UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

SIMULAÇÃO MONTE CARLO E ESTUDOS ANALÍTICOS EM PROCESSOS DE SOLIDIFICAÇÃO

Marco Antonio Alves da Silva

[redacted]

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos para obtenção do Título de Doutor em Ciências "Física Básica"

Orientador: Prof.Dr. Bernhard Joachim Mokross

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - 1987

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

Marco Antonio Alves da Silva

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 17 DE agosto DE 19 87.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Bernhard Joachim Mokross - Orientador

Dr. Roberto Nicolau Onody

Dr. Antonio Caliri

Dr. Nestor F.Caticha Alfonso

Dr. Francisco Castilho Alcaraz

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

DEDICO

À minha mãe e ao

meu pai (in memorian)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. B. J. Mokross pela sua orientação, pela sua amizade e pelo seu grande apoio em todos os aspectos, sem o qual este trabalho não teria sido realizado.

Ao Dr. Hans Scheel pelo problema que deu origem a este trabalho.

A FAPESP pelo suporte financeiro.

Ao Referee da FAPESP pelas críticas e sugestões feitas durante a elaboração do trabalho.

Aos Colegas: Antonio Caliri, por sua amizade e pelo imenso apoio à pesquisa, essencial para a conclusão deste trabalho e a Gerson Santarine pela sua amizade.

Aos Professores.

A todas as secretárias, em especial a Cristina, Regina Célia, Nicete, Cecília, Wladerez e Vera.

A todas bibliotecárias.

Aos técnicos de computação Valdeci, Roni e Valdir. Em especial a Valdeci cuja colaboração na sistemática de programação foi essencial.

Às zeladoras.

Aos demais colegas.

ÍNDICE

RESUMO i

ABSTRACT ii

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO 1

CAPÍTULO II - MÉTODO MONTE CARLO 6

2.1 - Aspectos Gerais 6

2.2 - Estatísticas 10

2.2.1 - Técnica da Estratificação ("Coarse-grained" ou "Time-smoothed")..... 11

2.3 - Ergodicidade 14

2.4 - Transições de Fase 15

2.5 - Condições de Contorno 16

2.6 - Números aleatórios 17

2.7 - Limitações do Método 18

CAPÍTULO III - ESTUDOS DA INTERFACE CRISTALINA 19

3.1 - Introdução 19

3.2 - Simulação Monte Carlo e uma Aproximação Analítica Unidimensional para o Modelo SOS ... 24

3.2.1 - Método Monte Carlo aplicado ao Modelo SOS 24

3.2.1.1 - Modelo SOS Unidimensional 26

3.2.1.2 - Modelo SOS Bidimensional 30

3.2.2 - Aproximação Analítica 32

3.3 - Modelo SOS Unidimensional com "Campo Estabilizante "..... 36

CAPÍTULO IV - ESTUDOS DE LÍQUIDO SIMPLES 43

4.1 - Introdução 43

4.2 - Equação de Estado para Sistemas Bidimensionais 46

4.3 - Transição de Fase em um sistema de Discos Duros através da Simulação Monte Carlo 49

CAPÍTULO V - CONCLUSÃO 62

5.1 - Comentários sôbre o modelo SOS e o sistema de Discos Duros 62

5.2 - Alguns problemas em sistemas reais ... 65

5.2.1 - Simulação de um sistema de Esferas de Poliestireno 65

5.2.2 - Simulação Monte Carlo da Transição de Rugosidade do Xenônio adsorvido em Paládio 67

5.2.3 - Simulação de Macro-steps 71

5.2.3.1 - Simulação de Macro-steps em GaAs 72

APÊNDICES 73

REFERÊNCIAS 96

RESUMO

A função partição do modelo SOS é analisada, mostrando heuristicamente que acima da transição de rugosidade, T_R, este modelo se torna essencialmente um problema unidimensional. Os resultados para a rugosidade superficial e calor específico são comparados com uma simulação Monte Carlo de uma rede mxm (m=20,40,60,80,100). Um novo modelo SOS unidimensional é introduzido o qual mostra um bom acordo para regiões de altas e baixas temperaturas com o modelo SOS bidimensional. Foi dedicada atenção especial na estimativa da temperatura de transição pelo método Monte Carlo, a qual foi estabelecida como sendo T_R=0.80.

Através de um aprimoramento no Método Monte Carlo, aplicado a um sistema contendo 224 discos duros, obteve-se o "loop" de van der Waals, indicando assim, uma coexistência de fases para densidades entre $1.29 < \tau < 1.36$. Este resultado até então, só tinha sido obtido através da técnica dinâmica molecular para 870 discos.

ABSTRACT

The partition function of the SOS model is analysed and it is shown heuristically that above the roughening transition temperature, T_R, this model becomes essentialy an one-dimensional problem. The results for the surface roughness and surface specific heat are compared with a Monte Carlo simulation of a mxm lattice (m=20,40,60,80,100). A new one-dimensional SOS model is introduced wich shows a good agreement with the ordinary two dimensional SOS model for low and high temperatures. Especial attention was paid for the Monte Carlo estimation of the roughening transition temperature which was stablished as being T_R=0.80.

Through an improvement in the choice of the most representative configurations in the Monte Carlo procedure, applied to a system containing 224 hard disks, it was possible to obtain the van der Waals-type loop curve, showing then, a fase coexistence in a density range $1.29 < \tau < 1.36$. This result has so far only been obtained by molecular dynamic procedure for 870 disks.

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

Nesta tese, estudamos a transição de rugosidade de uma superfície cristalina(interface) representada pelo modelo SOS para uma rede cúbica simples e a transição líquido-sólido em um sistema de discos duros. Esses fenômenos estão ligados à solidificação da matéria, como por exemplo a cristalização.

Interface de um modo geral é entendida como sendo uma região do espaço em que duas ou mais fases da matéria coexistem. A definição de interface acima nos diz que existem vários tipos de interface. Em particular, vamos nos dedicar a interfaces sólido-fluido(líquido ou gás) com ênfase na rugosidade microscópica de superfícies cuja caracteristica é importante em processos de cristalização[1-10].

O estudo dos problemas que surgem durante os processos de solidificação, envolvem principalmente as áreas da termodinâmica e da mecânica estatística das fases sólida e fluida e da interface.

Neste trabalho, abordamos as transições sólido-líquido e a de rugosidade, principalmente do ponto de vista da mecânica estatística.

Pela sua importância nos processos de crescimento de cristais, dedicamos uma atenção especial para a rugosidade da interface cristal-fluido. No estudo deste fenômeno, nos detemos à solução do modelo SOS e à transição de rugosidade neste modelo para situações de equilíbrio. O modelo SOS é muito utilizado para a descrição de interfaces, por causa de sua simplicidade e por que sua solução fornece boas estimativas para grandezas

termodinâmicas da interface em cristais reais dentro de certos intervalos de valores da temperatura.

Em nosso trabalho, efetuamos uma aproximação analítica a qual é boa para altas temperaturas e fazemos simulações Monte Carlo através das quais obtemos uma boa estimativa para a temperatura da transição de rugosidade. Também introduzimos um novo modelo SOS, que concorda com o modelo SOS usual nas regiões de altas e baixas temperaturas, para o qual montamos uma série de recorrência que nos fornece a solução do modelo. Com esta série, calculamos a rugosidade numericamente para uma superfície com 10000 sítios.

Um outro estudo realizado foi o de liquido simples, sôbre o qual em nosso trabalho, nos detivemos em simulações da transição liquido-sólido em discos duros com a intenção de implementar o método Monte Carlo para revelar a transição de primeira ordem líquido-sólido neste sistema.

Existem inúmeros problemas para os quais não são conhecidos soluções analíticas[11]. Nesses problemas é muito útil o uso de simulações, as quais são verdadeiros "experimentos" idealizados no computador. Existem dois tipos principais de simulações: Monte Carlo e Dinâmica Molecular. Em Dinâmica Molecular, a evolução temporal do sistema é calculada de um modo deterministico através da integração numérica das equações de Newton. Em simulações Monte Carlo, certos elementos estocásticos são introduzidos para facilitar a estimativa de grandezas físicas dadas pelas equações da mecânica estatística.

A simulação Monte Carlo tem origem na estatística-matemática no estudo de variáveis aleatórias e no cálculo de integrais[12]. Na física, ela foi aperfeiçoada para o cálculo de valores médios de grandezas físicas as quais envolvem integrais n-dimensionais.

A simulação Monte Carlo é muito eficaz para sistemas de

spins, mas tem se mostrado ineficiente na simulação de líquidos, devido a dificuldade na escolha de configurações importantes para a representação desses sistemas[13,14,15]. Neste trabalho, mostramos um melhoramento nessas simulações conseguindo um aumento na velocidade de convergência, mesmo na região de transição de fase.

Prosseguindo, fazemos uma breve revisão sôbre a história da teoria em crescimento de cristais e sôbre a transição líquido-sólido. Uma ampla bibliografia é fornecida a fim de que o leitor interessado entre em contato com aspectos dinâmicos(teóricos e experimentais) de crescimento de cristais, e outros aspectos como nucleação e morfologia. São citadas também, referências importantes, para que o leitor, se o desejar, se aprofunde no estudo de líquido simples.

Crescimento de cristal, é um fenômeno de solidificação cuja interpretação teórica só se iniciou no século passado com Gibbs[1,16,17]. Ele analizou a influência da tensão superficial no processo de crescimento e mostrou que abaixo de certas dimensões cristalinas, ela domina todo processo[3,16,17], ou seja, a forma de equilíbrio do cristal é determinada pela tensão superficial. Embora Gibbs não tenha dito em seu trabalho, esses foram os primeiros estudos sobre nucleação. A relação entre a forma cristalina e a tensão superficial foi colocada geometricamente por Wulff[1,3,18], através de um teorema, o qual foi generalizado por Burton-Cabrera-Frank(BCF)[1] para duas dimensões. Este teorema foi extendido para três dimensões por Landau[19] e Herring[20]. Tal assunto foi revisado e implementado por Frank[21], Mullins[22] e Chernov[23].

O estudo teórico de formas cristalinas (de equilíbrio ou durante o crescimento) e sua estabilidade, tem sido desenvolvido principalmente por Chernov[23-30].

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

Uma teoria para a morfologia cristalina muito utilizada foi introduzida por Hartman e Perdock[31-35], denominada de PBC("Periodic Bond Chain").

As idéias sobre como a rugosidade[1] e a orientação da superfície de um cristal perfeito(isto é, aquele que não tem defeitos como por exemplo deslocamentos) afeta o crescimento a nível microscópico foi introduzido por Kossel[36] e independentemente por Stransky[37,38].

Frenkel[39] demonstrou que a estrutura da superfície de um cristal perfeito, acima da temperatura absoluta zero, apresenta uma certa rugosidade por causa de flutuações térmicas.

Os trabalhos mais importantes sobre nucleação foram os de Volmer[40], o qual complementou e generalizou as idéias de Gibbs; Stransky[37] e Becker-Döring[41].

O trabalho clássico de BCF[1], sintetiza todos esses trabalhos citados acima e dão fundamentos fortes de mecânica estatística no estudo de crescimento de cristais. Eles também introduzem a famosa teoria de crescimento em espiral de Frank[42].

BCF, pela primeira vez, definem rugosidade de uma superfície. Eles fizeram analogia com o modelo de Ising em 2D e calcularam a temperatura de transição, mais tarde denominada de transição de rugosidade.

Uma narrativa histórica importante sôbre a teoria cinética-molecular de crescimento de cristais foi feita por Kaischew[43].

A transição líquido-sólido para um sistema de esferas duras[13-15,44,45], é às vezes denominada de transição Kirkwood-Alder. Este nome é devido ao trabalho inicial de Kirkwood, et. al.[46] com cálculos analíticos da equação de estado, os quais deram indícios de tal transição. Mais tarde Alder e Wainwright[45], utilizando Dinâmica Molecular evidenciam a transição de fase na densidade prevista por Kirkwood et. al[13].

Passamos a mostrar em seguida um breve resumo do conteúdo dos próximos capítulos.

No capítulo II, fazemos uma revisão da técnica Monte Carlo aplicado a sistemas canônicos de spins(por sua analogia com interfaces) e de líquidos simples.

No capítulo III, fazemos estudos da interface cristalina sólido-fluido com redes cristalinas em duas e três dimensões. Neste capítulo, efetuamos cálculos analíticos da rugosidade e comparamos com simulações Monte Carlo. São feitas também discussões sôbre a ordem da transição de rugosidade e estimamos a temperatura de transição.

No capítulo IV, abordamos o assunto sôbre líquidos simples e estudamos a transição sólido-líquido em um sistema de discos duros através do método Monte Carlo. Neste capítulo, é feito um melhoramento na simulação através de uma associação de simulação nos sistemas gran-canônico e canônico. Conseguimos assim, obter a transição de primeira ordem mostrada pelo "loop de van der Waals".

O cap. V, é o capítulo conclusivo. Nele, nós discutimos os resultados obtidos, as vantagens e as desvantagens dos métodos utilizados nos capítulos III e IV. São postos também os problemas em aberto sôbre o que foi abordado nos capítulos anteriores. Para encerrar, são sugeridos alguns problemas em sistemas reais para aplicar os métodos desenvolvidos durante o trabalho.

CAPITULO II

MÉTODO MONTE CARLO

2.1 Aspectos Gerais

A distinção entre os diversos métodos Monte Carlo é tradicionalmente feito através das diferentes técnicas de escolha de micro-estados[11*]. Vamos desenvolver aqui a técnica devido a Metrópolis, et. al.[47], formalizada e aprimorada por Wood[14,48] para líquidos simples e por Fosdick[49] para sistemas de spin.

O objetivo final do método consiste em calcular o valor médio de alguma grandeza física, dado por:

$$\langle f \rangle = \frac{\int_{\{\Omega\}} f(\Omega) P(\Omega) d\Omega}{\int_{\{\Omega\}} P(\Omega) d\Omega} , \qquad (2.1)$$

onde Ω contém os valores de todos os possíveis graus de liberdade das partículas do sistema, por ex: posição, velocidade e momento magnético. O espaço de fase é representado por $\{\Omega\}$, que é preenchido com todos os possíveis micro-estados do sistema. $P(\Omega)$ é uma densidade de probabilidade não normalizada associada com cada micro-estado Ω. A equação (2.1) pode ser colocada em termos de variáveis Ω discretas na forma:

$$\langle f \rangle = \frac{\sum_i f(\Omega_i) P(\Omega_i)}{\sum_i P(\Omega_i)} , \qquad (2.2)$$

onde i=1,2,3,....., enumera todos os possíveis micro-estados do sistema. Nesta notação $\{\Omega\} = \{\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3, \ldots\}$.

---

* micro estado é uma configuração do sistema descrita por um conjunto de valores das variáveis mecânicas do sistema.

O procedimento é realizado, gerando M configurações através de um critério, descrito abaixo, e o valor médio $\langle f \rangle$ é estimado tomando a média aritmética sobre os valores de f para cada configuração:

$$\langle f \rangle \simeq \frac{\sum_{i=1}^{M} f(\Omega_i)}{M} . \qquad (2.3)$$

Para que (2.3) seja válida, certas condições devem ser satisfeitas (veja os detalhes teóricos nos Apêndices A e B):

a)o sistema deve ser ergódigo, i. é., todos os estados devem ser acessíveis;

b)a cadeia de configurações geradas deve ser Markoviana, i. é., cada configuração depende apenas da anterior;

c)a média não deve depender da sequência("história") que as configurações foram geradas, e,

d)a amostragem M, deve ser suficientemente grande para que (2.3) convirja para um valor próximo de $\langle f \rangle$ com a precisão desejada.

Vamos passar a descrever o procedimento para um sistema canônico, assim, vamos utilizar o peso de Boltzmann*

$$P(\Omega) = \exp(-\beta E(\Omega)) , \qquad (2.4)$$

com $\beta = 1/kT$, k a cte. de Boltzmann, T a temperatura absoluta e $E(\Omega)$ a energia do sistema correspondente a configuração descrita por Ω.

Para conseguirmos a distribuição das configurações dada pela equação (2.4) (veja Apêndice A), podemos gerá-las da seguinte maneira:

a) é gerada uma configuração inicial;

---

* Diferentes pesos podem ser utilizados dependendo do tipo de ensemble utilizado(veja por exemplo Binder(1986), ref. 50).

b) escolhemos aleatoriamente(ou seqüencialmente) uma partícula do sistema e mudamos seu estado aleatoriamente(ou seja o micro estado muda $\Omega_i \rightarrow \Omega_j$);

c) calculamos a diferença de energia $\Delta E = E(\Omega_j)-E(\Omega_i)$.

d) O novo estado é aceito com a probabilidade de transição $P_{ij}=\exp(-\beta \Delta E)$ efetuando o seguinte procedimento: se $\Delta E<0$, a transição é aceita, caso contrário, sorteamos um número aleatório ξ , $0<\xi<1$. Se $\xi<P_{ij}$ aceitamos a nova configuração, caso contrário, a rejeitamos, e utilizamos a configuração anterior para o cálculo da média dada por (2.3).

e) Voltamos novamente ao estágio b).

Tal procedimento, quando escolhida uma cadeia de micro-estados suficientemente longa, gera uma distribuição que converge para a distribuição de Boltzmann. De fato quando $M \rightarrow \infty$, a média dada por (2.3) tende ao valor dado por (2.2).

Do ponto de vista prático, devemos procurar o menor M possível, para que nos dê um valor próximo de $\langle f \rangle$ com a precisão desejada. Isto é necessário, pois quanto menor o tempo de computação, mais viável é a simulação. É neste ponto que reside o maior problema do método. O procedimento de um modo geral é o seguinte: devemos efetuar no mínimo um passo Monte Carlo* por partícula antes de aceitarmos uma dada configuração para a média (2.3). Uma cadeia inicial de comprimento M_o (número de configurações M_o) deve ser descartada a fim de que a tendência provocada pela configuração inicial seja desprezivel. O comprimento M_o é escolhido tal que a semente inicial para o número aleatório e/ou configuração inicial não afete(na

---

* Um passo Monte Carlo é percorrer todas as partículas do sistema uma vez, tentando mudar seus estados. Um passo Monte Carlo por partícula é considerado uma unidade de tempo.

precisão escolhida) o valor final da média. Este efeito vai diminuir também com o aumento de M. No critério da escolha de M_o, devemos cuidar que $M \gg M_o$, com $M+M_o$, o mínimo possível para otimizar a simulação. Ao invés de um passo Monte Carlo, podemos descartar M_p passos Monte Carlo para diminuir a correlação entre as configurações escolhidas[50,51]. Assim, podemos estimar o erro com maior confiabilidade(veja Apêndice A):

$$\Delta = \left(\frac{(1 + 2M_p)(\langle f^2 \rangle_M - \langle f \rangle^2_M)}{M} \right)^{1/2} \qquad (2.5)$$

onde $\langle f \rangle_M$ é a média estimada por Monte Carlo. O critério para a escolha de M_p é minimizar a variância da grandeza física f, tomando o cuidado de verificar se existe uma periodicidade desse desvio com o comprimento da cadeia descartada e assegurar que $M_p \ll M$ *.

Antes de escolhermos as configurações para o cálculo da expressão (2.3), devemos responder à seguinte pergunta: existe alguma grandeza física do sistema em estudo a qual conhecemos o comportamento através de outro processo? Se a resposta for sim, devemos escolher M tal que o resultado para a grandeza física conhecida seja próximo(dentro da precisão desejada) na região(ou domínio) que a conhecemos. Existem sistemas para os quais conhecemos o tempo de relaxação para entrar em equilíbrio, permitindo-nos neste caso estimar M_o [50,51]. No caso em que a resposta à pergunta for não, além do procedimento geral descrito acima, devemos fazer uma outra série de estatísticas[51], as quais descreveremos abaixo.

No Apêndice C, fazemos algumas sugestões para a elaboração de um programa de simulação Monte Carlo.

---

* Nas simulações feitas por nós, tanto para discos duros quanto para o modelo SOS, encontramos M_p=5.

2.2 Estatísticas

Um bom teste para verificar a convergência do cálculo dado por (2.3) é utilizar várias sementes iniciais para o mesmo valor de M . Este teste pode tornar-se muito difícil se M for muito grande, o que acontece nas vizinhanças de uma transição de fase. Por outro lado, mesmo utilizando valores de M menores, os valores médios para as diversas cadeias de micro-estados gerados pelos diferentes números aleatórios podem servir para estimar valores médios mais confiáveis das grandezas físicas desejadas.

Uma outra observação é que a função distribuição da grandeza medida deve ser gaussiana fora da transição de fase(veja fig. 1 e Apêndice A).

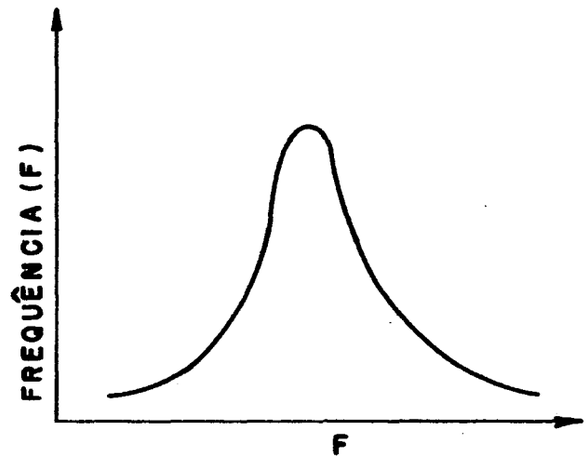


fig. 1 - Função Distribuição de uma grandeza física f

É importante notar que a variância da grandeza física é maior na região de transição, pois nesta região ocorrem grandes flutuações. Ao invés de utilizarmos sementes diferentes, podemos também utilizar configurações iniciais diferentes, que é análogo

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

a começar com temperaturas diferentes. Por exemplo, um sistema de spins, ferromagnético, totalmente ordenados corresponde a T = 0 e desordenados corresponde a altas temperaturas.

É importante acrescentar que para que se tenha uma boa estatística , no caso de líquidos, é ideal que 50% dos movimentos sejam aceitos e 50% sejam rejeitados, em média, pois para esse sistema o número de estados é muito grande. Isto pode ser feito ajustando o deslocamento máximo das partículas tal que isto ocorra. No caso de spins, este balanço não é necessário, pois o número de "movimentos" possiveis para cada partícula é finito(no caso de spin 1/2, apenas 2 estados são possiveis para cada spin) e a escolha de um ou outro estado é feita automaticamente com seu devido peso. Nas nossas simulações de discos duros, notamos que a influência nos resultados devido a um desbalanceamento desses movimentos não era significativo devido ao fato de descartarmos(M_p=5) configurações.

2.2.1. Técnica da Estratificação ("coarse-grained" ou "time-smoothed")[48].

Ao invés de utilizarmos (2.3) diretamente, podemos dividir a cadeia de comprimento M em l cadeias de comprimento N_c, ou seja $M=lN_c$. O valor médio da grandeza física f para uma dessas cadeias de comprimento N_c é:

$$\langle f^{(m)} \rangle = \sum_{i=(m-1)N_c+1}^{mN_c} f_i/N_c \ , \qquad (2.6)$$

com m = 1,2,3,.....l.

O valor médio de f é:

$$\langle f \rangle = \frac{\sum_{m=1}^{l} \langle f^{(m)} \rangle}{l} \quad . \tag{2.7}$$

Se l for suficientemente grande para que possamos fazer uma boa estatística, podemos interpretar $\langle f^{(m)} \rangle$, como sendo valores correspondentes a configurações as quais são pouco correlacionadas. Assim, para o cálculo do erro com essas configurações, utilizando (2.5) e omitindo o termo $2M_p$ escrevemos:

$$\Delta' = \left(\frac{\langle f^2 \rangle_m - \langle f \rangle^2_m}{l} \right)^{1/2} , \tag{2.8}$$

onde as médias $\langle f^2 \rangle$ e $\langle f \rangle$ agora são calculadas usando $\langle f^{(m)} \rangle$.

Para visualizar como o sistema vai para o equilíbrio, podemos utilizar (2.6) e observar como $\langle f \rangle$, dado (2.7) evolui com l. Exemplificando, gráficos como os das curvas a e b da fig. 2

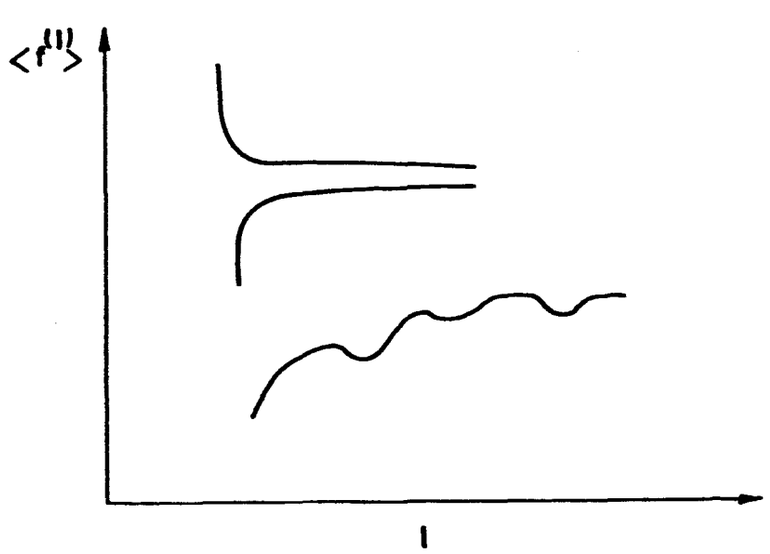


fig. 2 Evolução Temporal de $\langle f \rangle$.

(Neste caso $\Delta l = 1$ é uma unidade de tempo)

pertencem a regiões fora de transições de fase e/ou a regiões que não possuem problemas de ergodicidade. O da curva c indica uma região com problemas de ergodicidade. Através dessas curvas podemos ver o comprimento da cadeia inicial que deve ser descartada. É muito útil também observar a evolução temporal de $\langle f^{(m)} \rangle$ na qual podemos ver mais claramente o efeito de correlações e do estado inicial(veja figs. 3 e 4).

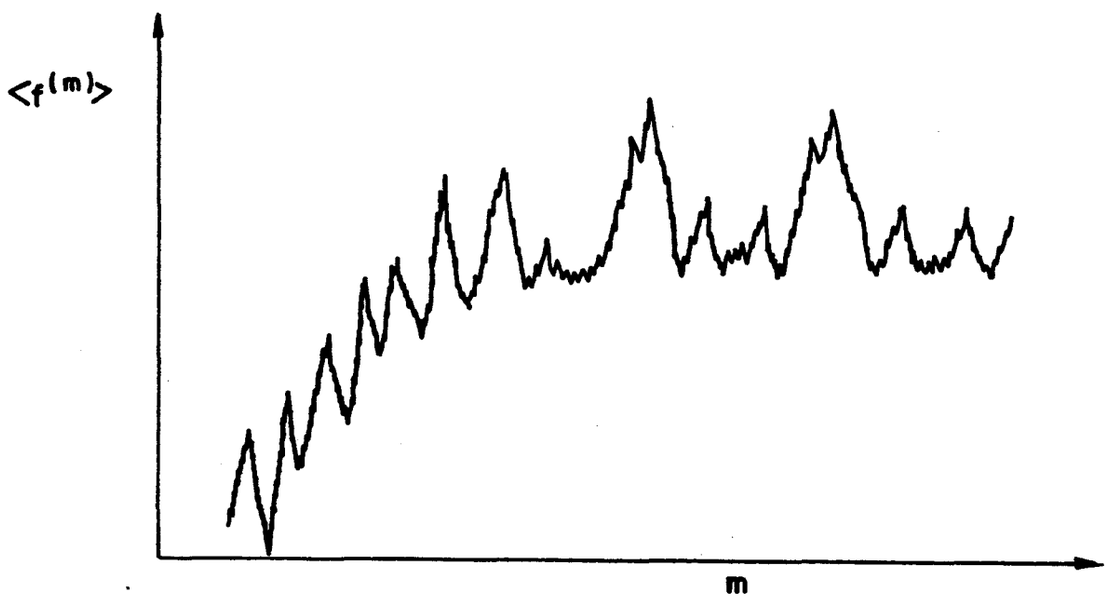


fig. 3: alta correlação entre os estados.
Pela curva notamos uma tendência inicial dos valores de $\langle f^{(m)} \rangle$ crescerem, e depois oscilar com um certo período.

