da densidade de estados do problema em estudo. O principal objetivo do algoritmo de Wang-Landau [39] é a obtenção desta densidade de estados por meio de uma caminhada aleatória **não-markoviana** por estes estados.

Considerando que, para um gás de rede no *ensemble* grande-canônico, o estado do sistema é descrito pelo número de partículas N , associa-se, para cada N , uma densidade de estados $\gamma(N)$ que será estimada pelo algoritmo. Pode-se então realizar uma caminhada aleatória neste espaço

$\Gamma = [N_{\min} : N_{\max}]$ com probabilidade

$$P(N) = 1/\gamma(N) = e^{-S(N)}. \quad (\text{A.1})$$

Assim, partindo de uma configuração N , propõe-se uma nova configuração N' , com entropia $S' = S(N')$, e aceita-se esta configuração de acordo com

$$A(N \rightarrow N') = \min \left(1, e^{S-S'} \frac{p(N' \rightarrow N)}{g(N \rightarrow N')} \right), \quad (\text{A.2})$$

onde $p(N \rightarrow N')$ é a probabilidade de a configuração N' ser proposta partindo de uma configuração N . Como no caso do gás de rede as alterações permitidas são inserção e remoção de partículas e estas são feitas com a mesma probabilidade, tem-se $p(N \rightarrow N') = p(N' \rightarrow N)$ e, portanto

$$A(N \rightarrow N') = \min \left(1, e^{S-S'} \right). \quad (\text{A.3})$$

De forma a estimar a densidade de estados, após cada movimento ($N \rightarrow N'$) incrementa-se o histograma de visitas do estado N' , $H(N')$, e atualiza-se a entropia associada ao estado de forma

$$S(N') \leftarrow S(N') + f, \quad (\text{A.4})$$

onde f é um parâmetro iniciado em $f = 1$ e é gradualmente reduzido ao longo da simulação, seguindo $f \leftarrow f/2$, toda vez que o histograma $H(N)$ for considerado plano. Isto acontece sempre que

$$H(N) \geq \alpha \bar{H}, \quad \forall N \in \Gamma \quad (\text{A.5})$$

onde \bar{H} é o valor médio do histograma e, usualmente, $\alpha = 0.8$. A iteração é terminada quando $f \leq f_{\min} = 10^{-6}$.

Pode-se, em princípio, dividir o espaço Γ em n intervalos (janelas) distintos e realizar a amostragem de Wang-Landau em cada um de maneira independente, conectando a estimativa para a densidade de estados entre os intervalos a cada nova iteração. Entretanto, esta abordagem de janelas fixas causa erros que se somam a cada iteração nas regiões correspondendo às bordas dos intervalos, de forma que os resultados obtidos são alterados de maneira significativa. Para resolver este problema foi desenvolvida a abordagem de janelas adaptáveis [40].

Para tanto, a amostragem de Wang-Landau é inicialmente realizada em todo o intervalo $\Gamma = [N_{\min} : N_{\max}]$. Após um número típico de alterações no sistema ($\sim 10^4$ MCS), o histograma

$H(N)$ é conferido ser plano apenas no intervalo reduzido $\Gamma_1 = [N_{\min} : N_{\min} + W]$, onde W é um parâmetro escolhido durante a inicialização do programa. Caso o critério seja satisfeito, confere-se os valores de N subsequentes ao intervalo até que o critério não seja mais satisfeito e o último valor de N onde o histograma é plano, N_1 , é obtido.

Em seguida, a amostragem é realizada novamente, agora no intervalo $\Gamma' = [N_1 - \Delta : N_{\max}]$ e o critério do histograma é avaliado no intervalo $\Gamma_2 = [N_1 - \Delta : N_1 - \Delta + W]$. Este procedimento é realizado até que todo o espaço Γ seja analisado. Por fim, conecta-se a estimativa para a densidade de estados requerendo a continuidade desta. Uma demonstração esquemática das janelas utilizadas no algoritmo pode ser vista na Figura A.1. Por fim, altera-se o valor de f como no algoritmo original e repete-se o procedimento até que $f < f_{\min}$.

