

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA**

**Caracterização das propriedades mecânicas de misturas de esferas rígidas  
num sistema quasi-bidimensional**

Ygor Macedo Oliveira  
*Magister Scientiae*

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2025**

**YGOR MACEDO OLIVEIRA**

**Caracterização das propriedades mecânicas de misturas de esferas rígidas  
num sistema quasi-bidimensional**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Leandro Gutierrez Rizzi

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2025**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

O48c  
2025  
Oliveira, Ygor Macedo, 1995-  
Caracterização das propriedades mecânicas de misturas de  
esferas rígidas num sistema quasi-bidimensional / Ygor Macedo  
Oliveira. – Viçosa, MG, 2025.  
1 dissertação eletrônica (108 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndice.

Orientador: Leandro Gutierrez Rizzi.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,  
Departamento de Física, 2025.

Referências bibliográficas: f. 82-84.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.546>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Transformações de fase (Física estatística). 2. Cristais coloidais. 3. Esfera - Propriedades mecânicas. 4. Distribuições de mistura (Teoria da probabilidade). 5. Monte Carlo, Método de. I. Rizzi, Leandro Gutierrez, 1984-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 22. ed. 530.474

**YGOR MACEDO OLIVEIRA**

**Caracterização das propriedades mecânicas de misturas de esferas rígidas  
num sistema quasi-bidimensional**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 15 de abril de 2025.

Assentimento:

---

Ygor Macedo Oliveira  
Autor

---

Leandro Gutierrez Rizzi  
Orientador

Essa dissertação foi assinada digitalmente pelo autor em 25/08/2025 às 14:59:24 e pelo orientador em 25/08/2025 às 17:30:47. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **8T9B.I364.IV59** e clique no botão 'Validar documento'.

Dedicado a Paulo e Maria.

## **AGRADECIMENTOS**

A ti.

À minha família. Ao meu pai, à minha mãe, e ao meu irmão.

Ao meu orientador, Leandro Gutierrez Rizzi, pela paciência e por todos os ensinamentos.

Aos meus colegas. Especialmente a Gabriel, Gabriel e Gabriel – vocês sabem quem são. À Kelly, Thainá, Vitor, Emílio, Pedro, Lâna, Hugo, Robson, José, Juliane, Wenderson, João, Luana, Iago, Lair, Tiago, Karol e Gabriela, por proporcionarem suporte, interessantes discussões e, principalmente, boas memórias. Também a Marcone, Tharles e Hugo – assim como Gabriel – que continuam a observar, mesmo espalhados pelos quatro ventos.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realizar um curso de graduação e pós-graduação.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física e da Universidade Federal de Viçosa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de estudos.

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes agências de pesquisa brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

"The important thing is not to stop questioning.  
Curiosity has its own reason for existing."  
(Albert Einstein)

"When I was a younger man, art was a lonely thing.  
No galleries, no collectors, no critics, no money.  
Yet, it was a golden age, for we all had nothing to lose and a vision to gain.  
Today it is not quite the same. It is a time of tons of verbiage, activity, consumption.  
Which condition is better for the world at large I shall not venture to discuss.  
But I do know that many of those who are driven to this life are desperately searching  
for those pockets of silence, where we can root and grow.  
We must all hope we find them."  
(Mark Rothko)

## RESUMO

OLIVEIRA, Ygor Macedo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2025. **Caracterização das propriedades mecânicas de misturas de esferas rígidas num sistema quasi-bidimensional.** Orientador: Leandro Gutierrez Rizzi.

Simulações computacionais com esferas rígidas são importantes enquanto ferramenta para a modelagem e análise de sistemas físicos reais de diferentes escalas, desde o estudo de transições de fases até a investigação de uma variedade de propriedades, como as mecânicas. Em sistemas coloidais, trabalhos abordando a aparente auto-organização em fases quasicristalinas sugerem que o fenômeno seja entropicamente guiado. Estudos simulacionais com potenciais de interação de disco duro entre as partículas foram sugeridos, obtendo diagramas de fase que apresentam, além das fases convencionais, fases quasicristalinas. Neste trabalho, estamos interessados em caracterizar numericamente as propriedades mecânicas de misturas de esferas rígidas em sistemas quasi-bidimensionais, podendo apresentar quasiperiodicidade. Para isso, confeccionamos sistemas quasi-bidimensionais de esferas rígidas bidispersas, aos quais controlamos a razão entre os raios dos dois tipos de esferas, a fração de área total, e a razão entre fração das esferas maiores pela fração de área total. Os módulos elásticos de cisalhamento ( $G$ ) e volumétrico ( $K$ ), que medem as resistências à forças cisalhantes e à compressão/expansão, respectivamente, são quantidades que permitem a discussão acerca de propriedades mecânicas. Os sistemas de misturas binárias foram submetidos a simulações de *event-chain* Monte Carlo, para que pudessem se estabilizar em alguma fase possível, tipo cristalina, quasicristalina ou amorfa. As medidas dos módulos elásticos obtidas mostraram que os sistemas com fases próximas das cristalinas hexagonais apresentaram maiores módulos, enquanto as fases próximas dos quasicristais retornaram valores intermediários. A fase quadrada apresentou os menores valores. Todos esses sistemas registraram valores baixos dos módulos elásticos, da ordem das unidades, para o potencial WCA modificado, que é fraco e de curto alcance, usado para aproximar o comportamento do potencial de esfera rígida, uma vez que um potencial contínuo é necessário para calcular os módulos elásticos.