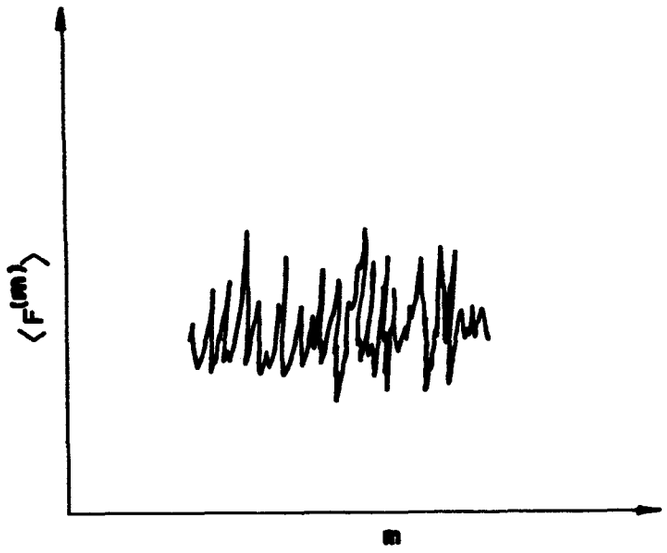


fig. 4: pouca correlação entre os estados.
A sequência de valores de $\langle f^{(m)} \rangle$ não possuem nenhum período notável ou alguma tendência de crescer ou decrescer em um certo intervalo de m.

2.3 Ergodicidade

Dependendo do sistema em estudo, pode existir regiões do espaço de fase em que nem todos estados são acessíveis, ou, no tempo utilizado(número de passos Monte Carlo por partícula utilizado) para o experimento no computador, estados com pesos relevantes não são visitados(ou são muito pouco visitados). Nessas regiões a ergodicidade é quebrada. Tais regiões são em geral de transição de fase. Neste caso não devemos esperar que nossa simulação convirja, pois o tempo de relaxação é tão grande que o sistema não entra em equilíbrio[11]. Mas podemos usar este fato para detectar transições de fase através das flutuações, observando como tais flutuações demoram para atingir uma certa

magnitude estipulada(veja fig. 5).

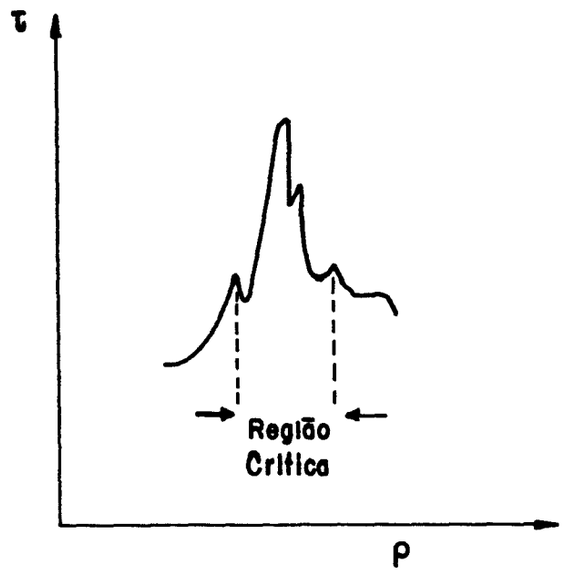


fig. 5: τ = tempo necessário para que o valor de alguma grandeza física em particular atinja o equilíbrio com a precisão desejada.

2.4. Transições de Fase.

A técnica Monte Carlo é muito útil, pelo que já foi exposto para detectar uma transição de fase. Porém, para se determinar com precisão, uma temperatura crítica e a ordem da transição, uma análise detalhada dos efeitos da finitude do sistema deve ser examinada. Um parâmetro de ordem conveniente(por ex: magnetização para o caso de sistemas magnéticos) deve ser calculado para diversos tamanhos do sistema, para que se possa determinar como tal parâmetro depende da dimensão do sistema[11,50]. A ordem da transição pode ser avaliada também através das distribuições de algum parâmetro de ordem ou de outra grandeza física(por ex: energia interna). Assim, por exemplo, a função distribuição da energia interna em uma transição de primeira ordem, na região

critica é uma gaussiana dupla como na fig. 6, isto devido ao fato

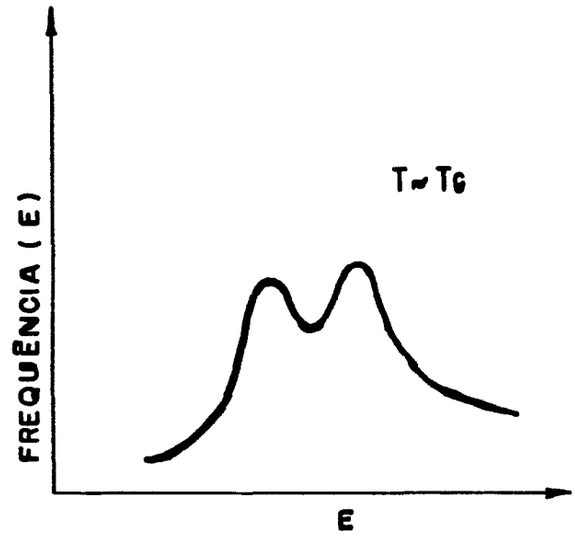


fig. 6: energia x frequência

de coexistirem duas fases, portanto existem dois valores de energia relevantes para o sistema.

2.5. Condições de Contorno [50]

Nas simulações utilizamos sistemas finitos(tipicamente variando entre 10^3 e 10^4 partículas). Mas freqüentemente estamos interessados nas propriedades de um sistema infinito. A condição de contorno convencional para simular um sistema infinito é a condição de contorno periódica(ou toroidal). Tal condição minimiza os efeitos de superfície, mas não os elimina.

Seja uma caixa hipercúbica de dimensões lineares $L_1, L_2, \ldots, L_d$ e seja G uma grandeza a ser medida e x uma posição no sistema. Podemos definir os vetores $\vec{L}_1 = (L_1, 0, 0, \ldots, 0)$, $\vec{L}_2 = (0, L_2, 0, \ldots, 0)$, ..., $\vec{L}_d = (0, 0, 0, \ldots, L_d)$. Matematicamente, a condição de contorno periódica para a medida de uma grandeza física G é expressa por

$$G(\vec{x}) = G(\vec{x} \pm \vec{L}_i) \ , \ i=1,2,\ldots,d. \qquad (2.9)$$

Se um sistema de N partículas é tal que a energia de interação entre as partículas é

$$u_{ij} = u(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|) \ , \qquad (2.10)$$

a condição de contorno (2.9) é pior quanto maior o alcance de u_{ij}. A energia interna do sistema é dado por

$$U(x_1,x_2,\ldots,x_N) = \sum_{i \neq j} u(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|) \sum_{i \neq j} \sum_{\vec{m}}{}' u(|\vec{x}_i - \vec{x}_j + \vec{L}_{\vec{m}}|), \qquad (2.11)$$

onde $\vec{L}_{\vec{m}} = m_1 L_1 + m_2 L_2 + \ldots m_d L_d$, $\vec{m} = (m_1, m_2, \ldots, m_d)$, $\{m_i\}$ inteiros, e a "linha" na somatória em $\vec{m}$ significa $\vec{L}_{\vec{m}} \neq 0$. O procedimento usual para evitar uma soma infinita no 2º termo de (2.11) é truncar o potencial para distâncias $|\vec{x} - \vec{x}'| > L/2$, onde L é um comprimento da caixa.

Existem outras condições de contorno, específicas para outros sistemas[50], como superfícies livres e campo efetivo auto-consistente, mas vamos nos deter nas condições de contorno periódicas, pois é a que utilizaremos nos capítulos subseqüentes.

2.6. Números aleatórios.

Na prática é impossível gerar números totalmente aleatórios, ou seja com distribuição uniforme. Entretanto é possível gerar números quase aleatórios, que chamamos de pseudo-aleatórios, porque existe um certo período no qual a cadeia começa a se repetir. Existem diversas técnicas para gerá-los[47,49,50], mas a mais utilizada é a de truncamento dos bits. É gerado, através de operações usuais de multiplicação e adição, números que podem exceder o espaço disponível para contê-los, então os bits em excesso são cortados. Este vai ser o método utilizado nas simulações dos capítulos que se seguem. É aconselhável verificar

se os números possuem uma distribuição próxima da distribuição uniforme antes de usá-los.

Os números pseudo-randômicos possuem um período, no máximo de 2^m, onde m é o número de bits da máquina. A influência do período desses números já foi estudada[50], e quando se requeria muita precisão, eram detectados erros sistemáticos. Uma maneira prática de se testar a qualidade de uma sequência de números aleatórios, é efetuar simulações para sistemas cuja solução exata seja conhecida.

2.7. Limitações do Método Monte Carlo[11]

A limitação prática, está no fato de que sómente sistemas finitos podem ser utilizados em simulações($N \sim 10^2 \vdash\dashv 10^5$) e cadeias de Markov finitas($M \sim 10^2 \vdash\dashv 10^4$ (apenas $M \to \infty$ fornece o valor exato)). Portanto, a estimativa para o limite termodinâmico deve ser feita através de uma extrapolação, efetuando experimentos para vários valores de N. As condições de contorno periódicas minimizam o efeito da finitude do sistema, proporcionando uma excelente estimativa, desde que o comprimento de correlação não exceda a dimensão linear do sistema. Como o comprimento de correlação diverge no ponto crítico, isto se torna problemático nesta região.

Uma limitação natural do método, está no fato que não conseguimos uma evolução temporal real, embora possamos obter valores médios de variáveis dinâmicas[50]. O sistema sendo ergódigo, a média temporal coincide com a média nas configurações, dai utilizamos os passos Monte Carlo por partícula como unidade de tempo, contudo, isto é apenas uma analogia, estes não representam a evolução temporal real.

CAPITULO III

ESTUDOS DA INTERFACE CRISTALINA

3.1 Introdução

Interface cristalina* é a região que abrange uma parte da fase fluida e uma parte da fase sólida, portanto é a região onde as fases coexistem. A espessura(largura) típica de interface varia de alguns Angstrons a algumas dezenas de micra.

Estudos de interface abrangem vários fenômenos, como por exemplo nucleação, defeitos, transporte de massa e morfologia de superfícies. Tais fenômenos estão intimamente relacionados com o fenômeno do crescimento de cristais. A procura do entendimento das interfaces, recebeu um grande impulso com o trabalho clássico de Burton-Cabrera-Frank(BCF)[1], o qual foi revisto em vários artigos, como por exemplo nos trabalhos de Bennema e Gilmer[4] e Bennema[2]. Naquele trabalho são integrados a mecânica estatística para steps e superfícies; física do contínuo para deslocamentos(onde é tratado o crescimento em espiral, devido a defeitos em espiral("screw dislocations"), de Frank[42]) e física do contínuo para o fenômeno de transporte. Ele é dividido em duas grandes partes, a primeira trata da teoria de crescimento de cristais reais e a segunda da estrutura de equilíbrio de superfícies cristalinas.

Nesta tese, estamos interessados na rugosidade de superfície, pois esta desempenha um papel fundamental no crescimento de cristais, por ser um dos fatores determinantes do

---

* É usual utilizar o termo superfície para interface, embora às vezes é necessário distinguí-los.

tipo de crescimento(contínuo ou por camadas)[4]. BCF estudaram a rugosidade, fazendo uma analogia com o modelo de Ising[52]. Uma molécula ou átomo("blocos") no estado sólido é associado com um spin(+1/2) e na fase de vapor a outro spin(-1/2). Considerando apenas uma camada atômica(com vacâncias ou átomos adsorvidos), eles fizeram o cálculo exato da rugosidade(que será definida abaixo) e da temperatura crítica $T_c \sim 0.51$, usando o método de Onsager[52]. Eles sugeriram então, pela primeira vez que existe uma certa temperatura crítica, denominada de temperatura de transição de rugosidade, na qual a superfície de característica essencialmente plana passa a ficar totalmente rugosa. Qualitativamente, o conceito desta transição[9,53] é o seguinte: considera-se que para $T>T_R$,na situação de equilíbrio, a superfície fica essencialmente rugosa perdendo sua forma, não caracterizando mais direções preferenciais para a superfície. Os steps desaparecem e a superfície fica repleta de buracos e kinks(veja fig. 1). No caso fora do equilíbrio o crescimento é continuo, isto é o número de núcleos é tão grande que a superfície fica difusa(é a chamada rugosidade cinética[9]). Para $T<T_R$ o crescimento é por camadas, i. é, por nucleação bidimensional(isto para cristais perfeitos). Quantitativamente existem essencialmente duas medidas para a rugosidade[9,53]. Uma é denominada de rugosidade local, a qual foi primeiramente introduzida por BCF, definida por $(U-U_o)/U_o$, onde U é a energia interna de superfície do sistema cristalino e U_o a energia interna de superfície para o estado fundamental, isto é, sistema com superfície lisa. A segunda medida é denominada de rugosidade global, que é baseada nos momentos da posição da interface $\langle(h_i-\langle h_i\rangle)^{2N}\rangle$, onde $\langle\rangle$ indica a média no ensemble num dado tempo, h_i a altura de uma coluna de átomos em relação a algum plano de referência, numa posição i da rede e N=1,2,3.... . A potência 2N

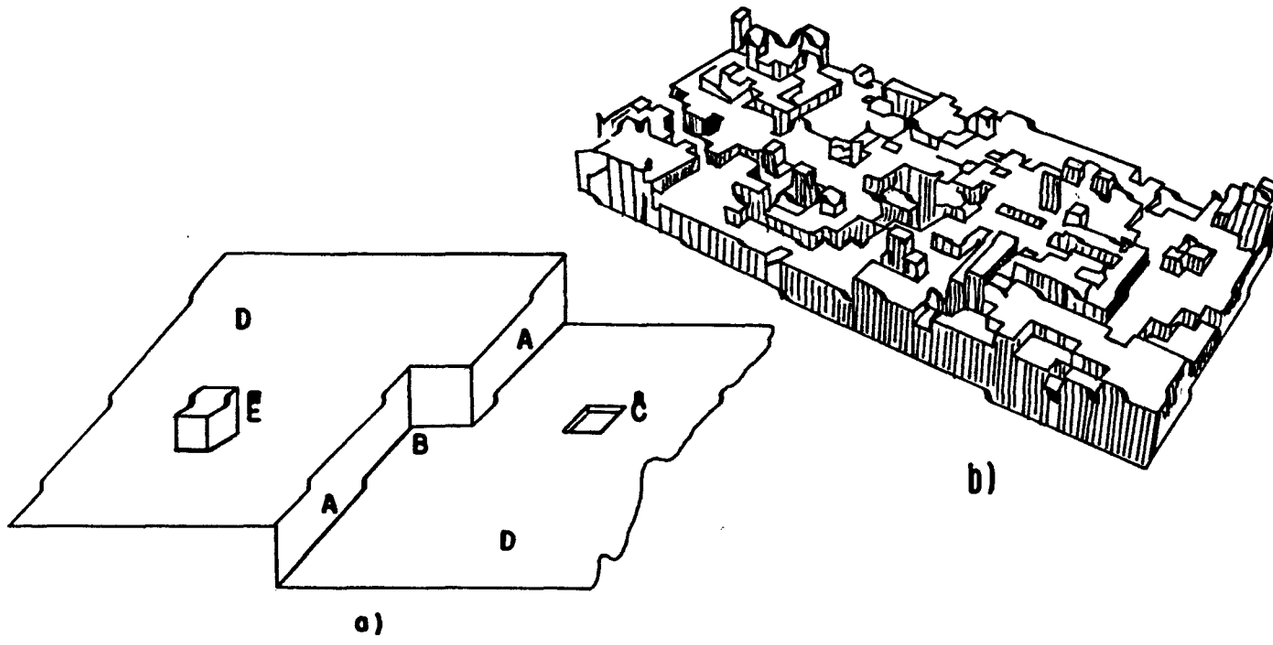


fig. 1: a) $T<T_R$, A-steps,B-Kinks,C-vacâncias ou "buracos", D-terraços, E-átomos adsorvidos.
b) $T>T_R$, sistema repleto de kinks e "buracos".

determina a ordem do momento das alturas. A divergência desses momentos na temperatura de transição, é uma singularidade muito mais forte do que aquela esperada para a energia interfacial e é devido a flutuações de grande comprimento de onda. É neste sentido, que falamos sobre "rugosidade global" da interface.

É muito difícil calcular a rugosidade global através da Simulação Monte Carlo por causa do tempo de UPC(Unidade de Processamento Central) requerido. Por isso, neste trabalho apelamos para outros recursos para estimar a temperatura de transição de rugosidade, os quais serão mostrados no item 3.2.

Após o trabalho pioneiro de BCF, foram realizados muitos trabalhos para entender tal transição. Em 1958, Jackson[54,55] desenvolveu e extendeu as idéias de BCF para o caso de crescimento à partir da fase líquida. Ele mostrou que a morfologia e o mecanismo de crescimento de uma grande classe de

cristais pode ser entendido, assumindo que eles crescem abaixo ou acima da temperatura de transição de rugosidade da superfície. Em 1966, Temkin[4,56,57] aplicou campo médio no modelo SOS* bidimensional para um cristal de Kossel(cristal cúbico simples com interação entre os primeiros vizinhos). Tal modelo denominaremos simplesmente SOS, cuja hamiltoniana é dada por[58]

$$H = J\sum_{i=-\infty}^{\infty}\sum_{j=1}^{5} n_j(6-j), \qquad (3.1)$$

onde n_j é o número de átomos com número de coordenação j, e a soma é efetuada sôbre todas as camadas i, sendo que cada átomo solidificado na camada i+1 está necessariamente sobre outro solidificado na camada i. A hamiltoniana dada por (3.1) é equivalente a

$$H = J \sum_{<ij>} |h_i - h_j|, \qquad (3.2)$$

onde ‹ij› significa colunas primeiras vizinhas. Em 1971, Leamy e Jackson[58] fizeram a aproximação Bethe-Peirls e simulações Monte Carlo para esse mesmo modelo.

Surgem então diversos modelos SOS. Os mais estudados são BCSOS, FSOS e Gaussiana Discreta(DG)[59,60]. O modelo BCSOS é para um sistema cúbico de corpo centrado(bcc) e o FSOS(o F é devido à analogia com o modelo F[59]) é cúbico de face centrada(fcc). Os dois modelos podem ser mapeados no modelo de Seis Vértices[60](exatamente solúvel). A condição para tal mapeamento é que dois blocos vizinhos na superfície só podem diferir no máximo de um bloco de altura.

---

* SOS--Solid-On-Solid. Algumas vezes este modelo é denominado de Multicamadas[3]. O significado do modelo é explicado literalmente pelo seu nome. Cada bloco no estado sólido deve estar sôbre outro no estado sólido ou seja não existem saliências(os blocos são empilhados em colunas).

O modelo DG, possui a hamiltoniana

$$H = J \sum_{\langle i j \rangle} (h_i - h_j)^2 . \qquad (3.3)$$

Este modelo pode ser mapeado no modelo planar XY, dual do gás de Coulomb 2D. Tanto o modelo planar XY como o Seis Vértices, pertencem à mesma classe de universalidade denominada Kosterlitz-Touless(K-T)[59-65], que apresenta transição de fase de ordem infinita com a parte singular da energia livre na forma $F \sim \exp(-c/(T_R-T)^{1/2})$.

A discussão sôbre a ordem da transição de rugosidade para os modelos SOS em geral tem sido bastante polêmica. Weeks[59], Shugard, et. al.[63,64] , sugerem que todos esses modelos SOS citados acima pertençam à mesma classe de universalidade. Assim, como cada modelo SOS pode ser mapeado em algum modelo XY(Knops[65]), os correspondentes modelos planares também pertencem à mesma classe de universalidade. Já Swendsen[66,67], utilizando Monte Carlo, tem argumentado que a transição de rugosidade para o modelo simples cúbico pode ser de segunda ordem. Nienhuis et. al.[68], mostram num modelo TISOS("Triangular" e "Ising") que na faceta (111) a transição não é do tipo K-T. Neste modelo a rede é triangular e as diferenças entre alturas vizinhas é no máximo dois. Rys[69], demonstra que a transição de ordem infinita pode ser destruida, através de uma quebra de simetria "partícula-buraco" em um modelo em que são consideradas superfícies perfeitas, sem impurezas, com steps monoatômicos criados por excitação térmica.

Em nosso trabalho[70], há indícios, através de simulações, as quais veremos no item 3.2.1, que a transição de rugosidade para um sistema cúbico simples na face (100) seja de ordem infinita.

Foram feitos poucos experimentos para medir T_R , pelo fato da temperatura de fusão, previsto pela teoria[59], ser menor que T_R para a maioria dos materiais.

Recentemente foram efetuados experimentos para medir a temperatura de transição de rugosidade do Xenônio quando adsorvido na superfície de paládio[71]. Também foi efetuada uma análise da rugosidade em Níquel[72,73] através de difração por feixe atômico, evidenciando pela primeira vez a transição de rugosidade em superfícies metálicas(11m) com steps. Existe também um extenso trabalho com Hélio[74], onde o aparecimento de facetas planas(transição de rugosidade) na interface é analizado sob o ponto de vista teórico e alguns experimentos relacionados são revistos: eles incluem medidas das formas cristalinas e da dinâmica de facetas.

Experimentos para medir a rugosidade em sistemas em crescimento estão sendo desenvolvidos[75]. Tais medidas são feitas através de espalhamento de luz laser na interface cristalina cristal-líquido[76]. O modelo teórico utilizado, é o modelo de crescimento polinuclear[77](PNG-"polynuclear growth"). Tal modelo, consiste em considerar agregados em forma de disco que nucleiam em posições randômicas e então expandem-se até se encontrarem com outros agregados na mesma camada, formando desse modo, uma estrutura de multicamadas. Resulta, assim, uma estrutura semelhante e com as mesmas propriedades de uma superfície rugosa na escala monoatômica, só que numa escala maior. Nesta escala, é possivel utilizar comprimento de onda de luz visível para se medir flutuações na interface.

3.2 Simulação Monte Carlo e uma aproximação analítica unidimensional para o modelo SOS.

3.2.1. Método Monte Carlo aplicado ao modelo SOS.

Existem dois métodos para simular o modelo SOS para um sistema canônico. O primeiro é a troca de pares de

Gutmman[78], introduzida por Leamy e Jackson[58] para cristais. O método consiste no seguinte: uma molécula ou átomo("bloco") é destruida em um sítio da rede e criada em outro, preservando as propriedades do modelo SOS. Para tal fim considera-se colunas de blocos (veja fig. 2 abaixo) e a mudança("movimento") é efetuada variando a altura das colunas de +1 ou -1. A escolha das colunas é realizada gerando números aleatórios entre 1 e M, onde M é o número de colunas. A cada movimento calcula-se a diferença de energia ΔE. Se $\Delta E < 0$, o movimento é aceito e se $\Delta E > 0$, o movimento é aceito ou não com probabilidade $\exp(-\beta\Delta E)$(veja cap. II). O segundo método é o de criação e aniquilação[3] *. Uma coluna é sorteada aleatoriamente e sua altura é aumentada ou diminuida de 1 com a mesma probabilidade. Neste caso, quando o sistema está

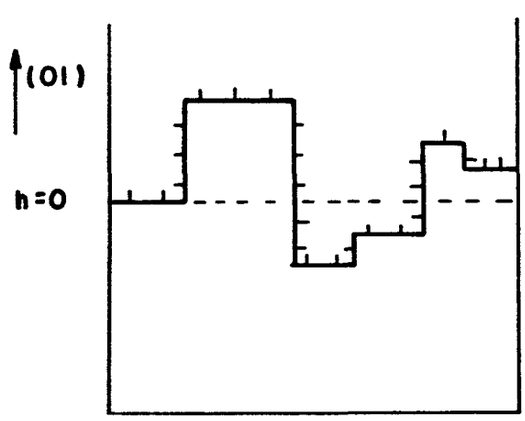


fig. 2:Micro-estado

---

* A rigor, considerando a rede cristalina como um todo, este sistema é gran-canônico, pois é permitido flutuações no número de partículas. Contudo, para o modelo SOS, onde as alturas das colunas de átomos podem ser consideradas estados, o sistema é canônico[3].

próximo do equilíbrio, o número de partículas é conservado na média, havendo pequenas flutuações. Aqui, vamos usar o segundo método por que a simulação é mais simples de realizar.

3.2.1.1 Modelo SOS Unidimensional

Inicialmente, para testar nosso método efetuamos a simulação para o modelo SOS unidimensional, cuja solução exata é conhecida . A hamiltoniana para este modelo é:

$$H = J \sum_i |h_i - h_{i-1}|, \qquad (3.4)$$

onde h_i são as alturas das colunas(veja fig. 2) na direção(01) a partir de uma linha de referência com i=1,2, ... N, sendo N o número de sítios ou colunas da rede e J é um "broken bond"*(aqui, J>0). Assim, a variação de energia devido à mudança ($\delta = \pm 1$) na altura da coluna sorteada é:

$$\Delta E = J(|h_i - h_{i-1} + \delta| - |h_i - h_{i-1}|) . \qquad (3.5)$$

Para comparar os resultados da simulação com os resultados exatos, calculamos a rugosidade local[1,9], cuja dedução fazemos a seguir, utilizando o método de Leamy e Jackson[58].

A expressão para a energia livre é:

$$F = \langle E \rangle - TS, \qquad (3.6)$$

onde E é a energia interna do sistema, T a temperatura absoluta S a entropia e ⟨⟩ denota a média no ensemble. Para volume constante podemos escrever:

---

* Um "broken bond" é definido por $-[(E_{ss}+E_{ff})/2 - E_{sf}]$, onde E_{ss} , E_{ff} e E_{sf} são energias de ligação sólido-sólido, fluido-fluido e sólido-fluido respectivamente.

$$dS = d\langle E\rangle/T. \tag{3.7}$$

Por outro lado a rugosidade média local é definida por[1]:

$$R = (\langle U\rangle - U_o)/U_o \ , \tag{3.8}$$

onde U é a energia total dos "broken bonds"(energia de superfície) para a superfície enrugada e U_o para a superfície plana (T=0). Esquematicamente um "broken bond" é indicado por ligações que "sobram"(mais exatamente é a energia necessária para quebrar uma ligação sólido-sólido) para ligar com outro bloco na superfície(veja fig. 2).

Podemos demonstrar também que (veja Apêndice D)

$$E_\mu/kT = -\ \alpha N_\mu + \alpha N_T/2 \ , \tag{3.9}$$

onde k é a constante de Boltzmann, N_μ é o número de pares de blocos sólidos para cada configuração μ, N_T é o número total de blocos(sólidos + fluidos) e $\alpha = 2J/kT$ * é o fator introduzido por Jackson[54,79] e J é a energia de um "broken bond".

Notemos que R, pela definição (3.8), é a fração de "broken bonds" ou também o número de ligações laterais sólido-fluido para a superfície enrugada dividido pelo número de ligações sólido-fluido para a superfície plana. Assim, sendo N o número de colunas, temos:

$$R = \langle \Delta N_{sf}\rangle/N \ , \tag{3.10}$$

onde ΔN_{sf} é a variação do número total de ligações sólido-fluido entre as fases enrugada e plana.