Como as janelas são determinadas durante a simulação, esta abordagem não sofre com o acúmulo de erros em cada iteração, sendo que, exceto para W muito pequenos, os erros provenientes da presença das janelas em uma iteração serão corrigidos na próxima.

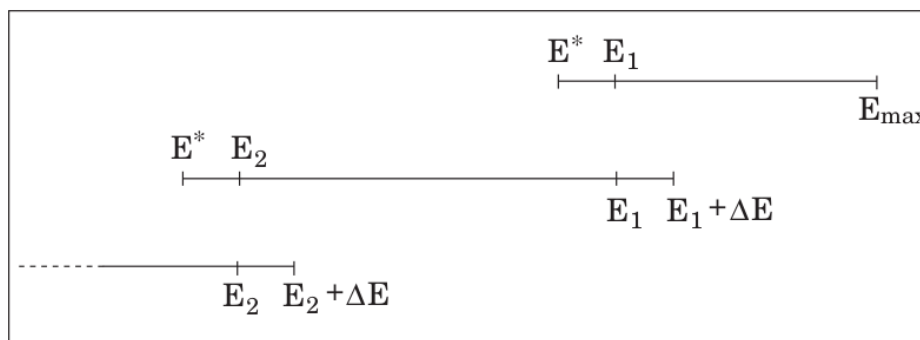


Figura A.1: Esquema demonstrando as janelas utilizadas durante uma iteração do algoritmo de Wang-Landau com janelas adaptáveis em um problema onde o espaço Γ é descrito por níveis de energia E . Fonte: [40].

A.2 Algoritmo de Evaporação-Deposição em Cluster Linear

Desenvolvido exclusivamente para sistemas com interação do tipo *hardcore*, este algoritmo [20] é extremamente eficiente quando comparado ao algoritmo de Metropolis. A versão implementada neste trabalho é semelhante à utilizada no estudo de gases de rede com exclusão de vizinhos na rede quadrada [17].

A construção do algoritmo é baseada na possibilidade de decomposição da função de partição grande canônica de um sistema com interações tipo caroço-duro em um produto de múltiplas funções de partição correspondendo ao problema unidimensional do mesmo. A construção das probabilidades do problema unidimensional se dá da seguinte forma.

Considera-se um q -mero, e.g. trímero ($q = 3$), tipo caroço-duro em uma rede unidimensional de tamanho l com condições de contorno abertas, onde uma atividade $z = e^\mu$ é atribuída para cada trímero. A função de partição deste problema pode ser construída por simples inspeção das possíveis configurações para os trimeros nesta rede. Na demonstração a seguir, escolhe-se o sítio mais a esquerda do q -mero (pintados em vermelho nas Figuras) como referência para a obtenção das funções de partição e probabilidades de ocupação.

Para $l \leq 3$ existem l possibilidades de ocupar a rede com um trímero. Incluindo a possibilidade de nenhuma partícula na rede, tem-se

$$\Omega_l = z^0 + lz^1 = 1 + lz, \quad l \leq 3.$$

No caso de $l = 4$, existe uma possibilidade de ocupação da rede por dois trimeros (painel esquerdo da Fig. A.2), resultando na função de partição

$$\Omega_4 = z^0 + 4z^1 + z^2 = 1 + 4z + z^2.$$

A probabilidade de que o sítio mais à esquerda da rede seja ocupado é dada por

$$P(l = 4) = \frac{z^1 + z^2}{\Omega_4} = \frac{z(1 + z)}{\Omega_4} = z \frac{\Omega_1}{\Omega_4},$$

onde o fator $z^1 + z^2$ vem das configurações utilizadas para a construção de Ω_4 em que o sítio mais à esquerda está ocupado.