Por outro lado,

---

* $\alpha = 4J/kT$, para o modelo SOS em 2 dimensões.

$$\Delta N_{ef} = 2(N_T/2 - N_\mu), \tag{3.11}$$

onde $N_\mu = \sum_i \min(h_i, h_{i+1})$ é o número de pares de blocos sólidos. De (3.11), utilizando (3.9) temos que

$$\alpha\langle \Delta N_{ef}\rangle = 2(\alpha N_T/2 - \alpha\langle N_\mu\rangle) = 2(\langle E\rangle - E_o)/kT \tag{3.12a}$$

ou

$$\langle \Delta N_{ef}\rangle = 2(\langle E\rangle - E_o)/\alpha kT . \tag{3.12b}$$

Substituindo (3.12b) em (3.10) obtemos:

$$R = 2(\langle E\rangle - E_o)/\alpha NkT . \tag{3.13}$$

De (3.13) podemos escrever

$$\langle E\rangle = E_o + \alpha NkTR/2 . \tag{3.14}$$

Como αT = constante, calculando o diferencial de (3.14) temos

$$d\langle E\rangle = NkT\alpha dR/2 . \tag{3.15}$$

Substituindo (3.15) em (3.7) e integrando por partes o segundo membro vem:

$$S = \int_\infty^\alpha dS = Nk\int_\infty^\alpha \alpha\, dR/2 = Nk\alpha R(\alpha)/2\Big|_\infty^\alpha - Nk\int_\infty^\alpha R(\alpha)d\alpha/2 . \tag{3.16}$$

De (3.6) temos que

$$\Delta F = \Delta\langle E\rangle - T\Delta S , \tag{3.17}$$

e, substituindo (3.16) e a integral de (3.15) em (3.17) vem:

$$\Delta F = \alpha NkTR(\alpha)/2\Big|_\infty^\alpha - \alpha NkTR(\alpha)/2\Big|_\infty^\alpha + NkT\int_\infty^\alpha R(\alpha)d\alpha \tag{3.18a}$$

ou

$$\Delta F/NkT = \frac{1}{2}\int_\infty^\alpha R(\alpha)d\alpha . \tag{3.18b}$$

A energia livre para o resultado exato é[3]:

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

$$\Delta F/NkT = -\ln(\mathrm{ctgh}(\alpha/4)), \qquad (3.19)$$

e a rugosidade é obtida da derivada de (3.19) com relação a α :

$$R = \frac{2\,\partial(\Delta F/NkT)}{\partial\alpha} = \frac{1}{\mathrm{senh}(\alpha/2)} \quad . \qquad (3.20)$$

As curvas $R(\alpha)$ X $1/\alpha$ ($1/\alpha = kT/2J$) obtidas por Monte Carlo e (3.20), são mostradas na fig. 3. Os resultados são considerados satisfatórios.

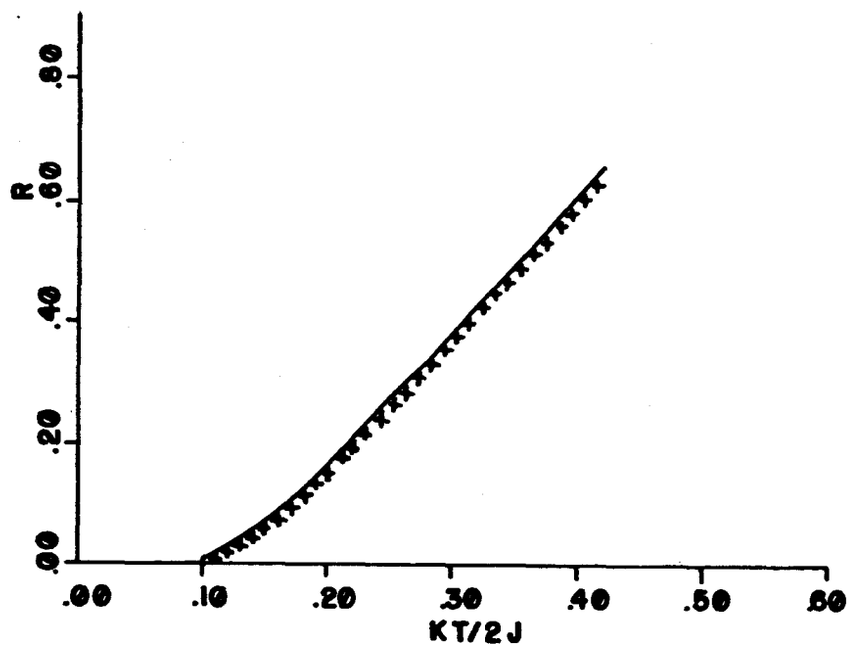


fig. 3: Rugosidade x $1/\alpha$ (SOS 1D)

Pontos - Monte Carlo

Linha Cheia - Solução Analítica

As variâncias($Var(X) = \langle X^2\rangle - \langle X\rangle^2$) e os desvios das grandezas obtidas(Energia e Rugosidade) foram calculadas. Os desvios foram obtidos através da fórmula(veja cap. II) :

$$X = [((\langle X^2\rangle - \langle X\rangle^2)/M)(2M_p + 1)]^{1/2} \ , \qquad (3.21)$$

onde X é a grandeza física, M é o número total de configurações e

M_p é o número de passos Monte Carlo descartados durante a simulação. Os desvios foram estimados como sendo 0.5% dos valores obtidos. Para o cálculo numérico da rugosidade utilizamos a expressão:

$$R_\mu = \sum_i |h_i - h_{i-1}|/N \ , \qquad (3.22)$$

a qual pode ser obtida de (3.10), utilizando (3.4).

3.2.1.2 Modelo SOS Bidimensional

A simulação do modelo SOS bidimensional é semelhante ao unidimensional. A diferença consiste em que as colunas são identificadas por uma matriz mXm e a hamiltoniana utilizada para simular o sistema é

$$H = J \sum_{i,j} \{|h_{i,j} - h_{i-1,j}| + |h_{i,j} - h_{i,j-1}|\}, \qquad (3.23)$$

onde $h_{i,j}$ são os elementos da matriz das alturas, com $i=1,2...,m$ e $j=1,2,....,m$, sendo $N=m^2$ o número de sítios da rede. Novamente os cálculos da Rugosidade e do Calor Específico são efetuados(veja figs. 4 e 5). Em ambas simulações são utilizadas condições de contorno periódicas.

Para o modelo SOS em 2 dimensões, a expressão para a Rugosidade (3.20) fica[5,8] $R = 4\,\partial(\Delta F/NkT)/\partial\alpha$. Da mesma forma que encontramos (3.22), obtemos:

$$R_\mu = \sum_{i,j} \{|h_{i,j} - h_{i-1,j}| + |h_{i,j} - h_{i,j-1}|\}/N \ ,$$

cujo valor médio é:

$$R = \frac{\sum_\mu R_\mu}{M} \ , \qquad (3.24)$$

sendo M o número de passos Monte Carlo por partícula utilizados e R_μ o valor da rugosidade para uma dada configuração μ.

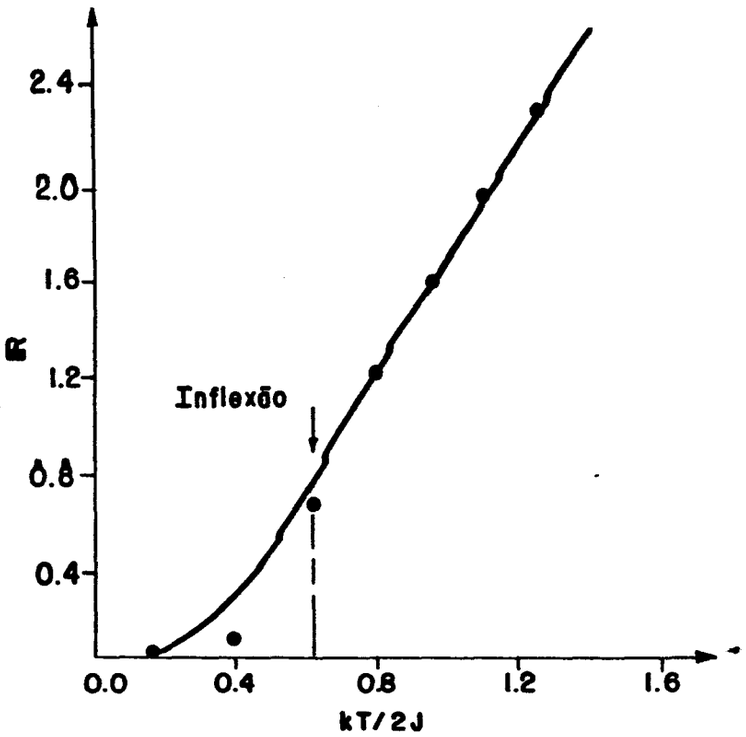


fig. 4: rugosidade local x temperatura. A linha cheia representa a aproximação analítica e os pontos a simulação Monte Carlo p/ m=100.

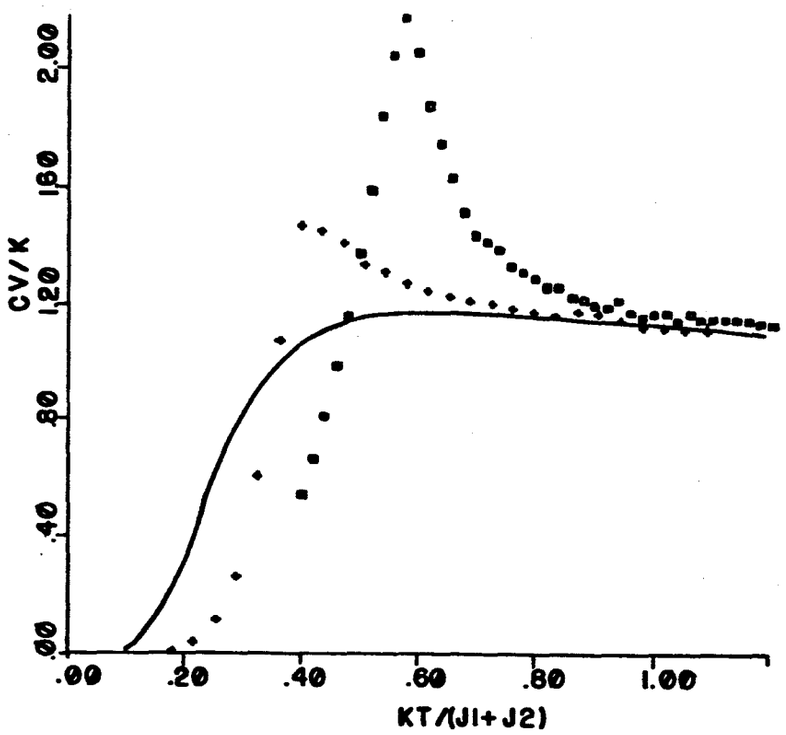


fig. 5: calor espec. x temperatura

a) Monte Carlo p/ o sistema isotrópico 2D(m=100) "+"
b) Monte Carlo p/ o sistema anisotrópico(J_1=20J_2) " o "
c) Aproximação analítica ou seja totalmente anisotrópico "—" (linha contínua)

No nosso caso, para 2D com um sistema 100X100, em regiões fora da transição de fase, foram geradas em torno de 6.25×10^7 configurações, com M=1250 e foram descartados 5 passos Monte Carlo por partícula(M_p=5). Para cada temperatura, o processo de construção da cadeia de Markov foi iniciada utilizando-se a última configuração da temperatura anterior. Na transição, chegamos a construir uma cadeia de Markov 5 vezes maior. Foram geradas ao redor de 10^4 configurações por segundo de UPC.

O diagrama em blocos do programa para simular uma superfície cristalina no equilíbrio é mostrado no Apêndice E.

3.2.2 Aproximação Analítica.

Suponhamos um modelo anisotrópico SOS de dimensões lineares mXm cuja hamiltoniana é dada por

$$H = J_1 \sum_{i,j} \{ |h_{i,j} - h_{i-1,j}| \} + J_2 \sum_{i,j} \{ |h_{i,j} - h_{i,j-1}| \}. \qquad (3.25)$$

Definindo $S_1 = \sum_{i,j} |h_{i,j} - h_{i-1,j}|$ e $S_2 = \sum_{i,j} |h_{i,j} - h_{i,j-1}|$, a função partição fica escrita

$$Z = \sum_{\{h_{i,j}\}} \exp(-\beta J_1 S_1 - \beta J_2 S_2), \qquad (3.26)$$

onde $\{h_{i,j}\}$ é a soma sobre todos os possíveis $h_{i,j}$, $i=1,2,...,m$ e $j=1,2,....,m$ e $\beta = 1/kT$. Suponha que a temperatura seja alta o suficiente, tal que possamos supor $S_1 = S_2$, isto é, que as somas independem da direção.

Neste caso (3.26) fica

$$Z = \sum_{\{h_{i,j}\}} \exp(-\beta (J_1 + J_2) S_1). \qquad (3.27)$$

Note que a expressão (3.27) agora representa um modelo unidimensional de m^2 colunas cuja solução foi obtida no item anterior. Observemos que o sistema acima é rico em kinks, pois planos independentes dificilmente formam steps. É de se

esperar que a aproximação seja boa para $T>T_R$, pois para tais temperaturas a energia livre dos steps vão a zero[1,59,80].

Temkin[56] interpretou a inflexão da curva da rugosidade para o campo médio(o qual para este modelo não apresenta transição de fase) como sendo correspondente ao ponto de transição de fase. Calculando o ponto de inflexão para a aproximação analítica obtemos T_I = 0.62(fig. 4). O que curiosamente está em excelente concordância com os melhores resultados para a temperatura de transição para a fase rugosa, estimados por Swendsen[67]. Comparando com os resultados da Simulação Monte Carlo para $J_1 = J_2$ e m=100, observamos que para $T>T_I$ a aproximação é razoável(veja fig. 4).

No Apêndice F, damos uma outra maneira de interpretar a aproximação analítica.

Fizemos também uma simulação para um caso altamente anisotrópico ($J_1=20J_2$) para verificar como este sistema se aproxima do modelo unidimensional. Na discussão abaixo ficará claro a relevância deste procedimento. Os resultados para o calor específico e para a rugosidade são mostrados nas figs. 5 e 6 respectivamente.

Observamos na curva do calor específico, para o caso do sistema isotrópico, grande semelhança na forma na região crítica com o modelo de Ising 2D[81], o que poderia nos levar a crer que a transição de rugosidade seria de segunda ordem. Entretanto, para o sistema anisotrópico, desaparece o máximo acentuado, o qual comparece no sistema Ising anisotrópico 2D, pois a anisotropia não deve destruir a ordem da transição de fase enquanto esta não diminuir a dimensionalidade do sistema. Além disso, realizando simulações para m=20,40,60,80 e 100 para o sistema isotrópico, verificamos que a temperatura onde se dá o máximo do calor específico depende muito fracamente do número de pontos da rede.

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

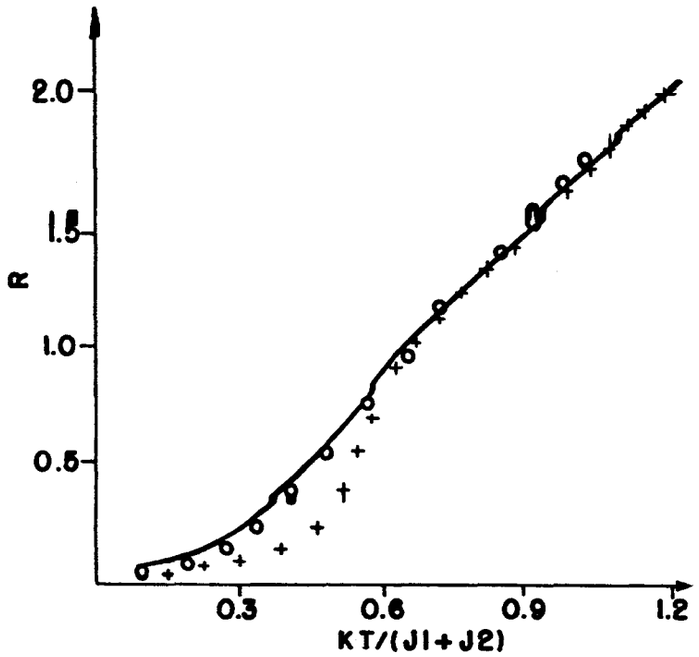


fig. 6: rugosidade x temperatura

a) Monte Carlo p/ o sistema isotrópico 2D(m=100) "+"
b) Monte Carlo p/ o sistema anisotrópico(J_1=20J_2) " o "
c) Aproximação analítica ou seja totalmente anisotrópico "—" (linha contínua)

Estes resultados sugerem que a transição de rugosidade para o modelo SOS usual não é de segunda ordem.

Podemos observar que a curva do calor específico(fig. 5) para o sistema isotrópico possui uma singularidade aparente na derivada primeira no valor kT/2J = 0.80, análogo ao apresentado pelo modelo planar XY [82] em baixas temperaturas. Para visualizar melhor esta possível transição, efetuamos uma simulação considerando um substrato. Tal substrato é simulado proibindo que as alturas sejam menores do que um certo valor(escolhemos o valor mínimo igual a zero). Nesta simulação medimos as concentrações nas diversas camadas e as alturas médias. Os resultados são mostrados nas figs. 7 e 8. Tais resultados indicam claramente uma anomalia em kT/2J = 0.80. A partir deste ponto as camadas são

todas populadas e a altura média dá um salto notável. O efeito do substrato parece ser somente dificultar a formação de superfícies em equilíbrio com temperaturas ao redor de 0.80, provocando uma grande variação de população das camadas nesta

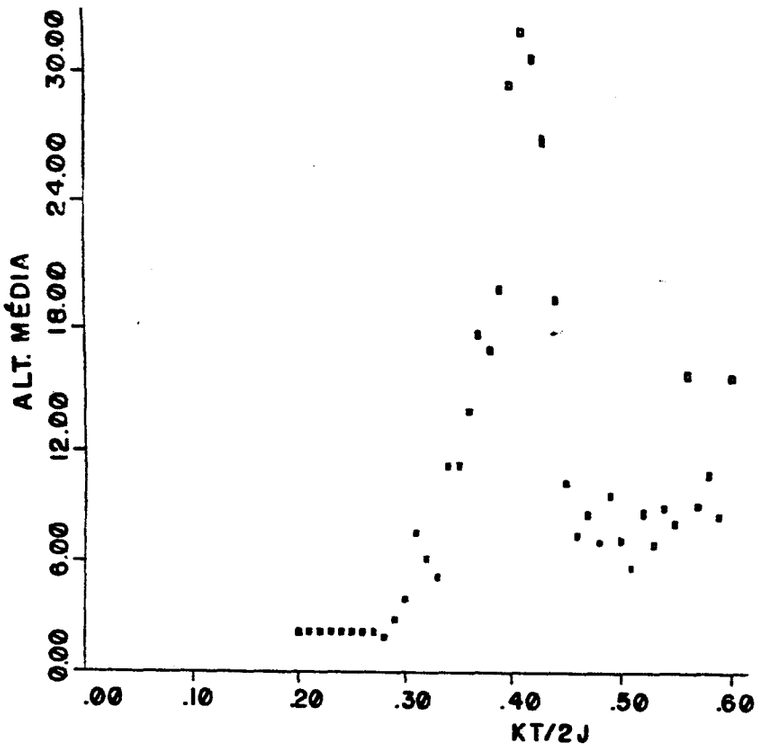


fig. 7: alturas médias para as diversas temperaturas com substrato.

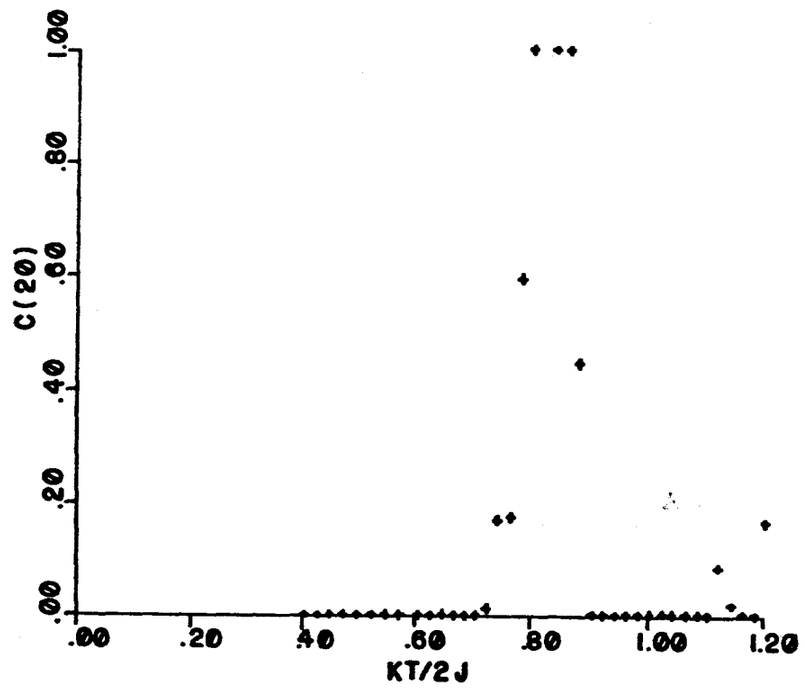


fig. 8: concentrações para diversas temperaturas.

região. Isto nos dá um forte indicativo que a transição de rugosidade não está próxima(ou coincidente) do máximo do calor específico, que fica em torno de $kT/2J = 0.60$.

A ordem desta transição ainda precisa ser esclarecida, embora pela semelhança da curva do calor específico com a mesma curva para o modelo XY [82], nos leva a crer que a transição é de ordem infinita. Uma prova definitiva pode ser dada através do cálculo da função correlação $G(r,r')=\langle(h(r)-h(r'))^2\rangle$, sendo $h(r)$ a altura na posição r da rede. A partir da transição de fase este comprimento diverge com $\ln(|r-r'|)$ [59]. Pelas limitações computacionais atual(muito UPC) não fizemos este cálculo.

3.3 Modelo SOS unidimensional com "Campo Estabilizante".

A fim de construirmos um modelo SOS solúvel, com uma hamiltoniana próxima do modelo usual exato, fizemos uma mudança no modelo SOS usual, a qual será dada abaixo.

Antes de efetuarmos a mudança no modelo SOS bidimensional, vamos dar uma breve revisão no sistema unidimensional para justificá-la. Lembremos que a hamiltoniana em uma dimensão do modelo SOS pode ser dada pela expressão (3.4), assim, a função partição fica

$$Z = \sum_{\{h\}} \exp(- \beta H(h)) \quad . \tag{3.28}$$

assim,

$$Z = \sum_{h_1} \sum_{h_2} \ldots \sum_{h_N} \exp(- J_i |h_i - h_{i-1}|) \ . \tag{3.29}$$

Efetuando a mudança de variável $\Delta_i = h_i - h_{i-1}$, nos permite reduzir (3.29) para

$$Z = \prod_{i=1}^{N} \sum_{\Delta_i=-\infty}^{\infty} \exp(- \beta J| \Delta i|) = (\sum_{\Delta=-\infty}^{\infty} \exp(- \beta J| \Delta |)^N , \qquad (3.30)$$

onde a expressão entre parênteses é facilmente calculada. Notemos que se construirmos a hamiltoniana

$$H' = J \sum_i |h_i| , \qquad (3.31)$$

ela nos fornece o mesmo resultado (3.30), pois a expressão (3.29) fica:

$$Z = (\sum_{h_i=-\infty}^{\infty} \exp(- \beta J|h_i|))^N , \qquad (3.32)$$

que é equivalente a (3.30).

Escrevamos agora a hamiltoniana para o sistema bidimensional de área igual a N = m x m:

$$H = J \sum_{i,j=1}^{m} [|h_{i,j} - h_{i-1,j}| + |h_{i,j} - h_{i,j-1}|]. \qquad (3.33)$$

Pelo que foi obtido anteriormente para o sistema unidimensional, esperamos que efetuando uma transformação semelhante na expressão (3.33), possamos obter um resultado que pode se aproximar do modelo SOS usual; pelo menos em alguma região. Assim, ao invés de (3.33) escrevemos:

$$H^* = J \sum_{i,j} [|h_{i,j} - h_{i-1,j}| + |h_{i,j}|] , \qquad (3.34)$$

na qual o termo $|h_{i,j}|$ atua como uma espécie de "campo estabilizante"(para uma melhor definição de campo estabilizante veja referência 59). Notemos que a expressão (3.34) não possui a mesma dimensionalidade de (3.33), pois podemos somar em j independentemente de i, isto ficará claro a seguir. Utilizando a expressão (3.34), a função partição fica:

CAPITULO IV

ESTUDOS DE LIQUIDOS SIMPLES

4.1 Introdução

Nesta introdução vamos dar uma visão geral sôbre líquidos simples. No item a seguir vamos calcular a equação de estado de um sistema de esferas duras bidimensionais(discos duros). Finalmente no item 4.3, utilizando a equação de estado obtida no item 4.2, construimos um diagrama de fase para um sistema de 224 discos duros através da simulação Monte Carlo. Tal diagrama nos revela uma transição de fase de primeira ordem.

Nos primeiros estudos quantitativos de líquidos eles eram tratados como meios contínuos. Provavelmente, Laplace fez a primeira tentativa com sucesso de tratar as propriedades macroscópicas de um líquido em termos de uma interação entre moléculas. Fazendo a hipótese simplificada de que a atração entre 2 moléculas é desprezível além de um alcance finito c, ele obteve expressões para o calor latente de evaporação e para a tensão superficial em termos de integrais envolvendo o potencial de interação. Comparando os valores numéricos para os dois resultados, ele deu uma estimativa grosseira de c, o "raio de influência" efetivo de uma molécula, provavelmente a primeira estimativa válida[13].

Tem-se imaginado ao longo do tempo que a densidade finita da matéria implica que as moléculas precisam repelir uma às outras em distâncias curtas e que a coesão em sólidos implica em alguma atração entre moléculas. Em 1850, Berthelot estabeleceu experimentalmente que líquidos também tem forças de coesão finitas. Então, atingimos a idéia de moléculas praticamente

$$Z = \sum_{\{h\}} \exp(- \beta H'') , \qquad (3.35)$$

ou

$$Z = \sum_{h_{1,1}} \cdots \sum_{h_{1,m}} \sum_{h_{2,1}} \cdots \sum_{h_{2,m}} \cdots \sum_{h_{m,m}} \exp(-\beta J \sum_{i,j} [|h_{i,j} - h_{i-1,j}| + |h_{i,j}|]), \qquad (3.36)$$

ou

$$Z = \sum_{h_{1,1}} \cdots \sum_{h_{m,m}} \prod_{i=1}^{m} \prod_{j=1}^{m} \exp(- \beta J[|h_{i,j} - h_{i-1,j}| + |h_{i,j}|]). \qquad (3.37)$$

Observemos que para uma dada configuração temos somas do tipo:

$$\begin{array}{l}
|h_{11} - h_{01}|+|h_{11}| \; ; \; |h_{12} - h_{02}|+|h_{12}| \; ;....; \; |h_{1m} - h_{0m}|+|h_{1m}| \\
|h_{21} - h_{11}|+|h_{21}| \; ; \; |h_{22} - h_{12}|+|h_{22}| \; ;....; \; |h_{2m} - h_{1m}|+|h_{2m}| \\
|h_{31} - h_{21}|+|h_{31}| \; ; \; |h_{32} - h_{22}|+|h_{32}| \; ;....; \; |h_{3m} - h_{2m}|+|h_{3m}| \\
- \qquad\qquad\qquad\qquad - \qquad\qquad\qquad\qquad - \\
- \qquad\qquad\qquad\qquad - \qquad\qquad\qquad\qquad - \\
- \qquad\qquad\qquad\qquad - \qquad\qquad\qquad\qquad - \\
- \qquad\qquad\qquad\qquad - \qquad\qquad\qquad\qquad - \\
- \qquad\qquad\qquad\qquad - \qquad\qquad\qquad\qquad - \\
- \qquad\qquad\qquad\qquad - \qquad\qquad\qquad\qquad - \\
|h_{m1}-h_{m-1,1}|+|h_{m1}|;|h_{m2}-h_{m-1,2}|+|h_{m2}| \; ;....;|h_{mm}-h_{m-1,m}|+|h_{mm}|
\end{array}$$

Notemos que $h_{m,m}$ só aparece no último termo, assim, podemos efetuar a soma em $h_{m,m}$ inicialmente:

$$S_1 = \sum_{h_{m,m}=-\infty}^{\infty} \exp(- \beta J[|h_{m,m} - h_{m-1,m}| + |h_{m,m}|]) . \qquad (3.38)$$

A soma acima é função de $\exp(- \beta J|h_{m-1,m}|)$.