Estendendo para o caso $l = 5$ (Fig. A.2, direita), tem-se

$$\Omega_5 = z^0 + 5z^1 + 3z^2,$$

resultando na probabilidade

$$P(l = 5) = \frac{z^1 + 2z^2}{\Omega_5} = \frac{z(1 + 2z)}{\Omega_5} = z \frac{\Omega_2}{\Omega_5}.$$

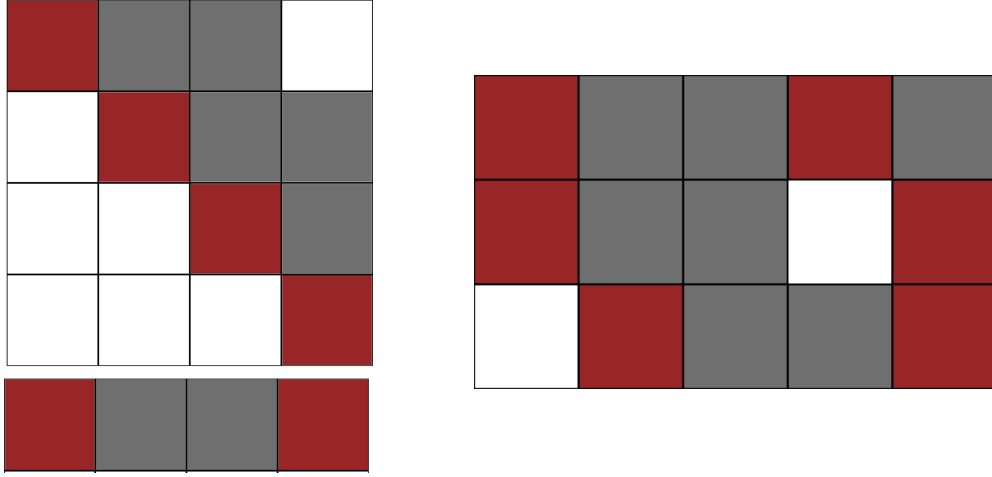


Figura A.2: Com condições de contorno abertas. Esquerda: para $l = 4$, existem quatro formas de se colocar um trímero e uma forma de se colocar dois trímeros na rede. Direita: para $l = 5$, existem três possibilidades com dois trímeros.

De forma geral, as funções de partição obedecem a seguinte relação de recorrência

$$\Omega_l = \begin{cases} 1 + lz, & l \leq q, \\ z\Omega_{l-q} + \Omega_{l-1}, & l > q, \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

e a probabilidade, por conseguinte,

$$P(l) = \begin{cases} \frac{z}{\Omega_l}, & l \leq q, \\ z \frac{\Omega_{l-q}}{\Omega_l}, & l > q. \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

Caso haja condições de contorno periódicas, o que acontece quando $l = L$, a região de exclusão dos últimos $q - 1$ sítios interage com a ocupação dos primeiros sítios da rede. Realizando uma construção semelhante à apresentada para condições de contorno abertas, chega-se na função de partição

$$\Omega_L = qz\Omega_{L-2q+1} + \Omega_{L-q} \quad (\text{A.8})$$

e na probabilidade

$$P(L) = z \frac{\Omega_{L-2q+1}}{\Omega_L}. \quad (\text{A.9})$$

Assim, para aplicar este procedimento ao problema bidimensional, é necessário escolher uma linha para compor o problema 1D. Escolhida a linha, todas as partículas nesta são removidas, de

forma que a linha fique composta por segmentos de sítios livres separados por sítios bloqueados devido a partículas em linhas adjacentes. A escolha da linha deve ser feita de forma que as ocupações dos segmentos de sítios livres sejam independentes. A Ref. [17] mostra esta construção para o caso k NN da rede quadrada. Por fim, cada segmento de tamanho l é repovoado segundo as probabilidades obtidas nas Equações A.7 e A.9.

Como as probabilidades obtidas foram calculadas considerando o primeiro sítio do q -mero na construção das funções de partição, é necessário fazer a correta interpretação de q para o caso de exclusão de próximos vizinhos. Sendo a partícula representada pelo sítio central da região de exclusão, no problema unidimensional haverá $2d+1$ sítios bloqueados ao longo da linha, sendo d para cada lado. Assim, a correta interpretação acontece quando $q = d + 1$. A Figura A.3 ilustra esta interpretação. Os casos estudados neste trabalho excluem apenas um sítio na direção das linhas escolhidas, de forma que $d = 1$. Para exclusões além do 5NN d passa a assumir outros valores.

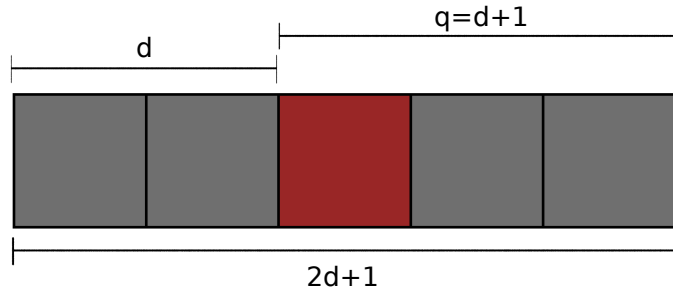


Figura A.3: Interpretação correta do parâmetro q para o caso de exclusão de próximos vizinhos. Como a área excluída é simétrica em relação à partícula central, é preciso interpretar o q -mero, segundo a construção das probabilidades, como $q = d + 1$.

Com isso, as Equações A.7 e A.9 ficam:

$$P(l) = \begin{cases} \frac{z}{\Omega_l}, & l \leq d + 1, \\ z \frac{\Omega_{l-d-1}}{\Omega_l}, & d + 1 < l < L, \\ z \frac{\Omega_{L-2d-1}}{\Omega_L}, & l = L, \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

com as funções de partição dadas por

$$\Omega(l) = \begin{cases} 1 + zl, & l \leq d + 1, \\ z\Omega_{l-d-1} + \Omega_{l-1}, & d + 1 < l < L, \\ (d + 1)z\Omega_{l-2d-1} + \Omega_{l-d-1}, & l = L. \end{cases} \quad (\text{A.11})$$

Uma vez feita a tentativa de inserção de uma partícula no sítio mais à esquerda da rede unidimensional, caso esta tenha sido bem sucedida, reduz-se l de forma que $l \leftarrow (l - d - 1)$ e repete-se o procedimento para o novo sítio mais à esquerda. Caso a tentativa inicial tenha falhado, move-se um sítio para a direita e realiza-se nova tentativa com $l \leftarrow (l - 1)$.

Para realizar estas operações de forma eficiente, todas as probabilidades são calculadas durante a inicialização do programa e guardadas na memória de acesso rápido. Além disso, a implementação da rede pode ser feita utilizando o conceito de lista circular duplamente encadeada, onde uma estrutura de dados é formada e cada sítio da rede possui três pares de ponteiros representando as seis direções da rede. Listas de vizinhos e os movimentos de deslizamento utilizados no caso 2NN também foram construídos utilizando este conceito. Como operações com ponteiros são realizadas de forma muito mais eficiente pelo programa, esta implementação reduz significativamente o tempo computacional.