A função partição é obtida somando na sequência:

$$\sum_{h_{1,1}} \cdots \sum_{h_{1,m-1}} \cdots \sum_{h_{m,m-1}} \cdots \sum_{h_{m-1,m}} \sum_{h_{m,m}} \exp(- \beta J \sum_{i,j=1} |h_{i,j}-h_{i-1,j}|+|h_{i,j}|), \qquad (3.39)$$

usando as condições de contorno:

$$h_{0,i} = 0 \quad , \; i = 1,2,.....,m .$$

A fim de resolver a soma acima, devemos resolver primeiramente a soma genérica(o motivo disto ficará claro adiante):

$$S = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \exp(- J_1|h - a| - J_2|h|) . \qquad (3.40)$$

A soma (3.40) é facilmente resolvida notando que $S(a) = S(-a)$, assim, basta supormos $a>0$, e chegamos ao resultado:

$$S = \frac{\exp(-J_1|a|) - \exp(-J_2|a|)}{\exp(J_2 - J_1) - 1.} + \frac{\exp(-J_2|a|)}{\exp(J_1 + J_2) - 1.} + \frac{\exp(-J_1|a|)}{\exp(J_1 + J_2) - 1.} + \exp(-J_1|a|) , \qquad (3.41)$$

ou

$$S = \left(\frac{1.}{\exp(J_2 - J_1) - 1.} + \frac{1.}{\exp(J_1 + J_2) - 1.} + 1.\right)\exp(-J_1|a|) + \left(\frac{1.}{\exp(J_1 + J_2) - 1.} - \frac{1.}{\exp(J_2 - J_1) - 1.}\right)\exp(-J_2|a|) , \qquad (3.42)$$

com $J_2 \neq J_1$. No caso em que $J_2 = J_1$ obtemos

$$S = |a|\exp(-J_1|a|) + (\mathrm{cotgh}(J_1))\exp(-J_1|a|) . \qquad (3.43)$$

Antes de prosseguir, vamos demonstrar que termos do tipo

$$\sum_a f(a)|a|\exp(-J_*|a|) , \qquad (3.44)$$

onde $f(a)$ é uma função qualquer de um número inteiro a, e J_* é proporcional a βJ; podem ser ignorados na função partição, pois não contribuem para a energia livre por partícula no limite termodinâmico.

Suponha que a função partição seja dada por

$$Z = \sum_a f(a)|a|\exp(-J_*|a|) + c\sum_a f(a)\exp(-J_*|a|) , \qquad (3.45)$$

onde c é alguma constante e $f(a)$ uma função qualquer de a.

Definindo $Z^* = \sum_a f(a)\exp(-J_*|a|)$, (3.45) fica escrita:

$$Z = -\frac{\partial Z^*}{\partial J_*} + cZ = (c - \frac{\partial \ln(Z^*)}{\partial J_*})Z^* . \qquad (3.46)$$

A energia livre por partícula é dada por:

$$\frac{F}{N} = -\frac{kT}{N}\ln(Z) = -\frac{kT}{N}\ln(c - \frac{\partial \ln(Z^*)}{\partial J_*}) - \frac{kT}{N}\ln(Z^*) . \qquad (3.47)$$

Para que (3.47) seja não nula no limite termodinâmico($N \to \infty$), devemos ter $Z^* = A^N$, assim (3.47) ficará:

$$\frac{F}{N} = -\frac{kT}{N}\ln(c - N\frac{\partial \ln(A)}{\partial J}) - kT\ln(A) . \qquad (3.48)$$

O primeiro termo de (3.48) é da ordem de $\ln(N)/N$, que vai a zero quando $N \to \infty$ portanto o primeiro termo de (3.45) não precisa ser considerado.

Vemos com essa demonstração que o único termo que precisamos considerar de (3.43), para o cálculo de (3.39), é o termo $\exp(-J_1|a|)$ (podemos também omitir a constante).

Podemos reescrever (3.42) na forma:

$$S = C(J_1,J_2)\exp(-J_1|a|) + C(J_2,J_1)\exp(-J_2|a|) , \qquad (3.49)$$

onde

$$C(J_1,J_2) = \frac{\sinh(J_2)}{2\sinh((J_2-J_1)/2)\sinh((J_2+J_1)/2)} \qquad (3.50)$$

A soma (3.39) pode ser reduzida, observando que existem somas iguais:

$$\sum_{h_{1,m}}\cdots\sum_{h_{m-2,m}}\sum_{h_{m-1,m}}\sum_{h_{m,m}} = \sum_{h_{1,m-1}}\cdots\sum_{h_{m,m-1}} = \cdots = \sum_{h_{1,1}}\cdots\sum_{h_{m,1}} ,$$

assim escrevemos Z:

$$Z = (\sum_{h_1} \cdots \sum_{h_m} \exp(-\beta J \sum_{i=1} [|h_i - h_{i-1}| + |h_i|]))^m . \qquad (3.51)$$

Por simplicidade, fazemos $\beta = 1$. O indice j pode ser omitido, pois a soma em j já foi efetuada, evidenciando assim, a unidimensionalidade do sistema.

A primeira soma é em h_m e o resultado é $\exp(-J|h_{m-1}|)$, a próxima é

$$S_2 = \sum_{h_{m-1}} \exp(-J|h_{m-1}-h_{m-2}| - 2J|h_{m-1}|) ,$$

$$J_1 = J \quad e \quad J_2 = 2J ,$$

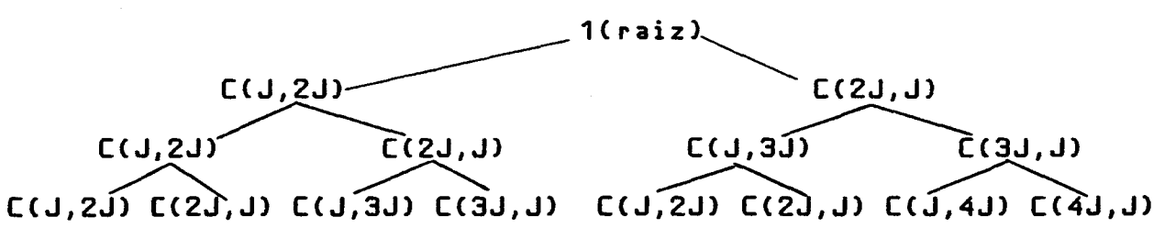
portanto

$$S_2 = C(J,2J)\exp(-J|h_{m-2}|) + C(2J,J)\exp(-2J|h_{m-2}|) , \qquad (3.52)$$

a próxima soma é em h_{m-2} e cada termo de (3.52) contribui para dois produtos, dando:

$$S_3 = C(J,2J)[C(J,2J)\exp(-J|h_{m-3}|) + C(2J,J)\exp(-J|h_{m-3}|)] +$$
$$C(2J,J)[C(J,3J)\exp(-J|h_{m-3}|) + C(3J,J)\exp(-J|h_{m-3}|)] . \qquad (3.53)$$

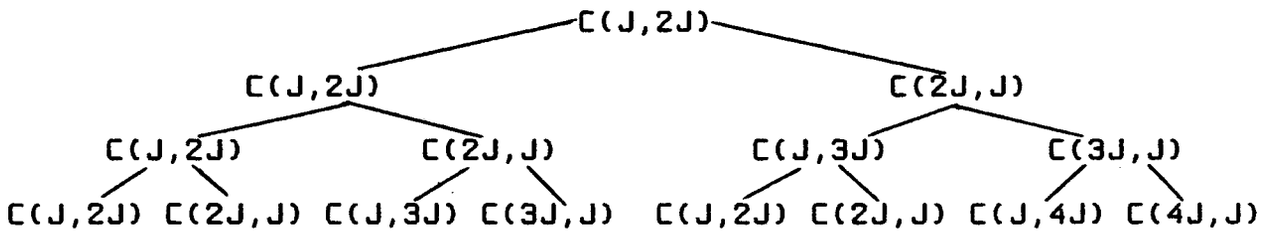
Seguindo o raciocínio, montamos um diagrama do tipo árvore(de Cayley) em que a soma de todos os possíveis produtos de nodos seguindo os ramos da raiz até o extremo é a própria função partição. O primeiro termo(C(J,J)) pode ser ignorado, assim, colocamos 1 em seu lugar.



Para $N \to \infty$, os nodos dos ramos da direita(Z_d) estão relacionados com os nodos da esquerda(Z_e) por :

$$Z_e = (C(J,2J) + 1.)^2 Z_d , \qquad (3.54)$$

assim para calcular a função partição basta considerarmos um dos ramos, por exemplo, o da esquerda :



Fizemos o cálculo da função partição numericamente, utilizando a árvore acima(com m = 100, pois já dá uma boa convergência) e calculamos a rugosidade. Comparamos os resultados com Monte Carlo e a aproximação analítica através dos gráficos mostrados na figura 9. Vemos que o modelo SOS unidimensional com "campo" se aproxima melhor do modelo SOS usual do que a aproximação analítica . Isto pode ser entendido observando que este modelo possui uma hamiltoniana mais próxima do modelo usual que a aproximação analítica.

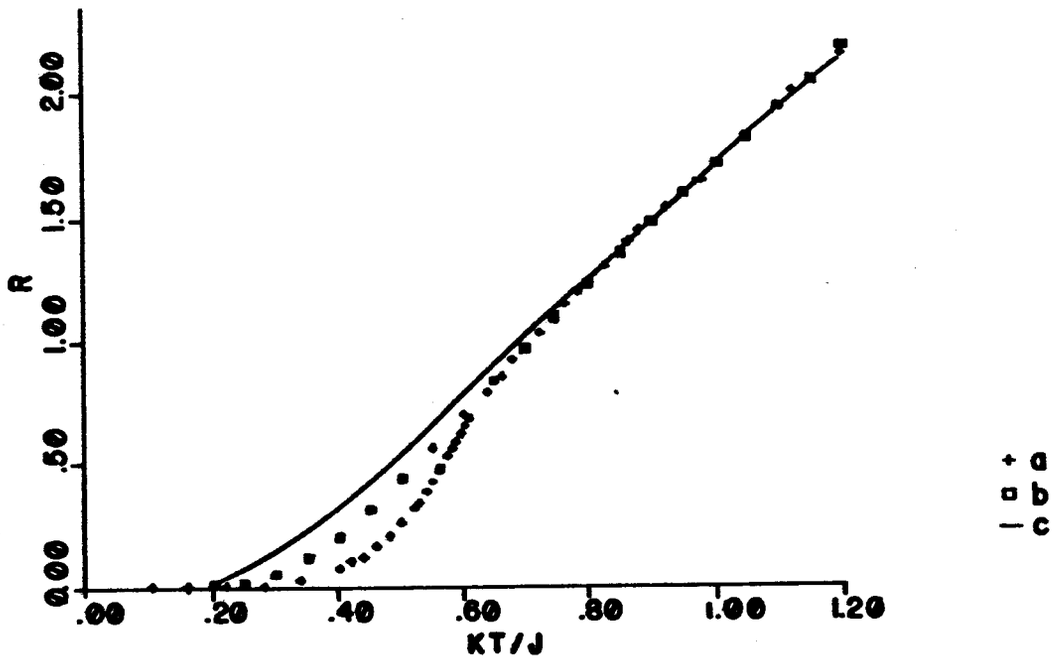


fig. 9: Rugosidade x kT/2J
a)Monte Carlo
b)Modelo SOS unidimensional com "campo estabilizante"
c)Aprox. Analítica

impenetráveis além de uma certa distância, e um diâmetro efetivo, mas, para alguma distância maior, elas são ligadas por forças atrativas(fig. 1)[13].

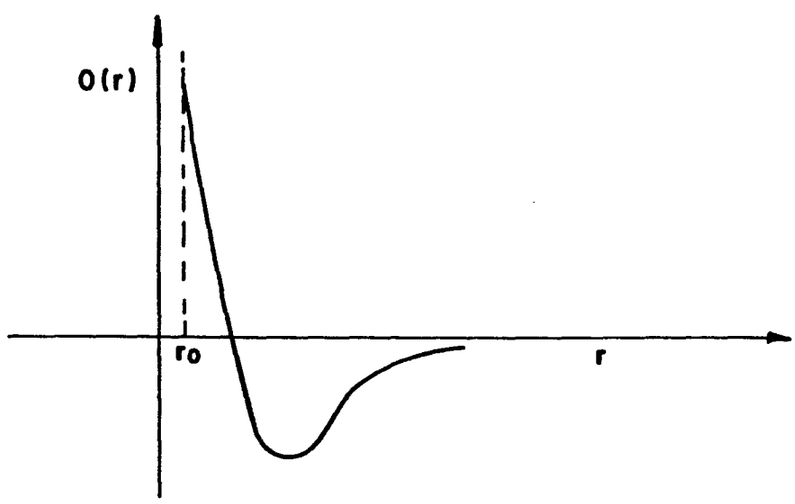


fig. 1: Potencial caracteristico de interação molecular. (r_o=raio efetivo da molécula)

Por líquido simples entendemos aquele que é composto por apenas um tipo de átomo(ou molécula) e cuja interação entre eles pode ser descrita por um potencial efetivo independente de fatores externos ou de variáveis termodinâmicas. A nível atômico, o estado da matéria pode ser determinado pela função distribuição radial g(r)[13,44], sendo g(r)dV o nº de átomos(ou moléculas) em um elemento de volume dV à uma distância r de um átomo fixo. Os átomos no estado sólido cristalino mostram um ordenamento de longo alcance, enquanto que no estado líquido não.

Existe uma variedade de teorias para descrever o estado fluido da matéria bem como para descrever o estado sólido[13]. Tais teorias se ajustam bem para altas e baixas densidades. Contudo na transição de fase elas falham(pelo menos quantitativamente[83]), assim, o melhor meio de ataque nesta região é através de

simulações[13,84]. Os estudos de líquidos simples se iniciam com estudos de esferas duras.

Neste trabalho, estamos interessados principalmente na transição de fase líquido-sólido de esferas duras. Tal transição é de origem geométrica[13], pois, ela aparece em sistemas de potencial de muito curto alcance. Simulações Monte Carlo não tem tido sucesso[85](como dinâmica molecular[86]) para revelar nitidamente tal transição no sistema em apreço. Esta transição é revelada pelo aparecimento do "Loop de van der Waals", que indica uma coexistência de fases. O loop possui três regiões como indicado na fig. 2. Na região A, temos estados metastáveis em que

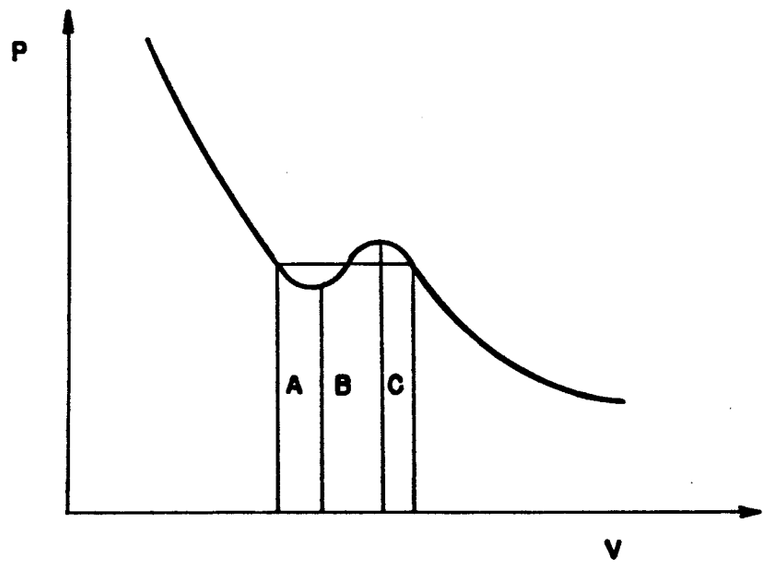


fig. 2 : Loop de van der Waals

predomina o estado sólido a baixa pressão. Na região B temos estados instáveis e o sistema oscila rapidamente entre sólido a baixa pressão e líquido a alta pressão. O fato dos valores médios da pressão nesta região darem uma compressibilidade negativa para o sistema(o que é fisicamente impossível) foi explicado por Alder e Wainwright[86]. No caso do cálculo da curva de transição por

simulação, o sistema utilizado é pequeno(poucas partículas dentro de uma caixa). Portanto, nem todos os estados relevantes são percorridos, pois na região da transição de fase correlações de longo alcance* são importantes. Por exemplo, é impossivel encontrar cristalites de tamanho médio maior que o número de partículas dentro da caixa. Por outro lado, existe uma quantidade de energia livre não desprezível para formar interfaces[87]. Desta forma os efeitos de "tensão superficial" deveriam ser incluidos na equação de estado. Além disso as condições de contorno periódicas geram correlações que não existem em um sistema real. Na região C, os estados metastáveis líquidos a alta pressão predominam.

Nesta dissertação retomamos este problema com sucesso.

4.2. Equação de Estado para Sistemas Bidimensionais[13,44]

Em princípio, muitas propriedades termodinâmicas de um sistema podem ser derivadas a partir da equação de estado, dai nosso interesse nela. Iremos aqui, deduzir a equação de estado a partir da função partição de um sistema 2D para um ensemble NVT. A função partição para tal sistema é[88]:

$$Q_N = \frac{1}{\lambda^{2N} N!} \int_V d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \ldots d\vec{r}_N \exp(-\beta U_N), \qquad (4.1)$$

$$\lambda = \left(\frac{\beta h^2}{2 \pi m}\right)^{1/2} ,$$

---

* Aqui, correlação de longo alcance significa que uma partícula está correlacionada com outra a uma distância maior que L, o comprimento da caixa.

sendo $\beta = 1/kT$, h a cte de Planck, m a massa de uma partícula, $\vec{r}_i$ a posição de uma partícula i e U_N a energia interna do sistema. A energia livre de Helmholtz é:

$$A_N(V,T) = -kT\ln Q_N \ , \tag{4.2}$$

e a pressão é definida por

$$p = -\left(\frac{\partial A_N}{\partial V}\right)_{N,T} \ . \tag{4.3}$$

A energia interna do sistema, pode ser escrita em termos da interação $u(r_{ij})$ entre as partículas($r_{ij}=|\vec{r}_i-\vec{r}_j|$)

$$U_N = \frac{1}{2}\sum_i \sum_j{}' u(r_{ij}) \ , \tag{4.4}$$

onde a "linha" na somatória em j significa $i \neq j$. Considerando um sistema quadrado de dimensões L, com condições de contorno periódicas escrevemos(veja cap. II, fórmula (2.11)):

$$U_N = \frac{1}{2}\sum_i \sum_j{}' u(r_{ij}) + \frac{1}{2}\sum_{\vec{m}}{}' \sum_i \sum_j{}' u(|L\vec{m} + \vec{r}_{ij}|) \ , \tag{4.5}$$

a "linha" na somatória em $\vec{m}$ significa $\vec{m} \neq 0$ e $\vec{m}=(m_1,m_2)$, um vetor com componentes inteiras. Substituindo (4.2) em (4.3) e utilizando (4.1) em (4.5) vem

$$\frac{PV}{NkT} = 1 - \frac{\langle W_N \rangle}{2NkT} \ , \tag{4.6}$$

onde

$$W_N = \frac{1}{2}\sum_i \sum_j{}' r_{ij} \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}} + \frac{1}{2}\sum_{\vec{m}}{}' \sum_i \sum_j{}' |L\vec{m} + r_{ij}| \frac{\partial u(|L\vec{m} + \vec{r}_{ij}|)}{\partial r_{ij}} \ . \tag{4.7}$$

A expressão (4.6) é denominada forma de virial para a equação de

estado. Geralmente, a soma em $\vec{m}$ faz com que o cálculo de (4.6) seja impraticável, a menos que u(r) vá a zero para algum intervalo fixado. Por isso, um método bastante utilizado é o truncamento do potencial(veja cap. II) para algum $r>r_c$.

No caso de discos duros(ou esferas duras), ou para um sistema com potencial descontínuo com algum "salto", o valor médio de W_N não pode ser calculado diretamente. Assim, é conveniente exprimir (4.6) em termos da função distribuição radial g(r). Usando a definição de g(r) dada no item 4.1 e substituindo as somas em i,j em (4.7) por uma integral no volume escrevemos:

$$\langle W_N \rangle = \frac{N}{2} \int_V d\tau \, r \frac{\partial u(r)}{\partial r} \langle g(r) \rangle \quad , \tag{4.8}$$

o fator N é devido que a média se refere a todas as partículas em um sistema canônico. Substituindo o elemento de volume $d\tau$ para duas dimensões escrevemos:

$$\langle W_N \rangle = N\pi \int_0^\infty dr r^2 u'(r) \langle g(r) \rangle \quad , \tag{4.9}$$

onde u'(r) é a derivada de u(r) com relação a r.
Levando (4.9) em (4.6) obtemos

$$\frac{PV}{NkT} = 1 - \frac{\beta\pi}{2} \int_0^\infty dr r^2 u'(r) \langle g(r) \rangle \quad . \tag{4.10}$$

Suponha agora que u(r) seja descontínuo para valores de r iguais a r_d . Notemos que $g(r)\exp(\beta u(r))$ é usualmente contínuo para todo r, assim, podemos escrever

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{\pi}{2} \int_0^\infty dr r^2 [e^{\beta u(r)} \langle g(r) \rangle] \frac{d(e^{-\beta u(r)})}{dr} \quad . \tag{4.11}$$

A integral em (4.11), separando as descontinuidades em u(r),

fica:

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{\pi}{2}\sum_{d} r_d^2[e^{\beta u(r_d)}\langle g(r_d)\rangle]\{e^{-\beta u_+(r_d)} - e^{-\beta u_-(r_d)}\} -$$

$$- \frac{\beta\pi}{2}\int_0^\infty dr\, r^2 u_c'(r)\langle g(r)\rangle \ , \qquad (4.12)$$

onde $u_c(r)$ denota a parte contínua de $u(r)$ e u_+ e u_- são respectivamente os potenciais à direita e à esquerda dos pontos de descontinuidade.

Para um sistema de discos duros temos $u_+(r_d) = 0$, $u_-(r_d) =$ e $u_c(r) = 0$, onde $r_d = d_o$ o diâmetro do disco. Neste caso (4.12) fica

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{\pi}{2} d_o^2 \langle g(d_o)\rangle \ . \qquad (4.13)$$

Da maneira como $g(r)$ foi definido, $\bar{n} = \langle g(d_o)\rangle$ é o número médio de partículas por unidade de volume que circundam qualquer partícula do sistema.

4.3 Transição de Fase em um Sistema de Discos Duros através da Simulação Monte Carlo[89].

Recentemente, foram realizadas simulações Monte Carlo associadas com Dinâmica Molecular(MCDM)[90]. Tais procedimentos, forneceram dados com precisão de 1 parte em 10^4 para a equação de estado de um sistema clássico de discos duros, para o volume reduzido $\tau = \rho_o/\rho$ no intervalo de $\tau = 1.4$ a 30.,onde ρ é a densidade do sistema e ρ_o a densidade para a configuração compactada. Porem quando τ é reduzido, a mesma precisão não é facilmente encontrada e de fato, para $\tau \sim 1.32$, foi mostrado[86] que um sistema de 870 discos duros sofrem uma transição de fase. A transição fluido-sólido era localizada pela observação de um

"loop de van der Waals" para $1.26 < \tau < 1.32$, usando o procedimento da Dinâmica Molecular(DM). Posteriormente, foram realizados extensivos cálculos Monte Carlo(MC)[48,91] e o loop de van der Waals não foi reproduzido, presumivelmente devido a deficiência em percorrer as configurações mais importantes para densidades dentro do loop. Aqui, retomamos este problema e mostramos como é possivel reproduzir o loop de van der Waals para um sistema de 224 discos duros, recobrando algumas caracteristicas da bem sucedida simulação DM para um sistema de 870 discos duros[86].

As idéias básicas do melhoramento apresentado aqui, é fazer uso de uma maneira peculiar da técnica de "importance sampling"[49], introduzida por Metropolis et al.[47] (veja cap. II), mas(ironicamente) nunca integralmente usada em suas simulações para um sistema de discos duros.

A fim de encontrar uma cadeia de configurações de comprimento adequado, tendo em mente economizar tempo de computação, aproveitamos o fato do uso de um potencial de curtíssimo alcance e ao invés de examinarmos todas as N-1 interações dos discos deslocados com outros discos, consideramos apenas uma classe muito menor de vizinhos. Porém, a essência de nosso método (ainda) é encontrar dentre todas as configurações de um ensemble canônico, as mais representativas. Embora seja claro que certas classes de configurações são mais importantes que outras, no sentido de ter mais elementos, o jogo com a chance $\exp(-\Delta E/kT)$ é ineficaz, visto que qualquer configuração em que os discos não se superpõem tem o mesmo peso($\Delta E=0$ para qualquer movimento). De fato, é observado que no intervalo de confusão*,

---

* Intervalo de valores de τ em que os valores da Pressão calculados pela simulação dependem drasticamente das condições iniciais.

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

$1.29 < \tau < 1.36$, os discos estão sujeitos a serem capturados por "armadilhas" topológicas(lugares de difícil acesso para certas configurações do sistema) e, assim, a consequente manifestação de dificuldades ergódigas.

O método apresentado aqui tem o mesmo objetivo do método usado por Hansen e Verlet[92] no caso de sistemas com potencial Lennard-Jones, i. é., inibir flutuações , previlegiando situações mais próximas de configurações homogêneas.

Vamos iniciar, considerando um sistema arbitrariamente grande, de volume V e N partículas. Dividimos este volume em um grande número de r subunidades(células idênticas), com um volume $v = V/r$, sendo cada uma estatisticamente grande, contendo uma média de N/r partículas. Considerando uma célula particular c_n, o valor de equilíbrio $\langle A \rangle$ de alguma quantidade intensiva A, de interesse, pode ser expressa por

$$\langle A \rangle_c = \frac{\sum_{(s)} A(s) \exp[-\beta (E_s - \mu N_s)]}{\sum_{(s)} \exp[-\beta (E_s - \mu N_s)]}, \qquad (4.14)$$

onde o subescrito c em $\langle A \rangle_c$ indica a média no ensemble da célula , E_s a energia de um dado elemento do ensemble do sistema, N_s o número de partículas do mesmo. A soma percorre todo conjunto de estados: $\sum_{(s)} = \sum_{N_s} \int \{dq\}$ (aqui, estado é definido por um dado ponto no espaço das configurações, varrido por todas as coordenadas canônicas de sistemas com 0,1,2,.... partículas) e μ o excesso de potencial químico medido relativamente a μ_o de um gás perfeito com a mesma massa, densidade e temperatura[93,94].