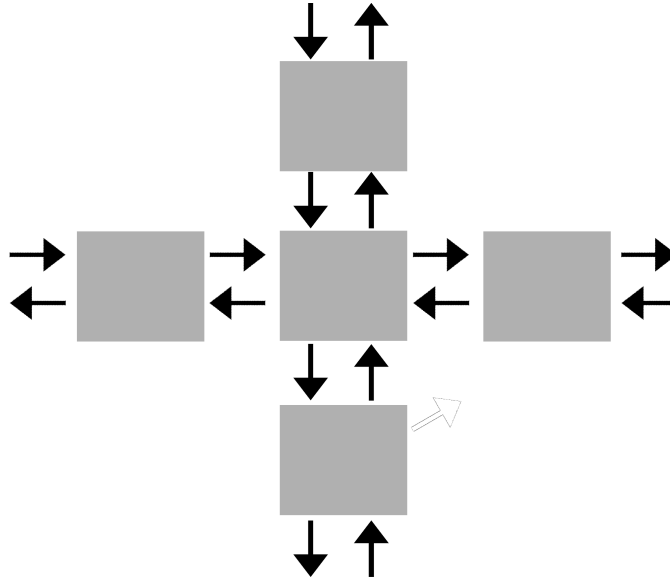


Figura A.4: Exemplo de estrutura de dados estilo lista circular duplamente encadeada formando uma rede quadrada. As setas representam os ponteiros sendo que cada sítio, neste caso, possui dois pares de ponteiros, correspondendo às duas direções da rede.

Outra vantagem importante deste algoritmo vem da fácil implementação em paralelo. Como as operações necessárias envolvem apenas uma linha da rede e algumas linhas adjacentes,

múltiplas linhas podem ser atualizadas simultaneamente, desde que na mesma direção da rede. Isto garante que as linhas não se cruzem, quebrando a condição de repovoamento independente. Para evitar o chamado *data racing*, uma distância mínima entre linhas atualizadas simultaneamente deve ser respeitada, sendo que esta distância varia de caso para caso. A versão em paralelo implementada neste trabalho utiliza a interface OpenMP [56] juntamente com o gerador de números pseudo-aleatórios PCG [57].

Referências Bibliográficas

- [1] LEBOWITZ, J. L. Boltzmann's entropy and time's arrow. *Physics Today*, American Institute of Physics, v. 46, p. 32–32, 1993.
- [2] CUESTA, J. A. La entropía como creadora de orden. Real Sociedad Española de Física, 2006.
- [3] KARDAR, M. *Statistical physics of fields*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [4] CALAN, C. d.; NOGUEIRA, F. S. Scaling critical behavior of superconductors at zero magnetic field. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 60, p. 4255–4262, 1999. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.4255>>.
- [5] FRENKEL, D. Entropy-driven phase transitions. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 263, n. 1, p. 26 – 38, 1999. ISSN 0378-4371. Proceedings of the 20th IUPAP International Conference on Statistical Physics. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437198005019>>.
- [6] RUNNELS, L. K. *Phase Transitions and Critical Phenomena Vol. 2*. London: Academic Press, 1972.
- [7] FERNANDES, H. C. M.; ARENZON, J. J.; LEVIN, Y. Monte Carlo simulations of two-dimensional hard core lattice gases. *The Journal of Chemical Physics*, v. 126, n. 11, p. 114508, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2539141>>.
- [8] ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Phase transition for a hard sphere system. *The Journal of Chemical Physics*, v. 27, n. 5, p. 1208–1209, 1957. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1743957>>.

- [9] DICKMAN, R.; ATTARD, P.; SIMONIAN, V. Entropic forces in binary hard sphere mixtures: Theory and simulation. *The Journal of Chemical Physics*, v. 107, n. 1, p. 205–213, 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.474367>>.
- [10] BURLEY, D. M. A lattice model of a classical hard sphere gas. *Proceedings of the Physical Society*, IOP Publishing, v. 75, n. 2, p. 262–274, 1960. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0370-1328%2F75%2F2%2F313>>.
- [11] RUNNELS, L.; COMBS, L.; SALVANT, J. P. Exact finite method of lattice statistics. II. Honeycomb-lattice gas of hard molecules. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 47, n. 10, p. 4015–4020, 1967.
- [12] VERBERKMOES, A.; NIENHUIS, B. Triangular trimers on the triangular lattice: An exact solution. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 83, p. 3986–3989, 1999. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.83.3986>>.
- [13] LAFUENTE, L.; CUESTA, J. A. Phase behavior of hard-core lattice gases: A fundamental measure approach. *The Journal of Chemical Physics*, v. 119, n. 20, p. 10832–10843, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1615511>>.
- [14] OLIVEIRA, T. J.; STILCK, J. F. Solution on the Bethe lattice of a hard core athermal gas with two kinds of particles. *The Journal of Chemical Physics*, v. 135, n. 18, p. 184502, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3658045>>.
- [15] BAXTER, R. J. Hard hexagons: exact solution. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, IOP Publishing, v. 13, n. 3, p. L61–L70, 1980. Disponível em: <<https://doi.org/10.10882F0305-44702F132F32F007>>.
- [16] RAMOLA, K.; DHAR, D. High-activity perturbation expansion for the hard square lattice gas. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 86, p. 031135, 2012. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.86.031135>>.
- [17] NATH, T.; RAJESH, R. Multiple phase transitions in extended hard-core lattice gas models in two dimensions. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 90, p. 012120, 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.90.012120>>.
- [18] MANDAL, D.; NATH, T.; RAJESH, R. Phase transitions in a system of hard y-shaped particles on the triangular lattice. *Physical Review E*, APS, v. 97, n. 3, p. 032131, 2018.

- [19] HUSE, D. A. et al. Coulomb and liquid dimer models in three dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 91, p. 167004, 2003. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.91.167004>>.
- [20] KUNDU, J. et al. Nematic-disordered phase transition in systems of long rigid rods on two-dimensional lattices. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 87, p. 032103, 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.87.032103>>.
- [21] FERNANDES, H. C. M.; LEVIN, Y.; ARENZON, J. J. Equation of state for hard-square lattice gases. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 75, p. 052101, 2007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.75.052101>>.
- [22] VIGNESHWAR, N. et al. Phase diagram of a system of hard cubes on the cubic lattice. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 99, p. 052129, 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.99.052129>>.
- [23] PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Thermodynamic properties of lattice hard-sphere models. *The Journal of Chemical Physics*, v. 123, n. 10, p. 104504, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2008253>>.
- [24] DICKMAN, R. Discontinuous phase transition in a dimer lattice gas. *The Journal of Chemical Physics*, v. 136, n. 17, p. 174105, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4709617>>.
- [25] RAMOLA, K.; DAMLE, K.; DHAR, D. Columnar order and Ashkin-Teller criticality in mixtures of hard squares and dimers. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 114, p. 190601, 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.114.190601>>.
- [26] KUNDU, J.; RAJESH, R. Phase transitions in a system of hard rectangles on the square lattice. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 89, p. 052124, 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.89.052124>>.
- [27] ANDERS, G. van et al. Understanding shape entropy through local dense packing. *National Academy of Sciences*, v. 111, n. 45, p. E4812–E4821, 2014. ISSN 0027-8424. Disponível em: <<https://www.pnas.org/content/111/45/E4812>>.

- [28] ANDERSON, J. A. et al. Shape and symmetry determine two-dimensional melting transitions of hard regular polygons. *Phys. Rev. X*, American Physical Society, v. 7, p. 021001, 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.7.021001>>.
- [29] CARDY, J. *Scaling and renormalization in statistical physics*. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. v. 5.
- [30] STANLEY, H. E. *Phase transitions and critical phenomena*. Oxford: Clarendon Press, 1971.
- [31] NEWMAN, M.; BARKEMA, G. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. New York: Oxford University Press, 1999.
- [32] HILL, T. L. *Statistical mechanics: principles and selected applications*. Chelmsford: Courier Corporation, 2013.
- [33] FRENKEL, D.; LOUIS, A. A. Phase separation in binary hard-core mixtures: An exact result. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 68, p. 3363–3365, 1992. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.68.3363>>.
- [34] ASHCROFT, N. W.; MERMIN N. D. . *Solid State Physics*. Stamford: Cengage Learning, 1976. ISSN 00319228. ISBN 0030839939.
- [35] SORELLA, S.; OTSUKA, Y.; YUNOKI, S. Absence of a spin liquid phase in the Hubbard model on the honeycomb lattice. *Scientific Reports*, Springer Science and Business Media LLC, v. 2, n. 1, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/srep00992>>.
- [36] SALINAS, S. R. *Introdução a física estatística*. São Paulo: Edusp, 1997.
- [37] METROPOLIS, N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 21, n. 6, p. 1087–1092, 1953.
- [38] GILKS, W. R.; RICHARDSON, S.; SPIEGELHALTER, D. *Markov chain Monte Carlo in practice*. Boca Raton: CRC Press, 1995.
- [39] WANG, F.; LANDAU, D. Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states. *Physical Review Letters*, APS, v. 86, n. 10, p. 2050, 2001.