Vamos agora representar a série de todos estados da célula c_n por $\{x_i\}_{cn}$, onde i denota o(s) estado(s). Então, formamos um ensemble canônico modificado, através de um produto cartesiano de réplicas :

$$\{X_k\}_v = \{x_i\}_{c1} \otimes \{x_j\}_{c2} \otimes \ \ldots \otimes \{x_r\}_{cr} \ . \qquad (4.15)$$

Assim, um ponto particular X_k no espaço das configurações modificado é obtido, escolhendo um estado particular para cada célula e multiplicando-os de acordo com a regra do produto cartesiano. Devido ao tamanho macroscópico das células, a média delas num sistema gran-canônico, $\langle A\rangle_c$ é idêntica à média no ensemble canônico modificado $\langle A\rangle_v$, i. é., $\langle A\rangle_c=\langle A\rangle_v$. Note que, apesar da flutuação no número de partículas n_i em cada célula, impusemos a lei de conservação: $\sum_i n_i = N$ com $dN(t)/dt=0$.

Nosso procedimento MC segue os passos delineados acima, i. é., percorremos os pontos $\{x_i\}_c$ de cada célula, construindo uma trajetória aleatória de pontos $\{X_k\}_v$ definidos por (4.15), usando probabilidades de transição :

$$T_{ij} = T_{ij}[(x_i)_{c\,a}(x_i)_{c\,d} \in X_i \rightarrow (x_j)_{c\,a}(x_j)_{c\,d} \in X_j] \ ,$$

de uma configuração para outra, e tomamos a média $\langle A\rangle$ sôbre $\{X_k\}_v$. As quantidades entre colchetes indicam transições de um estado i para um estado j devido ao movimento de uma partícula, por exemplo, da célula c_d(doadora) para uma outra c_a(receptora)*. Assim, no máximo duas células podem ser envolvidas na transição $X_i \rightarrow X_j$ e o espaço $\{X_k\}_v$ é explorado caminhando através do espaço de fase $\{x_i\}_c$ para todas as células.

A fim de definir quantitativamente T_{ij} para um sistema de discos duros, iniciamos com a construção de probabilidades de transição $W_c((x_i)_{c_p} \rightarrow (x_j)_{c_p})$, vindo de um ponto $(x_i)_{c_p}$ do espaço de fase da célula c_p para outro $(x_j)_{c_p}$ da seguinte maneira: $W_c = \min(\exp(-a),1)$ onde $a = \beta\,(\Delta E - \mu\, n_{ij})$. A quantidade ΔE é a variação da energia, i. e., $\Delta E= 0$ ou infinito, e $n_{ij} = n_j - n_i$ onde n_j é o número de partículas no estado x_j. Portanto, a probabilidade de ter simultâneamente duas configurações

---

* Note que a lei de conservação $dN/dt = 0$ é automaticamente levada em conta.

específicas nas células c_a e c_d relativamente a uma configuração de referência $(x_o)_c$ com $(n_{ca} + n_{cd})/2$ partículas, é: $P_i = W_c((x_o)_c \rightarrow (x_i)_{ca}).W_c((x_o)_c \rightarrow (x_i)_{cd})$. T_{ij} é então definido como $\min(P_j/P_i, 1)$, o qual assume os valores zero, $\exp(-\mu)$ ou 1.

Utilizamos, como Metrópolis et. al., N=224, inicialmente numa rede triangular e dividimos o volume inicial em 56 caixas menores, cada uma contendo 4 discos(fig.3). Foi usada a condição periódica de contorno convencional para a caixa maior.

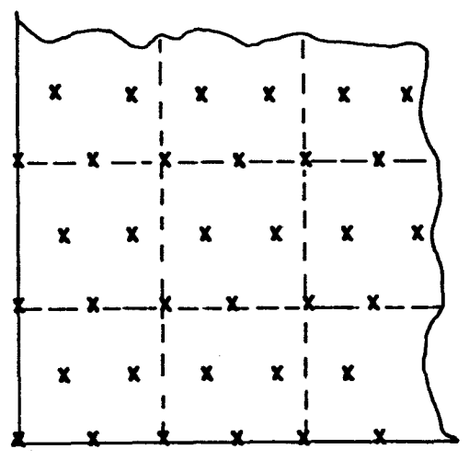


fig. 3: Config. inicial do sistema

Para dificultar as transições de uma célula para outra com maior número de discos, usamos uma restrição extra, i. e., convertemos μ em $\mu\Delta n$ na exponencial acima. Δn é a diferença entre o número de discos nas células receptora e doadora antes e depois do movimento respectivamente.

Nosso objetivo é calcular o número médio $\overline{n}$ de discos por unidade de volume que circundam cada disco, permitindo-nos calcular a equação de estado(veja equ. (4.13) do item anterior): $\phi = P/\rho kT = 1 + \pi d_o^2\overline{n}/2$, onde P é a pressão, e d_o o diâmetro

dos discos.

O número total de configurações geradas foram quebradas em M sequências sucessivas de m passos Monte Carlo por sítio(PMCS) cada, e então calculamos(veja cap. II, equ. (2.6)):

$$\phi_k = \frac{\Delta}{m} \sum_{i=p_k(\Delta)q_k} \phi(t_i) \quad , \tag{4.16}$$

onde $\phi(t_i)$ é a pressão reduzida devido a $i^{ésima}$ configuração gerada, $p_k=m(k-1)+1$, $q_k=mk$ e $p_k(\Delta)q_k$ significando "a partir de p_k até q_k com incremento de Δ PMCS", i. e., Δ PMCS eram descartados entre cada dois $\phi(t_i)$ considerado. A fim de obter um melhor conjunto de configurações estatisticamente independentes, usamos $\Delta=5$ para os casos $\mu=0$ e $\mu\neq0$, dando uma estimativa de erro mais significativa[51]. A estimativa MC para a média $\langle A\rangle$ então se reduz para

$$\bar{\phi} = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^{M} \phi_k \quad . \tag{4.17}$$

Na Tabela 1, listamos os valores da equação de estado para poucos valores de τ e μ*, junto com os resultados dos cálculos MCDM[90]. Nós não investigamos a dependência de μ com as dimensões do sistema e o número de subunidades. Porém, desde que a pressão na fase fluida não é fortemente afetada por esses parâmetros- menos que 1% no nosso caso para $\tau = 1.4$[90,95]- nós usamos o resultado de Erpenbeck e Luban[90] para predizer μ grosseiramente para cada τ. Para τ muito pequeno, observamos uma dificuldade ergódiga crescente com τ decrescente de 1.4 para dentro da região de transição, por outro lado, para μ muito grande a

---

* Para cálculos de potenciais químicos de esferas duras através do método MC, veja referência 93.

TABELA 1

Valores de $\phi = P/\rho kT$ para discos duros como função do volume reduzido τ, para valores diferentes de $\beta\mu$. Note que quando τ aumenta, o valor de $\beta\mu$ que leva a pressão perto dos resultados de Erpenbeck e Luban decresce, em concordância com o fato de que quando $\tau \to \infty$, $\beta\mu \to 0$.

τ	Erpenbeck e Luban[a]	$\beta\mu$ =0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
1.4	8.306	8.44	8.42	8.34	8.31	8.29
1.5	6.6074	6.71	6.64	6.62	6.59	-
1.6	5.4963	5.59	5.52	5.48	5.43	-
5.0	1.4983	1.50	1.47	1.44	1.44	-
10.0	1.2106	1.20	1.18	1.18	1.18	-
20.0	1.0974	1.09	1.08	1.07	1.07	-

(a) Referência 90

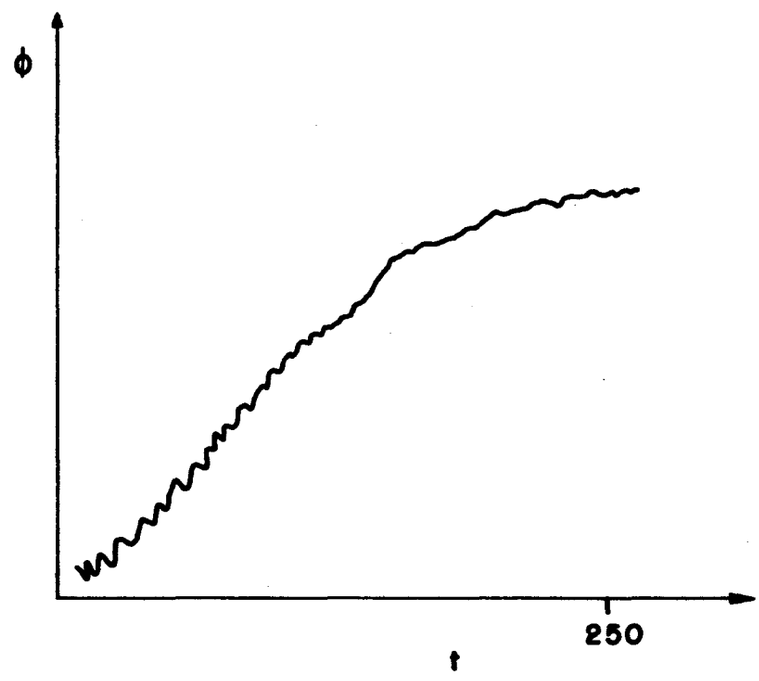


fig. 4: Relaxação de ϕ para o equilíbrio (τ = 1.4 , $\beta\mu$ = 5.0)

relaxação para o equilíbrio era muito lenta (veja fig 4). Além disso, os valores de μ que trazem a pressão perto dos resultados de MCDM[90] são aqueles que fazem a pressão atingir o valor de equilíbrio mais rápido. Fizemos também uma estimativa para o limite inferior de μ (τ =1.4) e encontramos $\beta\mu$ = 1.22(veja

Apêndice G), o que é coerente com o valor utilizado($\beta\mu$ =1.5).

Na fig. 5, mostramos os resultados para a pressão contra τ para $\beta\mu$ =0.0(quadrados vazios), e $\beta\mu$=1.5(circulos cheios). A curva contínua traçada para τ entre 1.25 e 1.40, para o caso $\beta\mu$ =0.0(i. e., reduzindo nosso método para o procedimento MC no ensemble canônico) mostra dois ramos desconectados, ou seja, os ramos de alta e baixa pressão[48]. Os quadrados vazios indicam a região(1.28< τ <1.31) indicam uma pobre estimativa da média canônica. Para $\beta\mu$ =1.5 a curva contínua através dos circulos cheios reproduz o loop de van der Waals para um sistema finito como foi encontrado pela primeira vez por Alder e Wainwright[86].

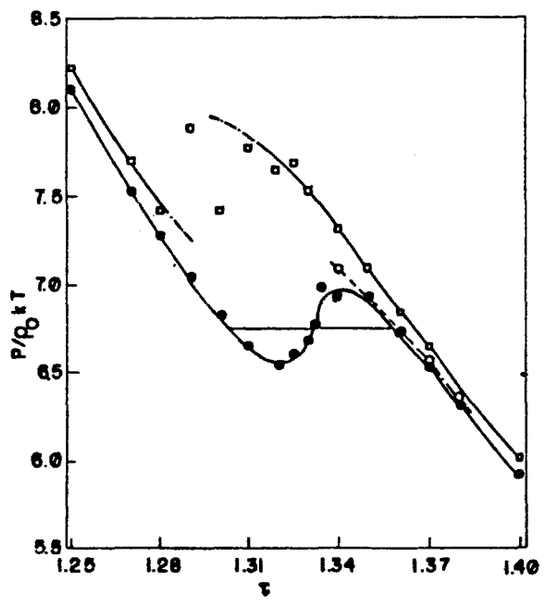


fig. 5: pressão reduzida ϕ contra o volume reduzido τ. Os circulos cheios representam a pressão reduzida para $\beta\mu$ = 1.5. Os vazios, ajustados pela linha pontilhada apresentam uma relaxação para dois patamares. Quadrados abertos representam a pressão reduzida para $\beta\mu$ = 0.0. As linhas pontilhadas indicam a região com uma estimativa pobre da média canônica. A precisão é discutida no texto.

Nossos resultados para a localização da pressão de equilíbrio na transição de fase(indicada pela linha horizontal na fig. 5), não podem ser comparados com os resultados de Alder e Wainwright porque a dependência do potencial químico com a dimensão do sistema não está esclarecido. Os circulos vazios apresentaram relaxação para dois patamares, com manifestação de estados metastáveis de longa duração(veja fig. 6)[96]: a pressão atinge o valor de equilíbrio nos valores indicados pelos pontos vazios, então ocorre um salto súbito e a pressão relaxa para valores mais baixos(correspondentes a circulos cheios).

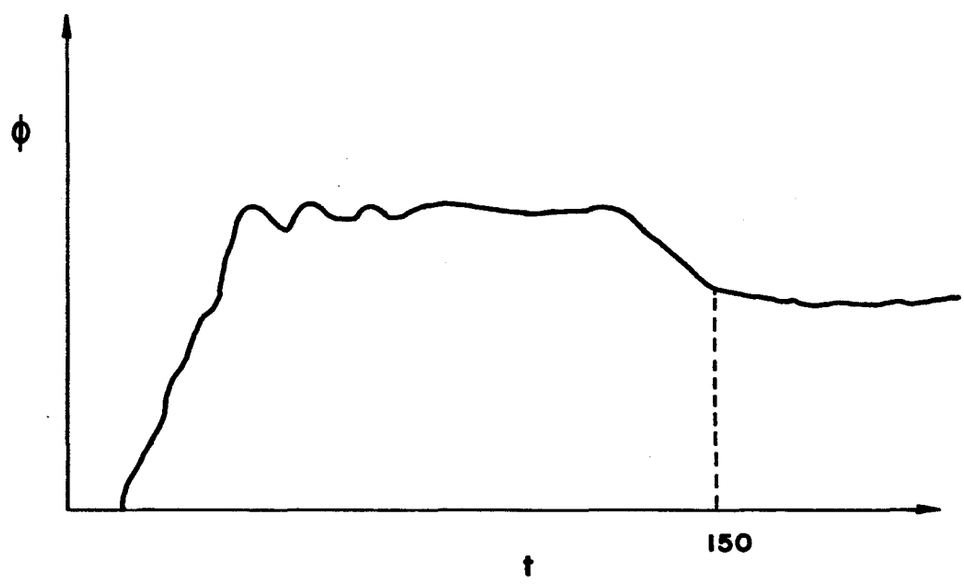


fig. 6 : A curva mostra uma lenta progressão para o equilíbrio e a existência de estados metastáveis.

Na região de transição de fase, por exemplo para τ =1.325 observamos através da fig. 7, uma visível correlação entre os estados, em contraste com τ =1.25(fig. 8), fora da região de transição de fase.

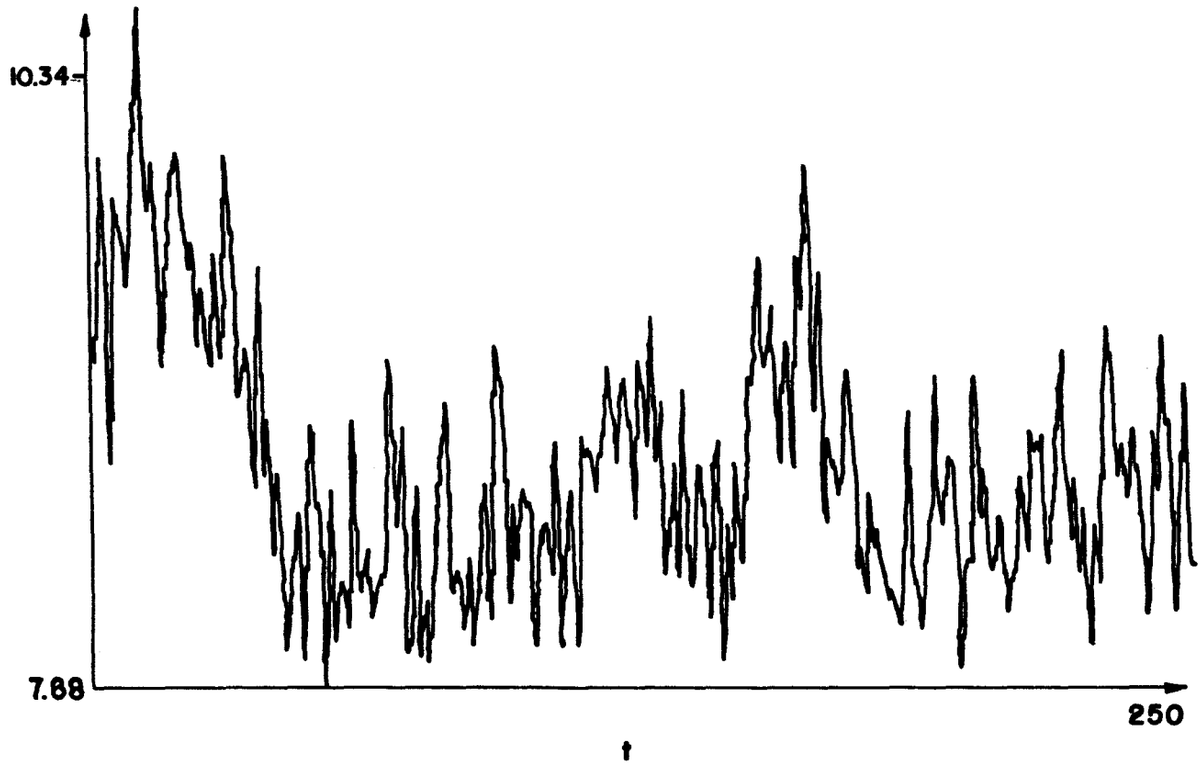


fig. 7 : Evolução temporal de ϕ para τ = 1.325.

Muita correlação entre os estados.

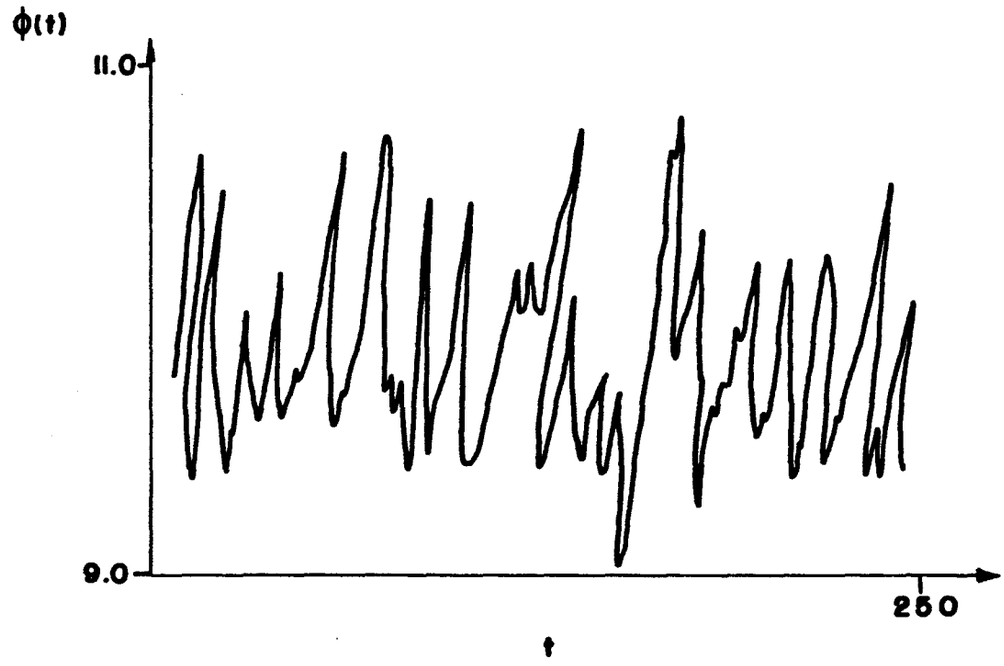


fig. 8 : Evolução temporal de ϕ para τ = 1.25.

Pouca correlação entre os estados.

A distribuição de probabilidades $P(\phi_k)$ foi verificada como sendo aproximadamente Gaussiana com maior largura para τ entre

1.31 e 1.35. Os casos com $\tau < 1.335$ apresentaram uma cauda longa em altas pressões e o oposto(cauda longa para baixa pressão) foi observado para $\tau > 1.335$(veja figs. 9, 10 e 11). As caudas desaparecem para $\tau < 1.29$ e $\tau > 1.36$(veja fig. 12). A precisão das estimativas para a pressão média estava tipicamente dentro de 1%, mas em poucos casos(τ =1.33 a 1.34) estavam dentro de 2%. Usamos diferentes valores de M e comprimentos iniciais diferentes eram descartados dependendo do valor de τ (veja um exemplo na fig. 13). Para poucos casos, como τ = 1.3325, 1.34 e 1.35 demos uma atenção especial e o número de configurações geradas chegaram a 50×10^6 (M=800).

A principal consequência do procedimento descrito acima é restringir a progressão de configurações que resultam em distribuições muito longe das uniformes. Além do mais, a chance do sistema ser capturado por armadilhas topológicas é reduzido de um modo significante.

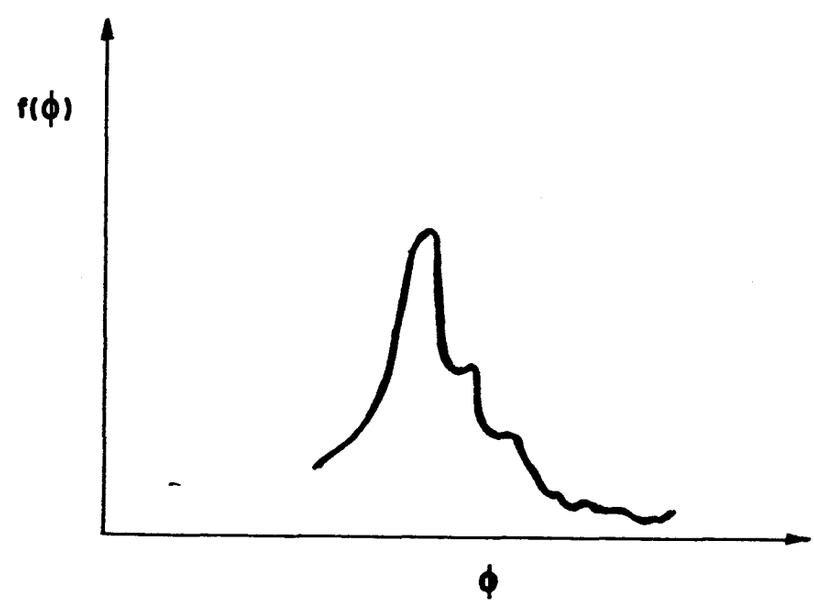


fig. 9 : Função Distribuição da Pressão para $\tau < 1.335$

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

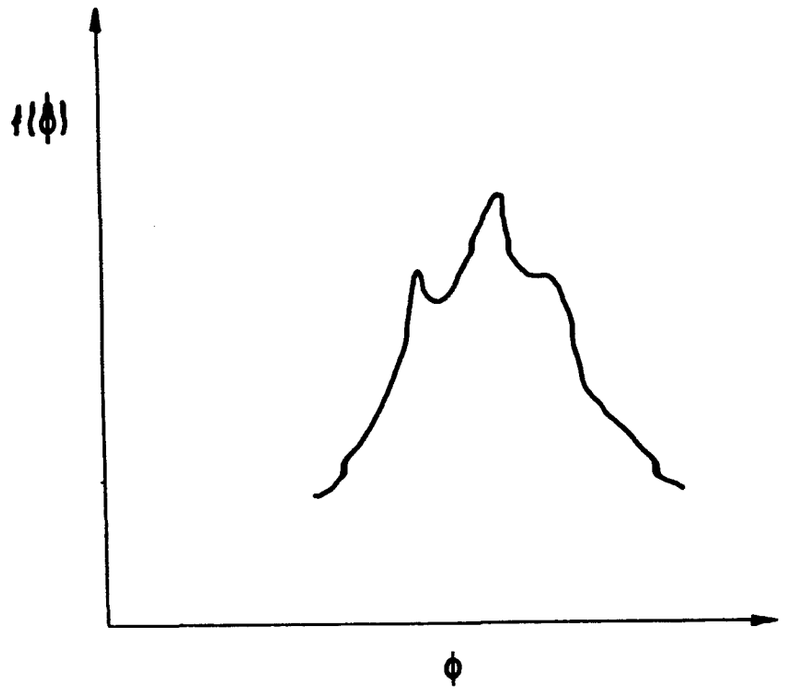


fig. 10 : Função Distribuição da Pressão

para 1.31< τ <1.35

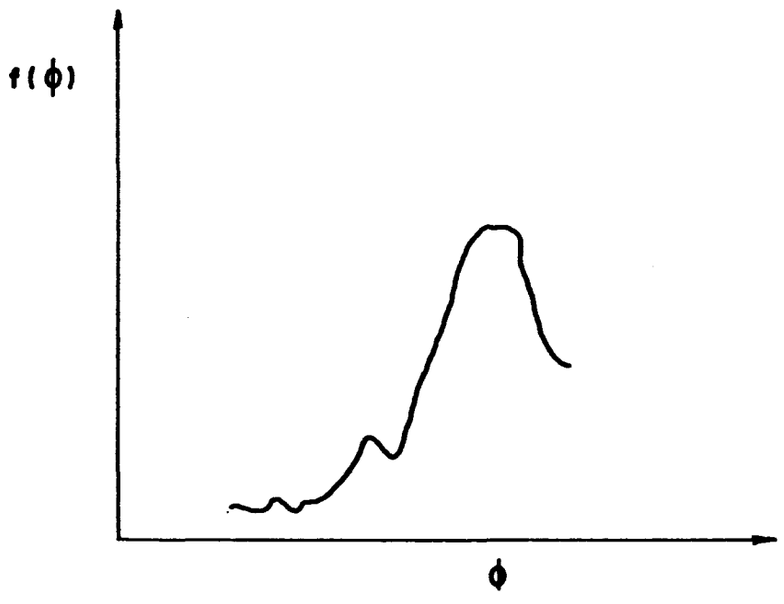


fig. 11 : Função Distribuição da Pressão

para τ >1.335

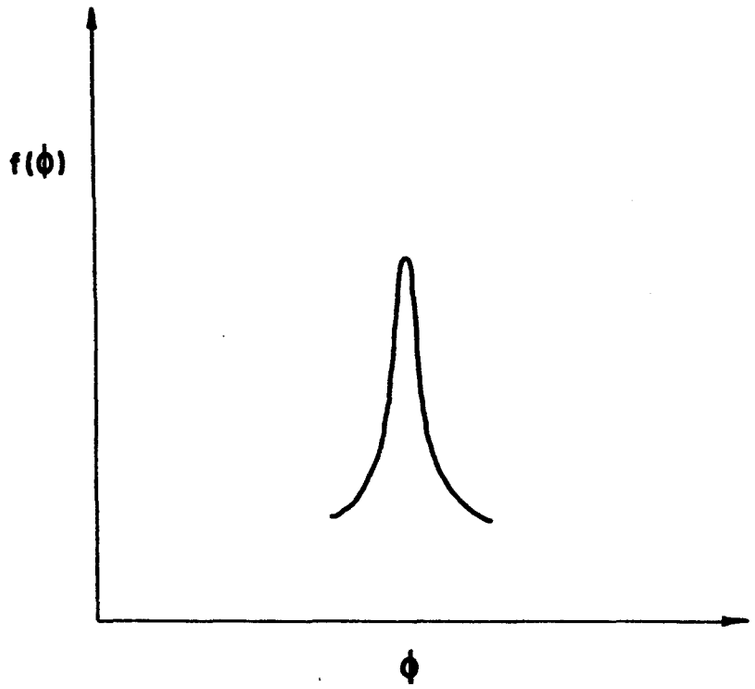


fig. 12 : Função Distribuição da Pressão para $\tau < 1.29$ e $\tau > 1.36$

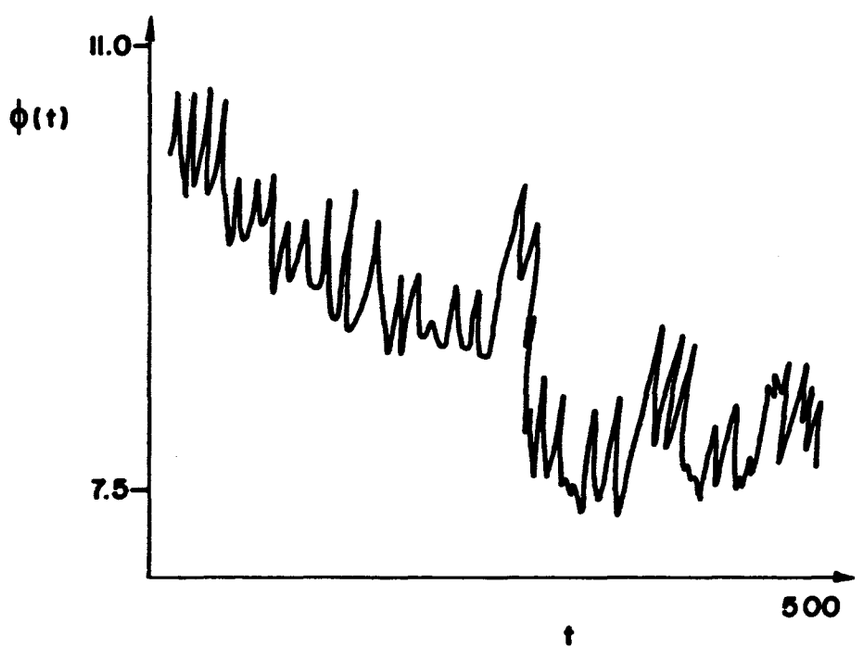


fig. 13 : Evolução temporal de ϕ para $\tau = 1.33$. A cadeia inicial de comprimento 100x50x5 PMCS é descartada.

CAPITULO V

CONCLUSÃO

5.1 Comentários sôbre o modelo SOS e o sistema de Discos Duros.

Os estudos do modelo SOS feitos no cap. III, mostraram que a transição de rugosidade é muito sutil. As grandezas físicas medidas neste modelo, como por exemplo rugosidade e calor específico são fracamente dependentes do número de sítios N da superfície. Assim, fica difícil localizar precisamente o local da transição através do método Monte Carlo.

Pela fraca dependência do valor máximo do calor específico com N e o fato do sistema anisotrópico não apresentar um máximo acentuado, concluimos que a transição não deve ser de 2ª ordem e sim de ordem infinita (pela semelhança com simulações feitas para o modelo planar XY[82]) em concordância com outros autores[59,60,62-65]. A possível localização desta transição em $kT/2J \simeq 0.80$, é bem diferente daquela encontrada por outros autores[59,63,66,80] até agora ou seja $kT/2J \simeq 0.62$. Neste ponto, devemos mencionar que temos observado[81] que em modelos de spin, a temperatura crítica aumenta com o número de graus de liberdade do sistema. A temperatura crítica para o modelo de seis vértices para a interface é dada por $kT/2J \simeq 0.72$[63]. E tal sistema possui mais vínculos que os sistema SOS usual, portanto possui menos graus de liberdade. Assim, nosso resultado está coerente com esta observação.

O ponto de transição, onde a curva do calor específico ajustada mostra uma visível anomalia(veja fig. 5, cap. III, curva a) é aproximadamente onde as curvas da rugosidade da aproximação analítica, do modelo SOS unidimensional com "campo estabilizante"

e a do Monte Carlo juntam-se(veja fig. 9, cap. III). Assim, na vizinhança deste ponto, o modelo bidimensional passa a se comportar como unidimensional. Os steps desaparecem podendo-se então considerar vários planos independentes, como foi mostrado no cap. III. Com estes argumentos, podemos ver porque tanto a aproximação analítica como o modelo SOS unidimensional com "campo" concordam com o modelo SOS usual a partir de uma temperatura próxima da transição de rugosidade.

Com a motivação de encontrar um resultado analítico para o modelo SOS usual, introduzimos um novo modelo SOS(unidimensional com "campo estabilizante"), com expressão muito parecida com a do modelo usual(veja cap. III, item 3.3). Tal modelo mostrou boa concordância para baixas e altas temperaturas com o modelo SOS usual, ajustando-se melhor que a aproximação analítica. Embora tenhamos feito um cálculo numérico para este modelo, fica ainda em aberto a possibilidade da existência de uma solução expressa por funções analíticas conhecidas.

Devemos aqui, ressaltar a limitação do modelo SOS para a face (001) de um cristal cúbico de Kossel para descrever sistemas reais. Para temperaturas tais que $\alpha_{\tau} < 1.79$, Temkin[97] e outros autores[98,99], mostraram que a tensão superficial é negativa, o que fisicamente é absurdo.

No estudo da transição líquido-sólido conseguimos obter o "loop de van der Waals", coisa que até o momento não tinha sido obtido com Monte Carlo, mesmo para sistemas maiores. Acreditamos que o fator mais importante para isto, foi o critério melhorado de escolha de configurações, com a introdução de um potencial químico μ.

Devemos observar que usamos o mesmo valor de μ para todas as densidades mostradas na figura 5 do cap. IV. Contudo, na região de transição de fase esperamos que μ não mude com a

densidade, e, como estamos perto desta região, acreditamos que a escolha de um só valor de μ seja uma aproximação razoável.

A mudança de entropia calculada na transição nos dá $\Delta S/NkT \sim 0.40$, que está próximo do resultado obtido por Alder e Wainwright[86], embora a região da transição esteja localizada em um lugar diferente. Isto é normal, pois o sistema de Alder e Wainwright[86] contém 870 esferas.

Um trabalho interessante com o sistema de discos duros, que acreditamos ser relevante, é analizar a dependência de PA/NkT com μ para cada densidade. Iniciamos este trabalho com a densidade específica 1.4 e a curva apresentada é bastante curiosa(veja fig. 1a). Efetuando uma transformação tal que tenhamos $PA/N\mu$ na ordenada e kT/μ na abscissa, temos a fig. 1b. Esta figura mostra aproximadamente duas retas distintas, podendo indicar alguma espécie de "transição".

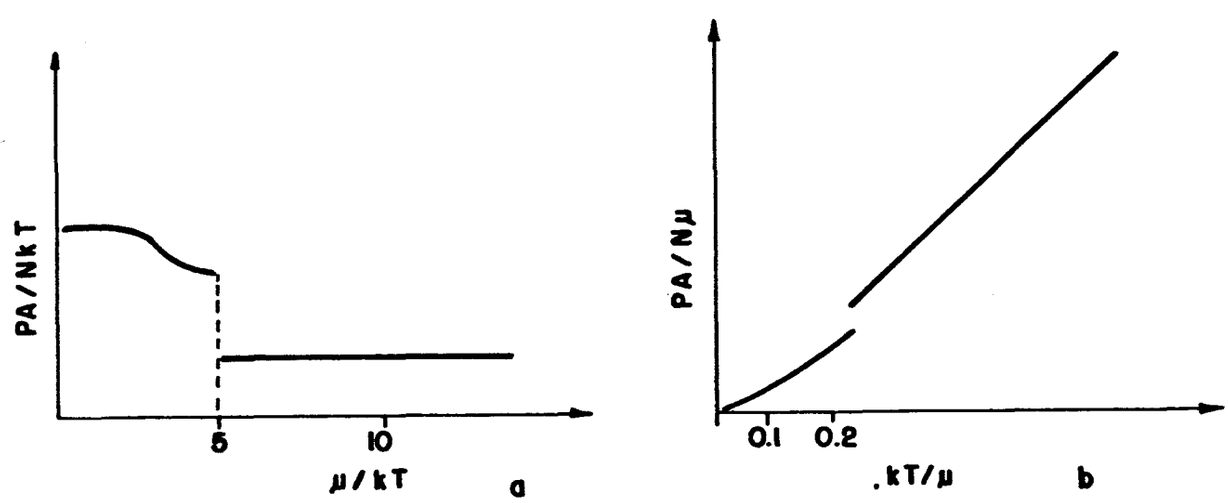


fig. 1: a) PA/NkT x μ/kT; b) $PA/N\mu$ x kT/μ .

A dificuldade em simular sistemas de discos duros para um número grande de partículas está no tempo de UPC requerido para

tal. Um sistema 5 vezes maior do aquele que simulamos deve demorar cerca de 10hs de UPC por ponto do diagrama PxV.

Outra dificuldade que encontramos, está no fato de utilizarmos um computador de 32 bits. Isto faz que o período da sequência de números aleatórios seja 2^{32}. Assim, para um sistema de 224 partículas por exemplo, podemos construir uma cadeia de Markov de comprimento máximo igual a 2^{24} micro-estados, ou seja aproximadamente 1.67×10^{7} micro-estados, pois a partir daí, a medida da precisão do resultado pode ser totalmente errada por causa da tendência causada pelos números aleatórios. Dependendo da precisão requerida, comprimentos muito inferiores já podem apresentar erros[100].

5.2 Alguns problemas em sistemas reais

5.2.1 Simulação de um sistema de Esferas de Poliestireno

É observado que esferas de poliestireno[101-105] mono-dispersas(diâmetro na ordem de 10 °A, com desvio padrão baixo, 2%), quando em solução aquosa e sob certas condições dispõem-se regularmente, estabelecendo uma estrutura cristalina. A fase não ordenada da dispersão caracteriza-se por uma baixa concentração de esferas de poliestireno, ou pela presença adicional de eletrólito(por exemplo KCl) junto à solução de esferas. O contraste entre estes fatores(concentração de esferas-concentração de eletrólito) proporciona desde a fase totalmente dispersa, passando pela fase de coexistência(isto é: podemos ter um precipitado iridescente, constituido de "cristalites", e um meio de aspecto leitoso, no estado disperso), até a fase total de cristalização.

Para simular tal sistema a idéia é a seguinte: o sistema é o mesmo do descrito no cap. IV só que em três dimensões com um potencial do tipo:

$$V(r) = \frac{+\exp(-\lambda r)}{r}, \qquad (5.1)$$

que é solução da equação de Poisson-Boltzmann linearizada:

$$\vec{\nabla}.(\varepsilon \nabla \emptyset) = -4 \pi \rho, \qquad (5.2)$$

com ρ dado por

$$\rho = e_o \sum_{i=1}^{N} n_i^o z_i \exp(-U_i /KT),$$

onde

N = número de espécies de ions

e_o = carga elementar

n_i^o = concentração do íon "i" quando $U_i = 0$

z_i = valência do íon "i" com seu respectivo sinal

U_i = energia do íon "i"

ε = constante dielétrica

λ = comprimento de Debye

K = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta.

A simulação para este sistema foi iniciada. Construimos a curva PV/NkT X V/V_o, onde observamos a formação do "loop de van der Waals" e uma perturbação numa região a qual pode ser originada por uma transição polimórfica do tipo fcc-hcp[103](veja fig. 2). As nossas sugestões para constatar tal transição são: 1) calcular com grande precisão a função distribuição radial g(r); 2) fixar a metade das esferas em uma posição, digamos fcc e verificar qual região a convergência é mais rápida e fazer o mesmo para a hcp. Com isto esperamos que a convergência seja fácil para a região adequada com a distribuição previamente escolhida.

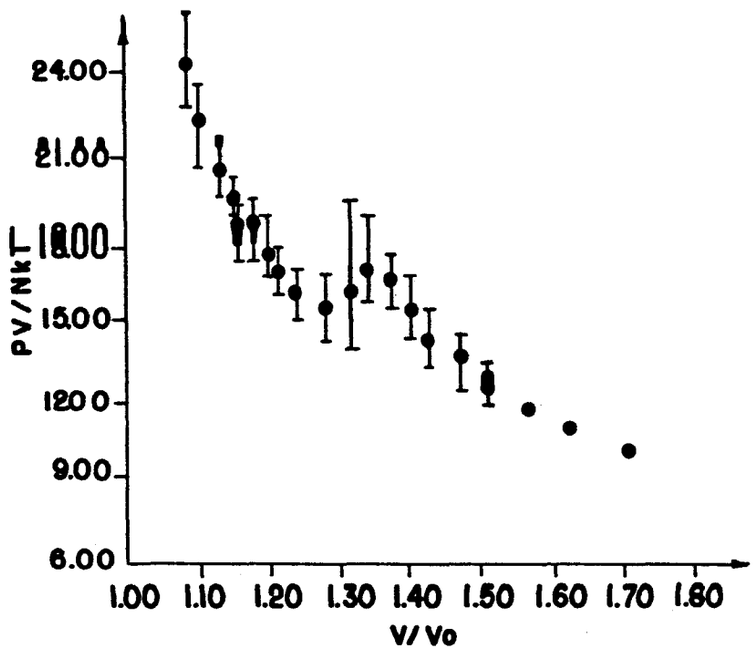


fig. 2: Diagrama PV/NkT x V/V_o para um sistema de esferas de Poliestireno.

Podemos também resolver numericamente (5.2), e utilizar o potencial resultante na simulação na tentativa de melhorar os resultados obtidos com o uso de (5.1).

5.2.2. Simulação Monte Carlo da Transição de Rugosidade do Xenônio adsorvido em Paládio

Em 1983 R. Miranda ,et al[71] , mediram a temperatura de transição para a fase rugosa. Os resultados obtidos para as temperaturas criticas na segunda e terceira camadas(n=2,3)(transição de primeira ordem[106]) foram respectivamente 66.4K e 67.3K. Para n>4, eles obtiveram T_R=68.2K(transição de ordem infinita). Em termos do inverso da variável $\alpha = 3\,\Phi/kT$, onde ϕ é a energia de ligação entre dois átomos e k a cte. de Boltzmann; esses valores são 0.208 e 0.211 para n=2 e 3 respectivamente e 0.214 para n>4. Em 1984 N. Cabrera et al[107] , elaboraram um modelo teórico utilizando a

aproximação de Bethe-Peirls para calcular a temperatura de transição para a fase rugosa. Os resultados obtidos para a terceira e quarta camada possuem de 5% a 10% de erro. O valor obtido para T_R para n=7 foi 74K ou $1/\alpha$ = 0.232.

Na simulação, o modelo a ser utilizado é o SOS para o sistema fcc na direção (111). Este modelo, além do substrato, apresenta restrições adicionais em relação ao modelo SOS simples cúbico para a direção (001) que são as seguintes: a) devido ao substrato fixo as partículas de Xenônio se esgotam quando retiramos todas as partículas da primeira camada, portanto, abaixo desta camada é proibido destruir partículas; b) colocamos steps no substrato com terraços de largura fixa de 4 fileiras de átomos de Xenônio, impondo interações laterais diferentes entre os atomos dos steps e terraços. A estrutura do Xenônio sólido é fcc , portanto possui 6 vizinhos laterais ao invés de 4 como no sistema cúbico.

Por simplicidade iniciamos a simulação para um sistema hexagonal, assim cada átomo fica exatamente sôbre o outro. A hamiltoniana desse sistema é dada por :

$$H = J \sum_{<ij>} |h_i - h_j|/6, \qquad (5.3)$$

onde J é a cte. de acoplamento ($J=3\ \Phi$) e h_i são as alturas da interface em relação a algum plano de referência e $\langle ij \rangle$ indica colunas primeiras vizinhas. Para gerar os micro-estados, criamos ou destruimos partículas na superfície aleatoriamente, utilizando o método delineado por Binder[50] . Alguns resultados obtidos são mostrados nas figs. 3,4 e 5.

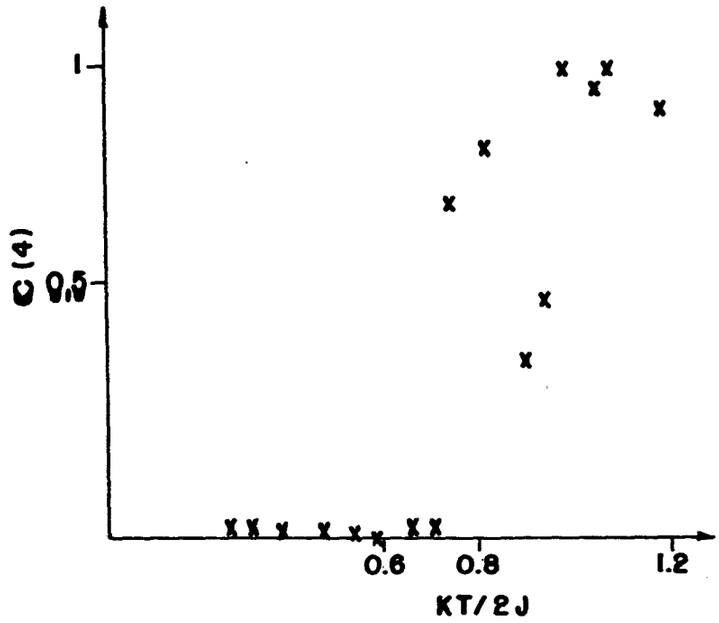


fig. 3: Concentração C em função de kT/2J

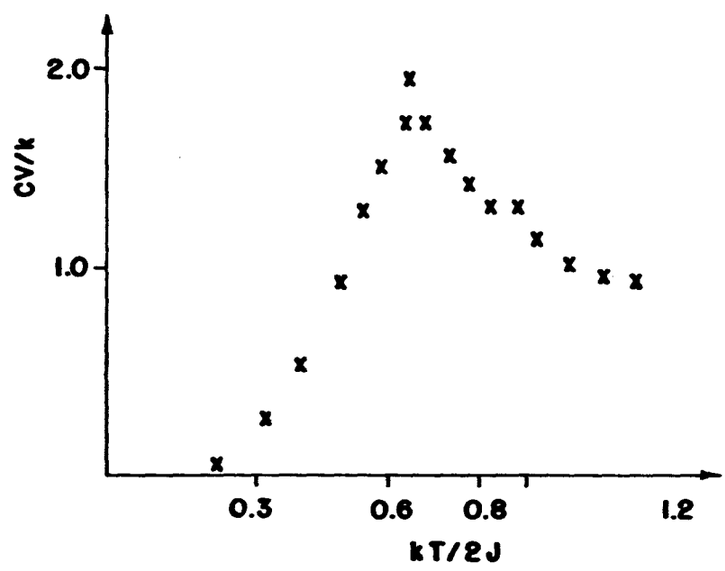


fig. 4: Calor específico em função de kT/2J

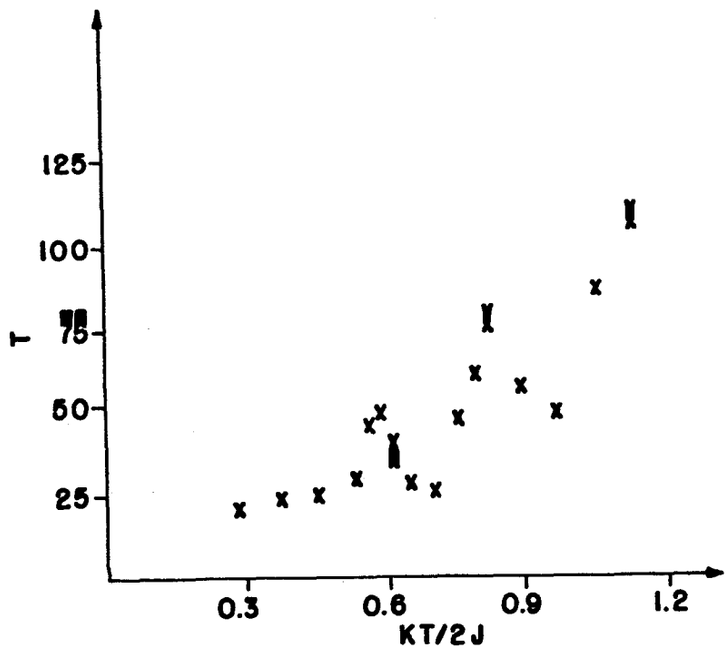


fig. 5: Tempo para o desvio da rugosidade atingir 1% de erro.

Através do máximo da curva do calor específico, obtemos a "temperatura de transição":

$$1/\alpha = .29, \qquad (5.4)$$

assim, sendo $\alpha = 3\ \phi\ /kT$ temos

$$T = .29(3\ \phi\ /k)\ , \qquad (5.5)$$

usando valores reais de interação(ϕ =13.5meV) estimamos T_R=135.8K(obs: as curvas de concentração mostram uma temp. de transição maior: $1/\alpha$ = 0.4 , como no modelo SOS usual).

Este resultado está distante daqueles obtidos pelos experimentos de Miranda et. al. (T=68.2K), e próximo(ligeiramente inferior) ao obtido para o mesmo sistema sem steps . Acreditamos que tal fato é porque não consideramos o sistema fcc e também provavelmente a falta de um melhor ajuste nas interações nos steps.

5.2.3 Simulação de Macro-steps

A idéia para simular tal sistema é a seguinte: colocamos um sistema cúbico inicialmente com steps mono-atomicos perfeitos, com uma dada largura L para os terraços(a qual fazemos variável). Os steps são colocados impondo um desnível de 1 nas alturas das colunas a cada largura L. Escolhemos condições periódicas de contorno, tratando separadamente na direção dos steps, pois temos que subtrair o número de steps NS das alturas no contorno mais alto para que o terraço se complete no lado mais baixo(veja figura 6).

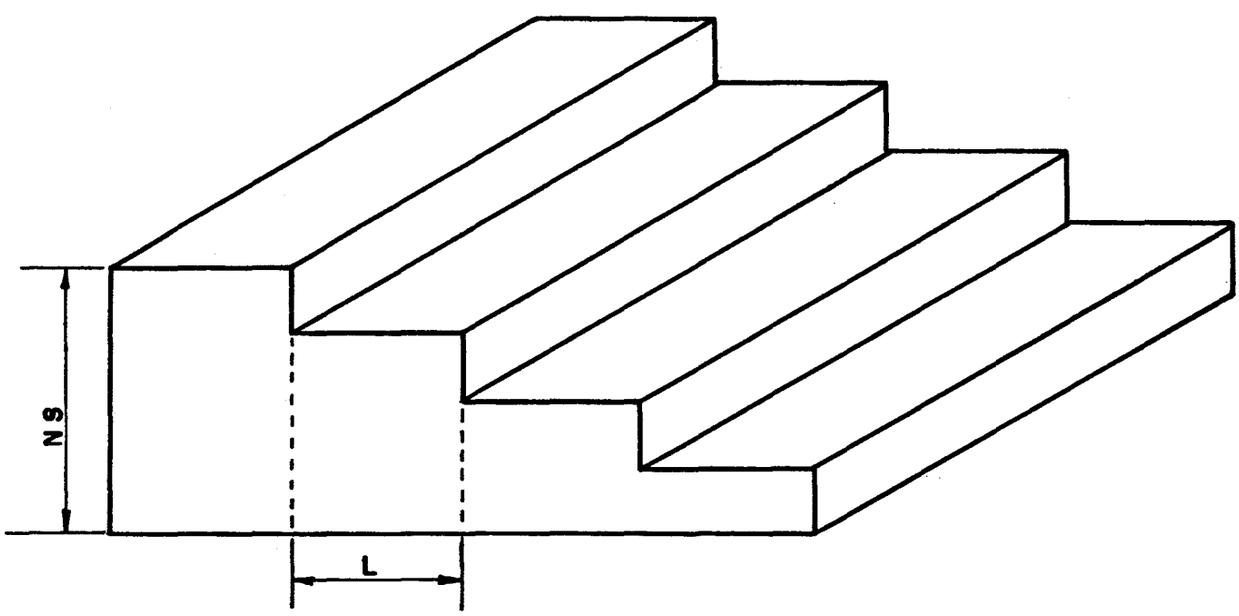


fig. 6 : Macro-steps

Neste sistema é conveniente usar o esquema de troca de pares de Gutmann[78] . Os sítios são sorteados aleatoriamente, e os movimentos entre sítios em terraços diferentes serão considerados proibidos(estamos somente considerando os casos de difusão estacionária nos terraços para levar em conta apenas movimentos quase estáticos de steps[108]). Inicialmente

efetuamos a simulação para um sistema puro, em seguida colocamos impurezas através de interações repulsivas em alguns sítios, esperamos que com isso aconteça um empacotamento de steps ocasionando os Macro-steps[108].

5.2.3.1 Simulação de Macro-steps em GaAs

A estrutura do GaAs é do tipo da estrutura do sulfeto de zinco(blenda), ou seja, duas estruturas fcc superpostas, onde em uma fica os átomos de Ga e na outra os átomos de As. Propondo um modelo de interação entre os elementos podemos analizar o crescimento numa dada direção(por exemplo (111)) . O procedimento para a simulação é o mesmo descrito no item anterior. Na direção (111) encontramos os átomos de Ga numa rede fcc.

Scheel[109], observou na direção (111), através do crescimento de GaAs por epitaxia da fase líquida, a transição de camadas com Macrosteps para camadas perfeitamente planas(transição de facetamento). Tal planicidade é importante para a fabricação de dispositivos semicondutores(tais como DH-LASERS).

APÊNDICE A

MÉTODO MONTE CARLO[49]

A justificativa teórica para o procedimento Monte Carlo que iremos mostrar após algumas considerações, é feita para o modelo Ising, mas é facilmente generalizado .

O mérito do método está no fato de avaliar grandezas físicas não calculáveis analiticamente com razoável precisão enquanto outros métodos são praticamente inviáveis. Além disso o método revela propriedades qualitativas do sistema, como por exemplo a situação do sistema na transição de fase. O método consiste em estimar o valor médio de uma grandeza F:

$$\langle F \rangle = \frac{\int F(q)\exp(-E(q)/KT)dq}{\int \exp(-E(q)/KT)dq}, \qquad (A.1)$$

onde E é a energia do sistema, q, representa as coordenadas do espaço de fase N dimensional, K a cte. de Boltzmann e T temperatura absoluta.

Inicialmente, damos um resumo do procedimento.

Considere um sistema de N partículas num tempo t * , num estado q . Seja p a probabilidade de transição de uma partícula no estado q a um tempo t para um estado q' num tempo t+1. Uma sequência aleatória de estados q_1 ,q_2 ,q_3 ,....,q_M é gerado. As probabilidades de transição são escolhidas de tal maneira que os estados nesta sequência tem uma distribuição a qual é aproximadamente a

---

* Uma unidade de tempo é correspondente a um passo Monte Carlo por partícula.

distribuição de Boltzmann(veja fig. 1), assim escrevemos

$$\langle F \rangle = \frac{\sum_{t=1}^{M} F(q_t)}{M}. \qquad (A.2)$$

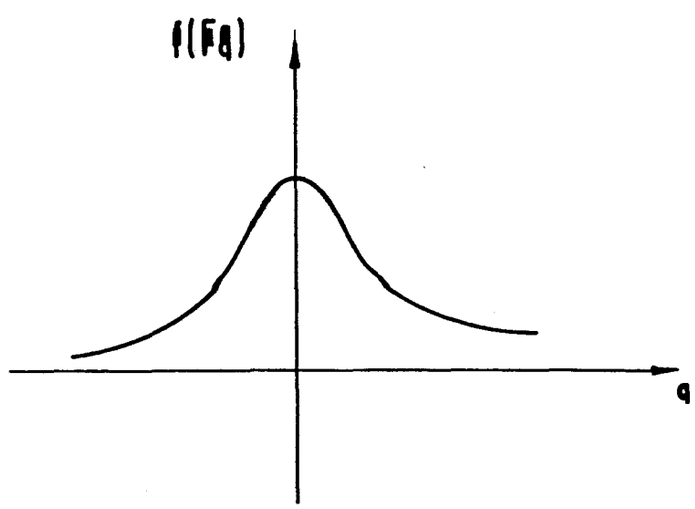


Fig. 1: frequência x coordenada generalizada.