- [40] CUNHA-NETTO, A. G. et al. Improving Wang-Landau sampling with adaptive windows. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 78, p. 055701, 2008. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.78.055701>>.
- [41] FERRENBURG, A. M.; SWENDSEN, R. H. New Monte Carlo technique for studying phase transitions. *Physical Review Letters*, APS, v. 61, n. 23, p. 2635, 1988.
- [42] JANKE, W. Statistical analysis of simulations: Data correlations and error estimation. *Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms*, John von Neumann Institute for Computing Jülich, v. 10, p. 423–445, 2002.
- [43] BAXTER, R. J. *Exactly solved models in statistical mechanics*. London: Academic Press, 1982.
- [44] FISHER, M. E. Renormalization group theory: Its basis and formulation in statistical physics. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 70, p. 653–681, 1998. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.70.653>>.
- [45] MUELLER, M.; JANKE, W.; JOHNSTON, D. A. Nonstandard finite-size scaling at first-order phase transitions. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 112, p. 200601, 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.112.200601>>.
- [46] JOHNSTON, D. A.; MUELLER, M.; JANKE, W. Plaquette Ising models, degeneracy and scaling. *The European Physical Journal Special Topics*, v. 226, n. 4, p. 749–764, 2017. ISSN 1951-6401. Disponível em: <<https://doi.org/10.1140/epjst/e2016-60329-4>>.
- [47] DEBIERRE, J.-M.; TURBAN, L. Critical behaviour of the hard-core lattice gas on the honeycomb lattice. *Physics Letters A*, v. 97, n. 6, p. 235 – 238, 1983. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375960183907557>>.
- [48] BINDER, K. Theory of first-order phase transitions. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 50, n. 7, p. 783–859, 1987. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0034-4885%2F50%2F7%2F001>>.
- [49] ZHANG, W.; DENG, Y. Monte Carlo study of the triangular lattice gas with first- and second-neighbor exclusions. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 78, p. 031103, 2008. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.78.031103>>.

- [50] AKIMENKO, S. S. et al. Tensor renormalization group study of hard-disk models on a triangular lattice. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 100, p. 022108, 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.100.022108>>.
- [51] FIORE Carlos. E.; LUZ, M. G. E. da. Exploiting a semi-analytic approach to study first order phase transitions. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 138, n. 1, p. 014105, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4772809>>.
- [52] HAMKINS, J. D. *There are no regular polygons in the hexagonal lattice, except triangles and hexagons* <http://jdh.hamkins.org/no-regular-polygons-in-the-hexagonal-lattice>. Acessado em: 12/01/2020.
- [53] Wikipedia contributors. *Hexagonal tiling* — *Wikipedia, The Free Encyclopedia*. 2020. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Hexagonal_tiling&oldid=943932099. Acessado em 13/01/2020.
- [54] NATH, T.; RAJESH, R. The high density phase of the k-NN hard core lattice gas model. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, IOP Publishing, v. 2016, n. 7, p. 073203, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F1742-5468%2F2016%2F07%2F073203>>.
- [55] DARJANI, S. et al. Liquid-hexatic-solid phase transition of a hard-core lattice gas with third neighbor exclusion. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 151, n. 10, p. 104702, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.5123231>>.
- [56] DAGUM, L.; MENON, R. OpenMP: an industry standard api for shared-memory programming. *Computational Science & Engineering, IEEE*, IEEE, v. 5, n. 1, p. 46–55, 1998.
- [57] O'NEILL, M. E. *PCG: A Family of Simple Fast Space-Efficient Statistically Good Algorithms for Random Number Generation*. Claremont, CA, 2014.