<u>Simulação na rede Ising</u>

Considere $\mu(k)$ a coordenada de um spin num sítio k da rede($\mu(k) = \pm 1$) de N sítios. Podemos representar uma configuração por $\mu = \{\mu(1), \mu(2), \ldots, \mu(N)\}$. É conveniente, as vezes, pensar em μ como um número binário. Cada valor de μ corresponde à uma configuração distinta. A energia de uma dada conf. μ é dada por:

$$E = -J \sum_{k,k'}^{(1)} \mu(k)\, \mu(k') + H \sum_{K} \mu(k), \qquad (A.3)$$

onde J, é a constante de acoplamento, H um campo magnético e o índice (1) sobre a somatória representa os primeiros vizinhos. Neste caso o valor médio de uma grandeza física F calculada por integrais em (A.1), é calculada por somas

$$\langle F\rangle = \sum_{\mu} F(\mu)\exp(-E_{\mu}/KT)/\sum_{\mu}\exp(-E_{\mu}/KT). \qquad (A.4)$$

Notemos que existem 2^N termos para serem avaliados em (A.4). Estimando o tempo de computação por operação em 10^{-8} seg, o tempo necessário para avaliar todos os termos de (A.4) para N=100 seria aproximadamente de $3X10^{14}$ anos!

O primeiro procedimento Monte Carlo foi denominado "simple Monte Carlo sampling", o qual consiste em um processo aleatório em que são selecionadas configurações com igual probabilidade $p(\mu) = 2^{-N}$. Suponha que uma sequência de valores selecionados são $\mu_1, \mu_2, \ldots\ldots, \mu_M$, onde o índice denota a ordem sequencial de seleção e não do valor de μ; então numa sequência é possível ter $\mu_i = \mu_j$.

Uma estimativa de $\langle F\rangle$ é dada por

$$\langle F\rangle_M = \sum_{t=1}^{M} F(\mu_t)\exp(-E_{\mu_t}/KT)/\sum_{t=1}^{M}\exp(-E_{\mu_t}/KT). \qquad (A.5)$$

Esta técnica não é muito boa, pois a principal contribuição para a média é uma pequena fração das 2^N configurações e uma estimativa razoável requer um valor enorme de M, ficando assim impraticável a computação. Por isso, Metrópolis et. al., fizeram um outro esquema Monte Carlo, chamado "importance sampling". Considere $p(\mu)$ a probabilidade de selecionar a configuração μ. Suponha que a sequência de μ's, $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_M$ é selecionado por um processo aleatório onde a probabilidade de selecionar a <u>tésima</u> configuração na sequência, μ_t, é dado por $p(\mu)$ independente de t. Podemos então escrever (A.5) na forma:

$$\langle F\rangle_M^* = \sum_{\mu} F(\mu)\exp(-E_{\mu}/KT)(p(\mu^{-1}))/\sum_{\mu}\exp(-E_{\mu}/KT)(p(\mu))^{-1} \qquad (A.6)$$

O objetivo é encontrar um ótimo $p(\mu)$ para estimar $\langle F\rangle_M^*$. Para isso minimizamos a quantidade $\langle(\langle F\rangle_M^* / \langle F\rangle - 1)^2\rangle =$

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

Variância de $\langle F\rangle_M^*$ $/\langle F\rangle = Var(\langle F\rangle_M^*$ $/\langle F\rangle) = V$. Façamos γ um parâmetro que denota uma particular sequência μ_1, μ_2, , ... , μ_M usada na avaliação de $\langle F\rangle_M^*$ e seja Γ a série de todos γ. Seja $m(\mu;\gamma)$ um inteiro no intervalo $(0,M)$ o qual, para um particular γ, é igual ao número de vezes que o valor aparece na sequência γ. Como $m(\mu;\gamma)$ é uma distribuição binomial, pela lei dos grandes números[110] * temos: $m(\mu;\gamma)/M \to p(\mu)$ quando $M \to \infty$. Vamos definir:

$$\varepsilon_M(\mu;\gamma) = m(\mu;\gamma) - p(\mu)M. \tag{A.7}$$

Segue que $\varepsilon(\mu;\gamma)/M \to 0$ quando $M \to \infty$. Temos também que

$$Var(m(\mu;\gamma)) = p(\mu)(1 - p(\mu))M = Var(\varepsilon_M(\mu;\gamma)). \tag{A.8}$$

Utilizando a definição de $m(\mu;\gamma)$ escrevemos (A.6) na forma

$$\langle F\rangle_M^* = \frac{\sum_\mu F(\mu)\exp(-E_\mu/KT)m(\mu;\gamma)/p(\mu)}{\sum_\mu \exp(-E_\mu/KT)m(\mu;\gamma)/p(\mu)} . \tag{A.9}$$

Tirando $m(\mu;\gamma)$ de (A.7), substituindo em (A.9) e utilizando (A.4), após alguns cálculos chegamos a

$$\frac{\langle F\rangle_M^*}{\langle F\rangle} - 1 =$$

$$= \frac{\dfrac{\sum_\mu F(\mu)\exp(-E_\mu/KT)\varepsilon_M(\mu;\gamma)/Mp(\mu)}{\sum_\mu F(\mu)\exp(-E_\mu/KT)} - \dfrac{\sum_\mu \exp(-E_\mu/KT)\varepsilon_M(\mu;\gamma)/Mp(\mu)}{\sum_\mu \exp(-E_\mu/KT)}}{1 + \dfrac{\sum_\mu \exp(-E_\mu/KT)\varepsilon_M(\mu;\gamma)/Mp(\mu)}{\sum_\mu \exp(-E_\mu/KT)}} . \tag{A.10}$$

---

* $\lim_{M\to\infty} Prob. \left\{ m(\mu;\gamma) > M(p(\mu) + \varepsilon) \right\} \to 0$

Como $\varepsilon_M(\mu;\gamma) \to 0$ quando $M \to \infty$, podemos fazer o denominador de (A.10) ~ 1. O valor médio do quadrado de (A.10) é obtido utilizando (A.8), e observando que o valor médio de $\varepsilon_M(\mu;\gamma)$ é nulo

$$V = \frac{\sum_\mu \left| \frac{F(\mu)}{\langle F \rangle} - 1 \right| \frac{(1 - p(\mu))}{Mp(\mu)} \exp(-2E_\mu/KT)}{\left(\sum_\mu \exp(-E_\mu/KT) \right)^2} . \qquad (A.11)$$

A condição de normalização para $p(\mu)$ é

$$\sum_\mu p(\mu) = 1 \qquad (A.12)$$

O valor ótimo de $p(\mu)$ é obtido minimizando (A.11) com a condição (A.12):

$$p_0(\mu) = \frac{\left| \frac{F(\mu)}{\langle F \rangle} - 1 \right| \exp(-E_\mu/KT)}{\sum_\mu \left| \frac{F(\mu)}{\langle F \rangle} - 1 \right| \exp(-E_\mu/KT)} . \qquad (A.13)$$

A probabilidade dada por (A.13), embora nos forneça a variâcia mínima para uma dada grandeza física F, não é conveniente para a simulação, pois não temos $\langle F \rangle$ a priori. Por isso é frequente o uso do peso de Metrópolis :

$$p(\mu) = \frac{\exp(-E_\mu/KT)}{\sum_\mu \exp(-E_\mu/KT)} . \qquad (A.14)$$

Substituindo (A.14) em (A.11) e usando a aprox. $1 - p(\mu) \sim 1$ obtemos

$$V = \frac{\frac{1}{M} \sum_\mu \left| \frac{F(\mu)}{\langle F \rangle} - 1 \right|^2 \exp(-E_\mu/KT)}{\sum_\mu \exp(-E_\mu/KT)} . \qquad (A.15)$$

Com a mesma aprox., utilizando agora (A.13) em (A.11) vem

$$V_M^0 = \frac{1}{M}\left[\frac{\sum_\mu \left|\frac{F(\mu)}{\langle F\rangle} - 1\right| \exp(-E_\mu/KT)}{\sum_\mu \exp(-E_\mu/KT)}\right]^2 . \qquad (A.16)$$

Subtraindo (A.16) de (A.15) obtemos a variância

$$V_M - V_M^0 = Var\left\{\frac{1}{\sqrt{M}}\left|\frac{F(\mu)}{\langle F\rangle} - 1\right|\right\}, \qquad (A.17)$$

com respeito à distribuição de Boltzmann. Vemos por (A.17) que quanto menor o desvio de $F(\mu)$ com relação à média e quanto maior M, mais próximo do valor ótimo para $p(\mu)$ estará o peso utilizado por Metrópolis. Levando (A.14) em (A.6) obtemos

$$\langle F\rangle_M^* = \frac{\sum_{t=1}^{M} F(\mu_t)}{M} , \qquad (A.18)$$

que é a expressão (A.2). A demonstração da validade da simulação vamos fazer a seguir.

Não é simples a realização de um experimento que nos dê uma distribuição $p(\mu)$ dado por (A.14), pois não existe o equivalente a uma urna em que as configurações podem simplesmente serem retiradas com probabilidade $p(\mu)$. Ao invés disso, usamos um processo Markoviano o qual gera uma sequência de configurações, tendo a propriedade que no limite em que a sequência se torna infinita, a probabilidade de ocorrência da conf. μ é dada por $p(\mu)$.

Seja $p_{\mu\mu'}$ a probabilidade de transição $\mu = \mu_t \rightarrow \mu' = \mu_{t+1}$, sendo $p_{\mu\mu'}$ independente de t. As probabilidades satisfazem a condição de normalização

$$\sum_{\mu'} p_{\mu\mu'} = 1 \qquad (A.19)$$

Se $\psi_t(\mu)$ é a probabilidade de encontrar o sistema num estado μ num tempo t, então a probabilidade de encontrar o sistema no estado μ' no tempo t+1 é dado por:

$$\psi_{t+1}(\mu') = \sum_{\mu} p_{\mu\mu'}\psi(\mu). \qquad (A.20)$$

Seja P a matriz com elemento $p_{\mu\mu'}$, P é chamada de matriz estocástica, pois $p_{\mu\mu'} \geq 0$ e $\sum_{\mu'} p_{\mu\mu'} = 1$, tal matriz é de ordem $2^N X 2^N$. Seja Ψ_t o vetor linha tendo 2^N componentes $\psi_t(\mu)$, então, o sistema de equações representado por (A.20) pode ser escrito

$$\Psi_{t+1} = \Psi_t P, \qquad (A.21)$$

segue então que a distribuição de probabilidade no tempo t em termos da distribuição no tempo t=0 é dado por

$$\Psi_t = \Psi_0 P^t \qquad (A.22)$$

A realização do esquema "importance sampling" usado aqui, está baseado no fato que para uma escolha apropriada de P temos

$$\lim_{t \to \infty} \Psi_t = \Psi \quad , \qquad (A.23)$$

onde as componentes de Ψ são

$$\psi(\mu) = \frac{\exp(-E_\mu/KT)}{\sum_{\mu} \exp(-E_\mu/KT)}, \qquad (A.24)$$

e este limite não depende de Ψ_0. Além disso, aplicando a lei dos grandes números encontramos

$$\lim_{M \to \infty} \frac{1}{M} \sum_{t=1}^{M} F(\mu_t) = \sum_{\mu} F(\mu)\ \psi(\mu). \qquad (A.25)$$

É importante reconhecer que a expressão (A.25) implica que

podemos estimar $\langle F \rangle$ tomando uma média simples de F sobre as configurações de uma única cadeia de Markov. Embora as formas das expressões (A.18) e (A.25) sejam idênticas, o cálculo de (A.25) não é do mesmo tipo, pois lá era suposto que cada μ era escolhido com probabilidade $p(\mu)$ dado por (A.14), enquanto que no presente cálculo existe uma correlação entre as sucessivas configurações e a distribuição de probabilidade desejada aparece somente no limite $t \to \infty$.

Vamos agora considerar a escolha de P que leva ao comportamento acima. Vamos supor que os sítios da rede são numerados 1,2,....,N em alguma sequência que é arbitrária com respeito à geometria da rede. Se num tempo t a rede está numa configuração μ_t, então a configuração μ_{t+1} é gerada como segue: partindo do sítio número 1 é feito sequencialmente através de todos os sítios um processo aleatório, o qual vamos agora descrever em termos do k<u>ésimo</u> sítio. Seja ΔE a mudança de energia do sistema que resulta da inversão da orientação do spin do k<u>ésimo</u> sítio; então se $\Delta E<0$ a orientação do spin é mudada (i. é., $\mu(k) \to -\mu(k)$), mas se $\Delta E>0$, então a inversão da orientação do spin é feita com probabilidade $\exp(-\Delta E/KT)$. Isto completa o procedimento feito para o sítio k, igual tratamento é dado ao sítio k+1, e assim por diante. Finalmente, depois do tratamento do sítio N, a configuração resultante é chamada μ_{t+1}.

Seja $p^{(t)}_{\mu\mu'}$ denotando um elemento de P . A fim de provar que os limites indicados pelas equações (A.23) e (A.25) existem e são únicos é necessário e suficiente que para algum $t>1$, $p^{(t)}_{\mu\mu'}>0$ para todo μ , μ'. Além do mais, sob esta condição

$$\lim_{t\to\infty} p^{(t)}_{\mu\mu'} = \psi(\mu), \qquad (A.26)$$

onde este limite é unicamente determinado pela equação

$$\Psi P = \Psi \ , \qquad (A.27)$$

i. é, é um autovetor de P com autovalor 1.

Primeiro será mostrado que a condição de existência é satisfeita pelo processo de Markov que foi descrito. A matriz P pode ser escrita como produto P(1)P(2).....P(N), onde P(k) é a matriz estocástica das probabilidades de transição correspondendo à inversão do spin no sítio k; então, o elemento $\mu \ \mu'$ de P(k) é a probabilidade de transição $\mu \rightarrow \mu'$ quando o processo aleatório é aplicado ao spin do sítio k. É facilmente visto que esta matriz ligará pares de configurações diferindo uma da outra somente pela inversão do spin k. É importante ver que esses pares ligados são conectados por probabilidades de transição não nulas, embora seja possível p(k)=0. Segue portanto, que a matriz P(k) representa a divisão de 2^N estados em 2^{N-1} classes ergódigas*. Agora considere o produto matricial P(k)P(k+1). A matriz P(k+1) também define uma série de 2^{N-1} classes ergódigas e é óbvio que todas essas classes devem ser distintas daquelas definidas por P(k). Segue então que o produto matricial P(k)P(k+1) define uma série de 2^{N-2} classes ergódigas. Se $(\mu \ , \ \mu')$ é uma classe ergódiga em P(k) e $(\mu \ , \ \mu'')$ e (μ', μ''') são 2 classes ergódigas em P(k+1) então $(\mu, \mu', \mu'', \mu''')$ é uma classe ergódiga em P(k)P(k+1). Por extenção segue que para o produto P = P(1)P(2)P(3) ...P(N) todos os estados formam uma única classe ergódiga. A partir deste argumento, vemos que para algum par de estados μ , μ', é possível encontrar t tal

---

* Um conjunto de estados o qual tem a propriedade que todos os estados do conjunto são acessiveis a partir de qualquer outro estado no conjunto, é chamado de classe ergódiga.

que $p>0$. Porém, resta mostrar que para um particular t, $p_{\mu\mu'}>0$ para todo μ, μ'. Para fazer isto agora somente é necessário mostrar que não existem classes movendo ciclicamente em P; isto é, é necessário mostrar que P não conduz a um comportamento periódico no qual o sistema partindo de alguma configuração μ no tempo t pode somente retornar à μ quando $t=at'+t_0$ onde $t'>1$ e $(a=1,2,3,..)$. Desde que P representa uma única classe ergódiga este comportamento é impossível se P contém um único elemento diagonal não nulo. O elemento diagonal $p_{\mu\mu}$ de P onde μ é a configuração de energia mínima é não nula, portanto P não tem classes movendo ciclicamente. Isto completa a prova de que existe um $t>1$ tal que $p_{\mu\mu'}>0$ para todo μ, μ', e consequentemente os limites indicados nas equações (A.23), (A.25) e (A.26) existem e são únicos.

Resta mostrar que o limite Ψ na equação (A.23) tem as componentes dadas por (A.24). Por causa da unicidade deste limite é suficiente mostrar que um vetor com componentes dado por (A.24) é um autovetor de P com autovalor 1. Isto pode ser feito demonstrando que Ψ é um autovetor com autovalor 1 de $P(k)$ para todo k, e seguirá que isto é verdade para o produto $P(1)P(2) \ldots P(N)$. Considere a matriz $P(k)$ e suponha que (μ, μ') é uma classe ergódiga em $P(k)$. Se $E_\mu>E_{\mu'}$, então $p_{\mu\mu'}(k)=1$, todos os outros elementos na mesma linha são nulos. Se $E_\mu<E_{\mu'}$, então

$$p_{\mu\mu'}(k) = \exp(-(E_{\mu'}- E_\mu)/KT), \qquad (A.28)$$

e

$$p_{\mu\mu}(k) = 1 - p_{\mu\mu'}(k), \qquad (A.29)$$

os elementos restantes na linha são iguais a zero. Portanto para qualquer k temos $\Psi P(k) = \Psi$, independente de k, assim Ψ tambem é autovetor de P com autovalor 1. Com isso

encerramos a demonstração de que a simulação Monte Carlo com o peso de Metrópolis converge para um único valor independente da condição inicial quando o número de passos tende ao infinito. Como na prática o número de passos depende da limitação do computador estimamos o desvio do valor médio correto da grandeza física F como sendo:

$$\Delta = [(1 + 2\tau_0)(\langle F^2\rangle - \langle F\rangle^2)/M]^{1/2} \qquad (A.30)$$

onde τ_0 é o maior valor de τ que satisfaz a desigualdade $\langle F(\mu\ )F(\mu_{t+\tau})\rangle - \langle F\rangle^2\ \rangle\ \varepsilon$, onde ε é escolhido arbitrariamente. Na prática, fazemos τ_0 igual ao número de passos Monte Carlo por partícula(M_p) descartados para diminuir a correlação entre os estados gerados.

É preciso notar que este desvio não leva em conta os efeitos das dimensões finitas do sistema. Para descobrir o valor correto no limite termodinâmico é necessário realizar o experimento para diversas dimensões do sistema e extrapolar para N infinito.

APÊNDICE B

Daremos aqui, uma outra demonstração, menos rigorosa que a desenvolvida no Apêndice A, mas mais intuitiva para a validade do procedimento Monte Carlo para um sistema canônico[50].

O valor esperado de uma grandeza X para um sistema canônico é:

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_{\mu} X(\mu)\exp(-\beta E(\mu))}{\sum_{\mu} \exp(-\beta E(\mu))} \qquad (B.1)$$

Geramos uma cadeia de Markov de comprimento M através de probabilidades de transição $W_{ij}(i \to j)$ tal que obedeça as seguintes condições:

a) normalizada; i. é,

$$\sum_{j=1}^{M} W_{ij} = 1 \; ; \; i=1,2, \ldots, M \; ; \qquad (B.2)$$

b) ergódiga; i. é. , será formulada tal que todos os estados possíveis são acessíveis por algum caminho; e

c) satisfaz a condição de reversibilidade microscópica

$$W_{ij}P_{eq}(\mu_i) = W_{ji}P_{eq}(\mu_j), \qquad (B.3)$$

onde $P_{eq}(\mu_i)$ $\exp(-\beta H_N(\mu_i))$, H_N é o hamiltoniano de um sistema de N partículas.

A média

$$\overline{X} = \frac{\sum_{i=1}^{M} X(\mu_i)}{M} \qquad (B.4)$$

tenderá a $\langle X \rangle$ se $M \to \infty$, ou seja

$$\langle X \rangle = \lim_{M \to \infty} \frac{\sum_{i=1}^{M} X(\mu_i)}{M} \qquad (B.5)$$

Demonstração : suponha que M pontos do espaço de fase $\{\mu_i\}$ não são escolhidos completamente ao acaso, mas são selecionados com probabilidade $P(\mu_i)$. Então (B.1) pode ser aproximado por(veja Apêndice A):

$$\langle X\rangle \sim \bar{X} = \frac{\sum_i X(\mu_i)P^{-1}(\mu_i)\exp(-\beta H_N(\mu_i))}{\sum_i P^{-1}(\mu_i)\exp(-\beta H_N(\mu_i))} . \qquad (B.6)$$

A mais simples e natural possibilidade de escolha é $P(\mu_i) = P_{eq}(\mu_i)$, assim (B.6) se reduz à média aritmética dada por (B.4). Desde que P_{eq} não é conhecido explicitamente em nosso caso, não efetuamos (B.4) diretamente. Assim construimos um caminho aleatório de pontos através do espaço de fase $\{\mu\}$, por um processo Markoviano, tal que $P(\{\mu\})$ tende a $P_{eq}(\{\mu\})$ quando $M \to \infty$. Este processo de Markov é definido especificando uma probabilidade de transição W_{ij} vindo de um ponto do espaço de fase μ_i, para outro ponto μ_j. A fim de que o processo Markoviano tenha a propriedade que $P(\{\mu\})$ convirja para $P_{eq}(\{\mu\})$, é suficiente, mas não necessário(veja Apêndice A e refer. 3), impor a condição de um balanço detalhado dado por (B.3), assim temos

$$\frac{W_{ij}}{W_{ji}} = \exp(-\beta\Delta H) , \qquad (B.7)$$

com $\Delta H = H_N(\mu_j) - H_N(\mu_i)$. A equação (B.7) não especifica W_{ij} univocamente. As escolhas de W comumente usadas são

$$W_{ij} = \frac{1}{\tau_s}(1 - \tanh(-\beta\Delta H/2))/2 , \qquad (B.8a)$$

ou

$$W_{ij} = \begin{cases} \frac{1}{\tau_s}\exp(- H) & \text{se } \Delta H > 0 \\ \frac{1}{\tau_s} & \text{se } \Delta H < 0 \end{cases} , \qquad (B.8b)$$

onde τ_s é algum fator arbitrário, que não afeta a condição (B.3). O fato de que (B.7) e (B.8) levam a convergência desejada pode ser provado formalmente[111], fazendo uso do teorema do limite central da teoria de probabilidade[110], a qual não desenvolveremos aqui.

Vamos considerar um grande número de processos markovianos juntos. Suponha que são gerados N_r sistemas no estado μ_r e N_s sistemas no estado μ_s até o m^{ésimo} passo Monte Carlo, com $H_N(\mu_r)<H_N(\mu_s)$. Usando números aleatórios, podemos encontrar movimentos $\mu_r \to \mu_s$, com "probabilidade a priori" $W^*_{rs} = W^*_{sr}$ (i.é., probabilidade sem a condição (B.3)). Mas as probabilidades de transição que estão de acordo com (B.3) podem ser construidas fazendo

$$W_{rs} = W^*_{rs} \exp(-\beta \Delta H) \tag{B.9a}$$

e

$$W_{sr} = W^*_{sr} = W^*_{rs} \quad . \tag{B.9b}$$

Então, o número total N_{rs} de transições vindo de μ_r para μ_s é:

$$N_{rs} = N_r W_{rs} = N_r W^*_{rs} \exp(-\beta \Delta H), \tag{B.10a}$$

e o processo oposto

$$N_{sr} = N_s W_{sr} = N_r W^*_{rs} \quad . \tag{B.10b}$$

Portanto o número líquido de transições $\Delta N_{rs} = N_{rs} - N_{sr}$ é:

$$\Delta N_{rs} = N_r W_{rs} (\exp(-\beta \Delta H) - N_s/N_r) \quad . \tag{B.11}$$

Enquanto N_s/N_r diminui em relação ao valor canônico($\exp(-\beta\Delta H)$) temos $\Delta N_{rs}>0$, ou seja $N_{rs}>N_{sr}$, portanto N_s/N_r aumenta. E o oposto, se N_s/N_r aumenta, $\Delta N_{rs}<0$. Assim quando $M \to \infty$ assintoticamente, o estado estacionário é atingido quando N_s/N_r tem precisamente o valor canônico. A análise feita vale também se considerarmos pedaços de uma cadeia muito longa.

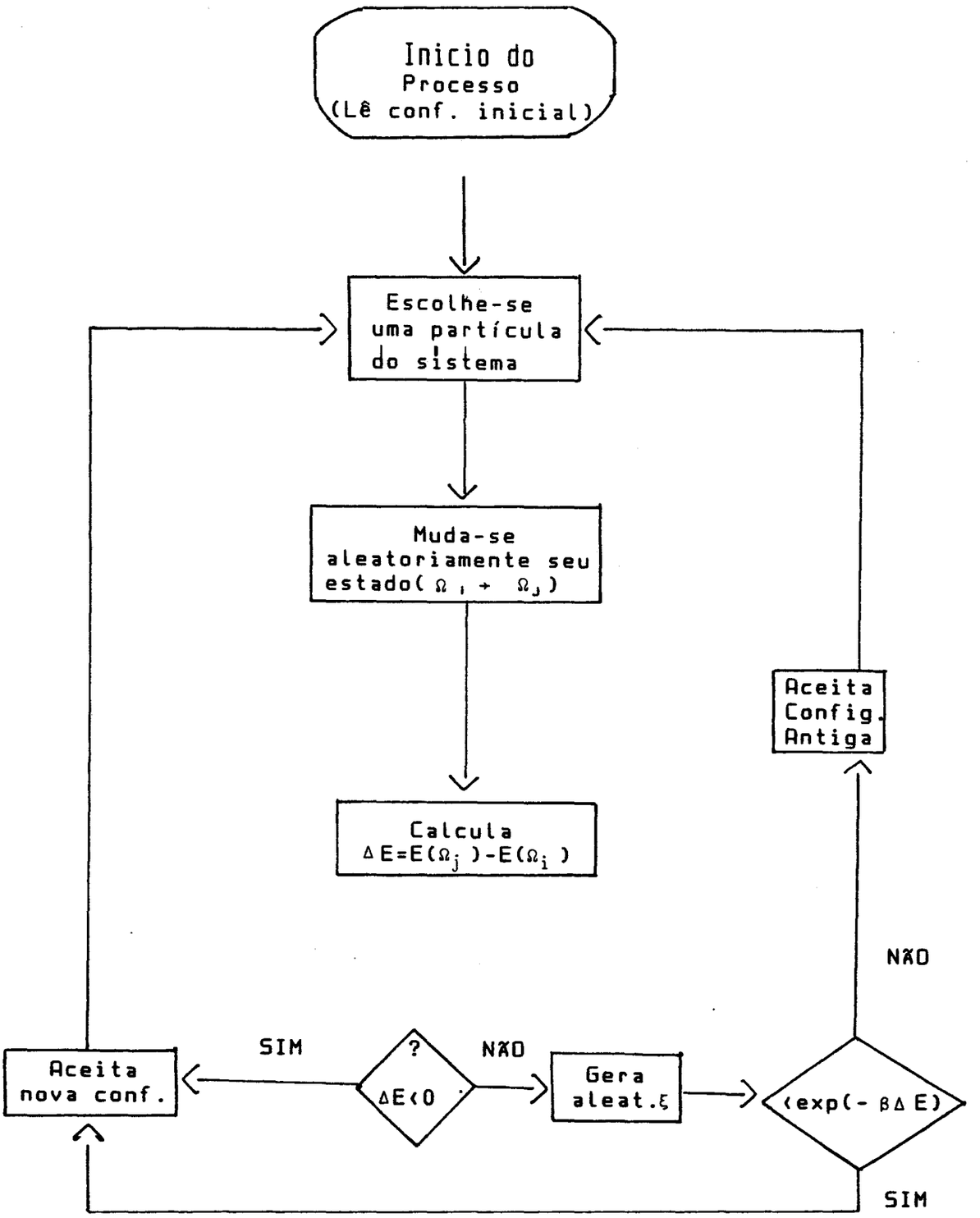
APENDICE C

ALGUMAS CONSIDERAÇÕES PRÁTICAS DE COMPUTAÇÃO

Um bom programa Monte Carlo deve ter as seguintes características: a) ser claro, mesmo que custe um pouco mais de UPC. Para isso é necessário organizar o programa em subrotinas. Exemplo: primeira subrotina - oferece os dados de entrada; tabela de temperaturas, configuração inicial e outros dados iniciais; segunda subrotina - efetua os passos Monte Carlo; terceira subrotina - calcula os valores das grandezas físicas desejadas e as estatísticas; quarta subrotina - escreve os resultados obtidos. b) Para que se torne mais rápido é aconselhável guardar num vetor uma tabela de $\exp(-\beta\Delta E)$, que denominamos de tabela de temperatura; c) devemos sempre guardar num arquivo, a última configuração gerada e os dados necessários para que se continue o processamento; d) no caso em que utilizamos o método da Estratificação, podemos arquivar todos os valores $\langle f^{(m)} \rangle$, $m=1,2,\ldots,l$ e efetuar as estatísticas com esses dados; e) finalmente, devemos cuidar dos arquivos importantes para continuar o processamento, para que num acidente, por exemplo, uma queda de força não venhamos a perdê-lo. Para isso, criamos um arquivo temporário, que é apagado assim que a máquina termina de escrever o definitivo.

Uma subrotina de passos Monte Carlo, em geral, possui o seguinte diagrama de blocos:

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA


Inicio do
Processo
(Lê conf. inicial)
Escolhe-se
uma partícula
do sistema
Muda-se
aleatoriamente seu
estado(Ω i → Ω j)
Calcula
ΔE=E(Ωj)-E(Ωi)
Aceita
Config.
Antiga
NÃO
SIM
?
ΔE<0
NÃO
Gera
aleat.ξ
<exp(- βΔ E)
Aceita
nova conf.
SIM

APENDICE D

O calculo abaixo é efetuado para um sistema canônico com condições de contorno periódicas, mas pode ser generalizado[4]. A rede possui um total N_T de pontos, sendo metade sólida e metade fluida.

Seja $M(i,j)$ um número inteiro indicando se na posição (i,j) da rede(fig. 2, cap. III) há ou não um bloco sólido ($M(i,j) = 1$ indica um bloco sólido e $M(i,j)= 0$ indica um bloco fluido). Assim para uma dada configuração μ (como por exemplo o da figura 2 do Cap. III) a energia interna , para as ligações laterais, é escrita como

$$
\begin{aligned}
E_{1\mu} = & \sum_{i,j} \{M(i,j)E_{ss}M(i,j+1) + (1 - M(i,j))E_{ff}(1 - M(i,j+1)) + \\
& M(i,j)E_{sf}(1 - M(i,j+1)) + (1 - M(i,j))E_{sf}M(i,j+1)\} = \\
= & \sum_{i,j} \{E_{ss}M(i,j)M(i,j+1) + E_{ff}(1 - M(i,j) - M(i,j+1) + \\
& M(i,j)M(i,j+1)) + E_{sf}(M(i,j) - M(i,j)M(i,j+1)) + \\
& E_{sf}(M(i,j+1) - M(i,j)M(i,j+1))\} \\
= & \sum_{i,j} \{(E_{ss} + E_{ff} - 2E_{sf})M(i,j)M(i,j+1) + (E_{ss} - E_{ff})(M(i,j) + \\
& M(i,j+1)) + E_{ff}\} \\
= & \sum_{i,j} (E_{ss} + E_{ff} - 2E_{sf})M(i,j)M(i,j+1) + \sum_{i,j} (E_{ss} - E_{ff})(M(i,j) + \\
& M(i,j+1)) + N_T E_{ff},
\end{aligned}
$$

onde i,j percorrem todos os pontos da rede. Mas $\sum_{i,j} M(i,j) = \sum_{i,j} M(i,j+1) = N_T/2$ e $N_\mu = \sum_{i,j} M(i,j)M(i,j+1)$(número de pares de blocos sólidos numa dada configuração), portanto

$$E_{1\mu} = (E_{ss} + E_{ff} - 2E_{sf})N_\mu + N_T E_{sf}. \qquad (D.1)$$

Para as ligações verticais é:

$$E_{v\mu} = E_{ss}N_T/2 + E_{ff}N_T/2 + lE_{sf}. \qquad (D.2)$$

A energia total é

$$E_\mu = E_{I_\mu} + E_{v_\mu} . \qquad (D.3)$$

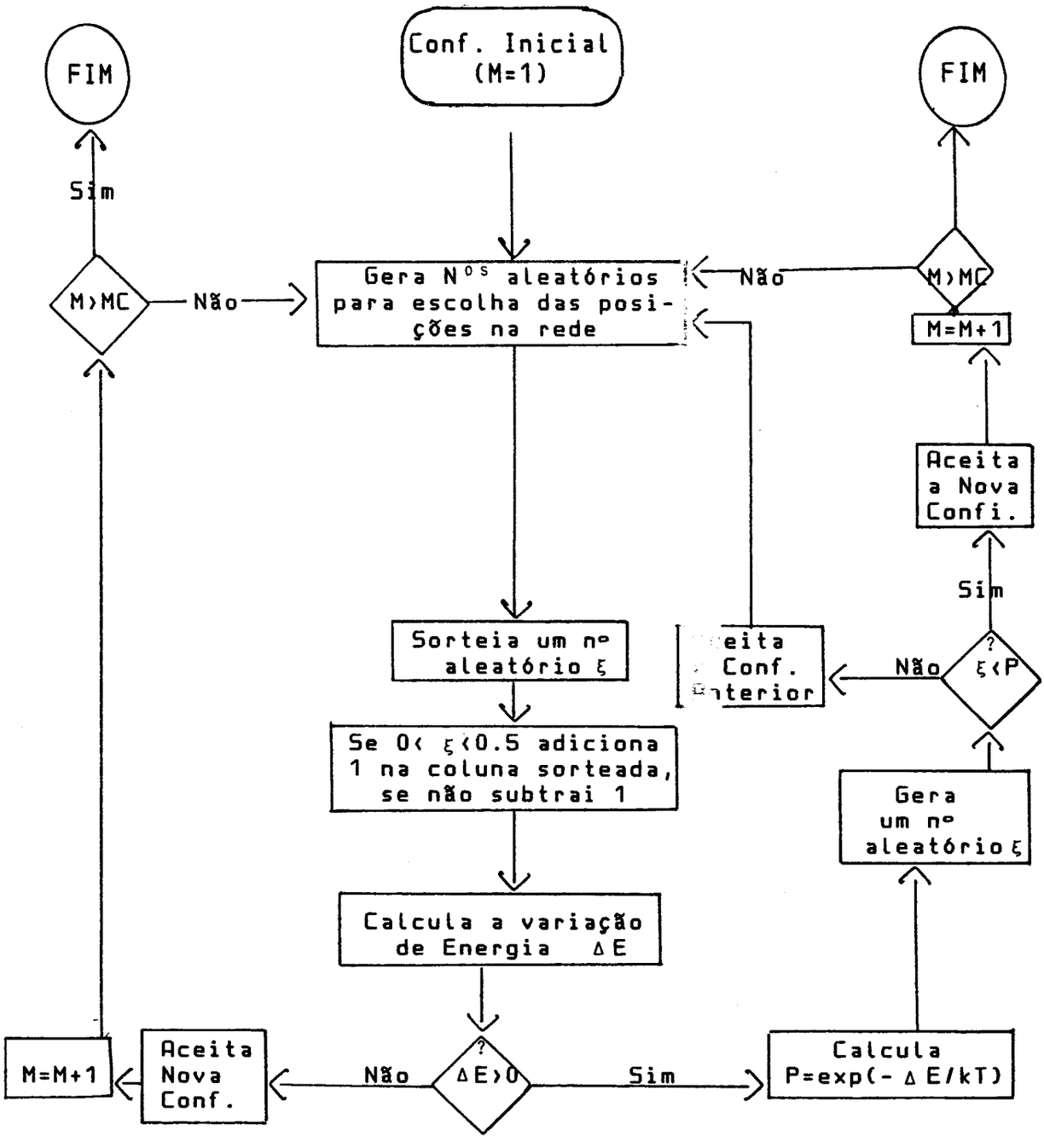
Subtraindo o estado fundamental(larg. de interface igual a zero) obtemos:

$$E_\mu = - \alpha N_\mu + \frac{a}{2} N_T , \qquad (D.4)$$

com $\alpha = -(E_{ss} + E_{ff} - 2E_{sf})$.

APÊNDICE E

O programa representado pelo diagrama de blocos abaixo simula um modelo SOS de uma superfície cristalina no equilíbrio. O programa foi rodado no VAX 11/780 do IFQSC.



Obs: 1) MC é o número máximo de movimentos estipulados.

2) Apenas quando $M>M_0$ começamos armazenar as grandezas físicas para tirar a média.

A função partição para o sistema mostrado na fig. 1b) é a mesma de (3.27) para $J_1 = J_2 = J$. Como temos m planos independentes podemos escrever

$$Z = \left(\sum_i \exp(-2\beta J|h_i - h_{i-1}|)\right)^m \quad . \qquad (F.1)$$

A expressão (F.1) é o mesmo resultado dado pela expressão (3.30),trocando J por 2J. Notemos que para arrancar um bloco(na fig. 1b), em média precisamos quebrar 2 ligações laterais, que é a mesma coisa que arrancar um bloco de um kink para o sistema da fig. 1a), confirmando assim, o fato que o sistema representa bem o sistema exato SOS para $T>T_R$.

APENDICE F

Uma outra maneira de visualizar a aproximação analítica(item 3.2.2, cap. III) é utilizar um artifício semelhante à transformação Migdal-Kadanoff[112] aplicado ao modelo isotrópico, quebrando ligações e reforçando outras, como mostrado nas figuras 1a) e 1b) abaixo.

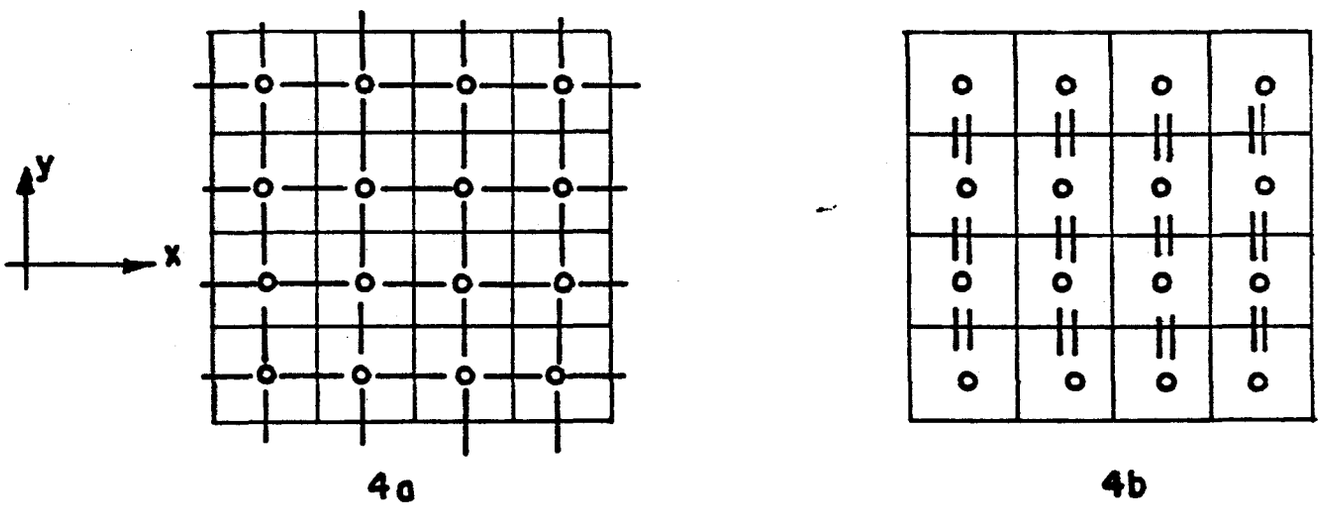


fig. 1:a)mostra o plano (100) de um cristal isotrópico cúbico simples. Cada bloco representa um átomo ou molécula e os traços sao as ligações .
b)Sao quebradas as ligações na direção x e reforçadas na direção y (tracos duplos), surgindo m planos independentes com m blocos cada.

APÊNDICE G

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL QUÍMICO DE UM SISTEMA DE DISCOS DUROS

Embora não esteja claro como o potencial químico citado no capítulo IV depende das dimensões do sistema, podemos estimar o limite inferior de μ [93]. Em particular, vamos estimá-lo para a densidade(τ =1.4) na qual escolhemos μ tal que a pressão se iguale com a de Erpenbeck-Luban [90].

Seja m(r) uma densidade de probabilidade tal que $2\pi\, m(r)rdr$ é a probabilidade de colocar uma partícula vizinha de um ponto escolhido ao acaso entre r e r + dr. Então a probabilidade $P(\sigma)$ de adicionar um novo disco em um ponto arbitrario σ escolhido no fluido, sem deslocar aqueles já presentes é

$$P(\sigma) = \int_{\sigma}^{\infty} 2\pi\, rm(r)dr \ . \qquad (G.1)$$

Por outro lado temos [93]:

$$\mu = -kT\ln P(\sigma) \ . \qquad (G.2)$$

O número médio de discos por unidade de volume que circundam cada disco é [93]:

$$\overline{n} = m(\sigma)/P(\sigma). \qquad (G.3)$$

Assim, escrevemos a expressão (4.13) do Capítulo IV na forma :

$$\phi = \frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{\pi}{2}\sigma^2 m(\sigma)/P(\sigma). \qquad (G.4)$$

Algumas propriedades gerais de m(r) são[93]:

(1) $m(0) = \rho$, a densidade de partículas;

(2) $\lim_{\Omega\to\infty} m(r) = 0$;

$$(3) \quad \int_0^\infty 2\pi \, rm(r)dr = 1$$

e para discos duros $m(r) = \rho$ para $r < \sigma/2$.

Da expressão (G.4) tiramos

$$P(\sigma) = \frac{\sigma^2 m(\sigma)}{2(\phi - 1)} , \qquad (G.5)$$

assim, escrevemos (G.2) na forma:

$$\frac{\mu}{kT} = \ln \frac{2(\phi - 1)}{\sigma^2 m(\sigma)\pi} . \qquad (G.6)$$

Notemos que $m(\sigma) = c\rho$, $c<1$, e $\sigma^2\rho = \tau$, então (G.6) fica escrita

$$\frac{\mu}{kT} = \ln \frac{2(\phi - 1)}{\pi \tau c} . \qquad (G.7)$$

Assim, a estimativa para o limite inferior de μ/kT para $\phi = 8.44$ ($\tau = 1.4$) é obtida com $c=1$ ou seja $\mu/kT = 1.22$. Que é coerente com o valor utilizado por nós(cap. IV): $\mu/kT = 1.5$ para $\tau = 1.4$.

REFERÊNCIAS

1. Burton, W. K., Cabrera, N., Frank, F. C., Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A vol. 243, 299(1951).
2. Bennema, P., J. Crystal Growth, vol. 69, 182(1984).
3. Leamy, H. J., Gilmer, G. H. and Jackson, K. A., in Surface Physics of Materials, ed. J. M. Blakely, Academic Press, N. Y.(1975), pg. 121.
4. Bennema, P. and Gilmer, G. H. in: Crystal Growth, An Introduction, ed. P. Hartman, North-Holland Publishing Company(1973), pg. 263.
5. Elwell, D. and Scheel, H. J., Crystal Growth from High Temperature Solutions, Academic Press(1975).
6. Pamplin, B.(ed.), Crystal Growth, International Series on the Science of the Solid State, Pergamon Press, Oxford New York Toronto Sydney Paris Frankfurt, Second Edition(1980).
7. Möller-Krumbhaar, H. in: Current Topics in Materials Science, Ed. E. Kaldis, Vol. 1(1976), pg. 1.
8. Möller-Krumbhaar, H. in: Current Topics in Materials Science, Eds. E. Kaldis and H. J. Scheel Vol. 2(1976), pg. 115.
9. Möller-Krumbhaar in: Monte Carlo Methods in Statistical Physics, Ed. K. Binder, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, Second Edition(1986), pgs. 277,288.
10. Sunagawa, I. and Bennema, P. in: Preparation and Properties of Solid State Materials vol. 7, Ed. W. R. Wilcox, Marcel Dekker, Inc., N. Y. and Basel.
11. Mouritsen, Ole G., Computer Studies of Phase Transitions and Critical Phenomena,Springer-Verlag(1984), pgs. 3-29).
12. Sobol, I., O método Monte Carlo, Editora Mir, Moscou(1983).

13. Temperley, H. N. V. in: Physics of Simple Liquids, North-Holland Publishing Company, edts. H. N. V. Temperley, J. S. Rowlinson and G. S. Rushbrooke(1968),pag. 1.

14. Wood, W. W.,Monte Carlo Calculations of State of Systems of 12 and 48 Hard Circles, Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-2827(Los Alamos, New Mexico, July 1, 1963; available from office of Technical Services, U. S. Department of Commerce, Washington 25, D. C.).

15. Tallon, J. L., and Cotterill, R. M. J., Aust. J. Phys., vol. 38, 209(1985).

16. Azároff, L. V., Introduction to Solids, McGraw-Hill Book Company, Inc., N. Y.(1960), pg. 140.

17. Gibbs, J. W., Trans. Connecticut Acad., vol. 3, 108,343(1877).

18. Wulff, G., Z. Krist., vol. 34, 449(1901).

19. Landau, L. D., and Lifshitz, E. M., Statistical Physics, Pergamon, Oxford(1958), pg. 457.

20. Herring, C., Phys. Rev. vol. 82, 87(1951).

21. Frank, F. C., in: Metal Surfaces, Amer. Soc. Metals, Metals Park, Ohio(1962) pg. 1.

22. Mullins, W. W., in: Metals Surfaces, Amer. Soc. Metals, Metals Park, Ohio(1962) pg. 17.

23. Chernov, A. A., Sov. Phys. -Usp., vol. 4, 116(1961).

24. Chernov, A. A., Sov. Phys. -Cryst., vol. 7, 728(1963).

25. Chernov, A. A. and Budurov, S. I., Sov. Phys. -Cryst., vol. 9, 309(1964).

26. Chernov, A. A. and Budurov, S. I., Sov. Phys. -Cryst., vol. 9, 388(1965).

27. Chernov, A. A., Sov. Phys. -Cryst., vol. 16, 734(1972).

28. Chernov, A. A., J. Crystal Growth, vols. 24/25, I-3(1974).

29. Chernov, A. A., J. Crystal Growth, vol. 42, 55(1977).

30. Chernov, A. A. and Nishinaga, T. , "Growth Shapes and Their Stability at Anisotropic Interface Kinetics--Theoretical Aspects for Solution Growth--", Pre-print(1983).

31. Hartman, P. and Perdok, W. G., Acta Cryst. vol. 8, 49(1955).

32. Hartman, P. and Perdok, W. G., Acta Cryst. vol. 8, 521(1955).

33. Hartman, P. and Perdok, W. G., Acta Cryst. vol. 8, 525(1955).

34. Hartman, P. and Bennema, P., J. Crystal Growth, vol. 49, 145(1980).

35. Bennema, P., Giess, E. A. and Weidenborner, J. E., J. Crystal Growth, vol. 62, 41(1983).

36. Kossel, W., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, pg. 135(1927).

37. Stransky, I. N. and Kaischew, R., Z. Phys. Chem. (B), vol. 26, 31(1934).

38. Stransky, I. N., Z. Phys. Chem., vol. 136, 259(1928).

39. Frenkel, J., J. Phys. U.S.S.R., vol. 9, 392(1945).

40. Volmer, M., "Kinetic der Phasenbildung". Dresden und Leipzig: Steinkopff(1939).

41. Becker, R. and Döring, W., Ann. Phys., Lpz., vol. 24, 719(1935).

42. Frank, F. C., Disc. Faraday Soc., nº 5, 48,67(1949).

43. Kaischew, R., J. Crystal Growth, vol. 51, 643(1981).

44. Barker, J. A. and Henderson, D., Rev. Mod. Phys., vol 48, 587(1976).

45. Alder, B. J. and Wainwright, T., J. Chem. Phys., vol. 27, 1209(1957).

46. Kirkwood, J. G., Maun, E. K. and Alder, B. J., J. Chem. Phys. vol. 18, 1040(1950).

47. Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H.,and Teller,E.,J. Chem. Phys.,vol.21,1087(1953). Veja também Anderson, H. L., J. Stat. Phys. vol. 43, 731(1986).

48. Wood, W. W., in: Physics of Simple Liquids, North-Holland Publishing Company, edts. H. N. V. Temperley, J. S. Rowlinson and G. S. Rushbrooke(1968),pag. 176.

49. Fosdick, L. D., in: Methods Comp. Phys., Academic Press, Edts. B. Alder, S. Fernbach and M. Rotenberg, vol. 1, pg. 245(1963).

50. Binder, K. in: Monte Carlo Methods in Statistical Physics, Ed. K. Binder, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, Second Edition(1986), pg. 1.

51. Möller-Krumbhaar, H. and Binder, K., J. Statistical Physics, vol. 8,1(1973).

52. Veja por exemplo: Huang, K., Statistical Mechanics, John Wiley and Sons, New York London(1963), pg. 349.

53.Weeks, J. D. and Gilmer, G. A., in: Advances in Chemical Physics, eds. I. Prigogine, Stuart A. Rice, vol. 15, John Wiley and Sons, N. Y. (1979), pag. 157.

54. Jackson, K. A., in: Liquid Metals and solidification, Amer. Soc. Metals, Metals Park, Ohio(1958), pg. 174.

55. Jackson, K. A., in: Crystal Growth, Pergamon, Oxford(1967), pg. 17.

56.Temkin, D. E. in: Growth of Crystals, vol. 5A, ed. N. N. Sheftal, Consultants Bureau, N. Y.(1968), pg. 71.

57. Temkin, D. E. in: Crystallization Process, Consultants Bureau, N. Y.(1966), pg. 15.

58. Leamy, H. J. and Jackson, K. A., J. Applied Phys., vol. 42, pg. 2121(1971).

59. Weeks, J. D., Lectures delivered at NATO Advanced Study Institute on Ordering in Strongly-Fluctuating Condensed Mather Systems, in Geilo, Norway, April 16-17,1979.

60. van Beijeren, H., Phys. Rev. Letters, vol. 38, 993(1977).

61. Kosterlitz, J. M. and Thouless, D. J., J. Phys. C, vol. 6, 1181(1973).

62. Jayaprakash, C., Saam, W. F. and Teitel,S., Phys. Rev. Lett., vol. 50, 2017(1983).

63. Shugard, W. J., Weeks, J. D., and Gilmer, G. H., Phys. Rev. Lett., vol. 41, 1399(1978)

64. Shugard, W. J., Weeks, J. D.,and Gilmer, G. H., Phys. Rev. B, vol. 25, 2022(1982).

65. Knops, H. J. F., Phys. Rev. Lett., pg. 766, vol. 39, 1977.

66. Swendsen, R. H., Phys. Rev. B, vol. 15, 5421(1977).

67. Swendsen, R. H., Phys. Rev. B, vol. 25, 2019(1982).

68. Nienhuis, B., Hilhorst, H. J. and Blöte,H. W. J., J. Phys. A, vol. 17, 3559(1984).

69. Rys, F., Phys. Rev. Lett., vol. 56, 624(1986).

70. da Silva, M. A. A., Caliri, A. and Mokross, B. J., to be submetted.

71. Miranda, R., Albano, E. V., Daiser, S., Wandelt, K. and Ertl, G., J. Chem. Phys., vol. 80, 2931(1983).

72. den Nijs, M., Riedel, E. K., Conrad, E. H. and Engel, T., Phys. Rev. Lett., vol. 55, 1689(1985).

73. Conrad, E. H., Aten, R. M., Kaufman, D. S., Allen, L. R., Engel, T., den Nijs, M. and Riedel, E. K., J. Chem. Phys., vol.84 ,1015(1986).

74. Balibar, S. and Castaing, B., Surf. Science Rep., vol. 5, 87(1985).

75. Mesquita, O. N., Ladeira, L. O. e Barbosa, G. A., Resumo apresentado no IX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, DEF-13,Poços de Caldas/MG, 23 a 26 de Abril de 1986, Sociedade Brasileira de Física.

76. Mesquita, O. N., Neal, D. G., Copic, M., and Cummins, H. Z., Phys. Rev. B, vol. 29, 2846(1984).

77. van Saarlos, W. and Gilmer, G. H., Phys. Rev. B, vol. 33, 4927(1986).

78. Gutmman, L., J. Chem. Phys., vol. 34, 1024(1961).

79. Elwenspoek, M., J. Crystal Growth, vol. 78, 353(1986).

80. Leamy, H. J. and Gilmer, G. H., J. Crystal Growth, vols. 24/25,499(1974).

81. Mathis, D. C., The Theory of Magnetism II, Thermodynamics and Statistical Mechanics, Springer-Verlag(1985), pg. 135.

82. Tobochnik, J. and Chester, G. V., Phys. Rev. B, 20,3761(1979).

83. Colot,J.-L., Baus, M. and Xu, H., Molec. Phys. vol. 57, 809(1986).

84. Hansen, J. P., and Mc Donald, I. R., Theory of Simple Liquids, Academic Press, London, Chap. 10(1976).

85. Levesque, D., Weis, J. J. and Hansen, J. P., in: Monte Carlo Methods in Statistical Physics, ed. K. Binder, Springer-Verlag, 1979, pg. 47.

86. Alder, B. J. and Wainwright, T. E., Phys. Rev., vol. 127, 359(1962); veja também Hoover, W. G., and Ree, F. H., J. Chem. Phys.,vol. 49, 3609(1968).

87. Frenkel, D. and McTague, J. P., Ann. Rev. Phys. Chem., vol. 31, 491(1980).

88. Veja ref. 52 pag. 157

89. da Silva,M. A. A., Caliri, A. and Mokross, B. J., Phis. Rev. Lett.,vol. 58 , 2312(1987).

90. Erpenbeck, J. J. and Luban, M., Phys. Rev. A, vol. 32, 2920(1985).

91. Rotemberg, A., New York Univ. Rpt. *NYO-1480-3 (1964).

92. Hansen, J. and Verlet, L., Phys. Rev. vol. 184, 151(1969).

93. Adams, D. J., Molecular Physics, vol. 28, 1241(1974).

94. Windom, B., J. Chem. Phys. vol. 39, 2808(1963).

95. Hoover, W. G. and Alder, B. J., J. Chem. Phys. vol. 46, 686(1967).

96. Landau, D. P. and Binder, K., Phys. Rev. vol. B17, 2328(1978).

97. Temkin, D. E., J. Crystal Growth, vol. 10,190(1971).

98. Nason, D. and Tiller, W. A., J. Crystal Growth, vol. 10,117(1971).

99. Jackson, K. A., J. Crystal Growth, vol. 10,119(1971).

100. Veja ref. 50 pag. 387.

101. Caliri, A., Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, USP,para obtenção do Título de Mestre em Ciências(Física Aplicada), 1980.

102. Mokross, B. J., Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, para obtenção do Título de Livre-Docente, 1980.

103. Silva, J. M., Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, para obtenção do Título de DOUTOR EM CIÊNCIAS(Física), 1980.

104. Pieransky, P. Contemp. Phys., vol. 24, 25(1983).

105. Pieranski, P. and Rothen, F. (eds.), J. de Physique, Winter Workshop on Colloidal Particles, Les Houches, France, vol. 46, C3, nº 3(1985).

106. Oliveira, M. J. and Griffiths, R. B., Surface Science, vol. 71,687(1978).

107. Cabrera, N.,Soler, J. M., Saenz, J. J.,Garcia, N. and Miranda, R., Physica vol. 127B,175(1984).

108. Möller-Krumbhaar - private communication.

109. Scheel, H. J., Appl. Phys. Lett. vol. 37,70(1980).

110. Feller, W., An Introduction to Probability Theory and its Applications, Third Edition, Vol. 1, Wiley International Edition(1968), pg. 244.

111. Alben, R., Kirkpatrick, S. and Beeman, D., Phys. Rev. B, vol. 15, 346(1977).

112. Kadanoff, L. P., Rev. Mod. Phys., vol. 49, pg. 267(1977).