Palavras-chave: esferas rígidas; misturas binárias; sistemas quasi-bidimensionais; propriedades mecânicas

## ABSTRACT

OLIVEIRA, Ygor Macedo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, April, 2025. **Characterization of the mechanical properties of rigid sphere mixtures in a quasi-two-dimensional system.** Adviser: Leandro Gutierrez Rizzi.

Computer simulations with rigid spheres are important tools for modeling and analyzing real physical systems at different scales, from the study of phase transitions to the investigation of a variety of properties, such as mechanical ones. In colloidal systems, studies addressing the apparent self-organization in quasicrystalline phases suggest that the phenomenon is entropically driven. Simulation studies with hard disk interaction potentials between particles have been suggested, obtaining phase diagrams that present, in addition to conventional phases, quasicrystalline phases. In this work, we are interested in numerically characterizing the mechanical properties of mixtures of rigid spheres in quasi-two-dimensional systems, which may present quasiperiodicity. To this end, we created quasi-two-dimensional systems of bidisperse rigid spheres, in which we controlled the ratio between the radii of the two types of spheres, the total packing fraction and the ratio between the fraction of larger spheres and the packing fraction of the complete system. The shear ( $G$ ) and bulk ( $K$ ) elastic moduli, which measure the resistance to shear forces and compression/expansion, respectively, are quantities that allow discussions about the mechanical properties. The binary mixture systems were subjected to event-chain Monte Carlo simulations, so that they could stabilize in some possible phase, such as crystalline, quasicrystalline or amorphous. The elastic moduli measurements obtained showed that the systems with phase close to the hexagonal crystalline phase presented higher moduli, while the phases close to the quasicrystals ones returned intermediate values. The square phase presented the lowest values. All these systems showed low values of elastic moduli, in the order of the units, for the weak and short-range modified WCA potential, used to approximate the behavior of the rigid sphere potential, once a continuous potential is needed to calculate the elastic moduli.

Keywords: rigid spheres; binary mixtures; quasi-two-dimensional systems; mechanical properties

# Lista de Figuras

1.1	Diagrama de fases para sistemas bidispersos quasi-bidimensionais de esferas rígidas. . . . .	18
2.1	Sistema de esferas dispostas sobre um plano base. . . . .	22
2.2	Construção geométrica para obtenção do termo de não-aditividade. . . . .	22
2.3	Gráfico de $\tau(x_s, \gamma)$ para a razão geométrica $\gamma \approx 2,19$ ( $q \approx 0,457$ ). Os demais valores de $\gamma$ geram curvas que estão entre $\gamma = 1$ ( $q = 1$ ) e $\gamma \rightarrow \infty$ ( $q = 0$ ). . . . .	24
2.4	Representação do potencial WCA modificado em comparação com os potenciais de disco duro, WCA original e Lennard-Jones. . . . .	27
2.5	Rede de Bravais: células unitárias e vetores primitivos. . . . .	28
3.1	Representação esquemática das respostas afim e não-afim a uma deformação. . . . .	36
4.1	Resultados para sistema monodisperso: rede regular hexagonal . . . . .	43
4.2	Célula para rede hexagonal no formato de um losango de lados iguais, contendo a partícula $i = 1$ . As setas que partem da partícula $i = 1$ são os versores $\mathbf{n}^{ij}$ , com $j = 2, \dots, 7$ (Eq.4.5). . . . .	44
4.3	Resultados para sistema monodisperso: rede regular quadrada . . . . .	46
4.4	Célula para rede quadrada, contendo a partícula $i = 1$ . As setas que partem da partícula $i = 1$ são os versores $\mathbf{n}^{ij}$ , em que $j = 2, \dots, 5$ (Eq.4.16). . . . .	47
4.5	Resultados para sistema monodisperso: rede regular triangular alongada . . . . .	49
4.6	Célula para a rede triangular alongada, contendo as partículas $i = 1$ e $i = 2$ . As setas que partem das partículas $i = 1$ e $i = 2$ são os seus versores $\mathbf{n}^{ij}$ , respectivamente (Eq.4.27). . . . .	49
4.7	Resultados para sistema monodisperso: rede regular quadrada snub . . . . .	51
4.8	Célula para a rede quadrada snub, contendo a partícula $i = 1$ . As setas que partem da partícula $i = 1$ são seus versores $\mathbf{n}^{ij}$ , em que $j = 2, \dots, 6$ (Eq.4.38). . . . .	52
4.9	Configurações iniciais hexagonal e quadrada, com mesma fração de área $\phi \approx 0,70$ . Configurações finais após simulações de EMMC. Padrões de difração das configurações finais. . . . .	54

4.10	Medidas de módulo de cisalhamento $G$ , módulo volumétrico $K$ e energia total $U$ , por número de passos da simulação ECMC das configurações iniciais da Figura 4.9 e pela orientação angular dos sistemas finais da Figura 4.9. . . . .	55
4.11	Medidas dos módulo de cisalhamento $G$ , módulo volumétrico $K$ , pressão configuracional $p$ e energia total $U$ de sistemas de esferas rígidas monodispersos de diferentes frações de área $\phi$ . . . . .	57
4.12	Medidas dos módulo de cisalhamento $G$ , módulo volumétrico $K$ , pressão configuracional $p$ e energia total $U$ por número de passos da simulação ECMC de sistemas de esferas rígidas monodispersos de diferentes frações de área $\phi$ . . . . .	58
4.13	Configurações finais, após simulações de ECMC, para sistemas monodispersos de diferentes frações de área $\phi$ e padrões de difração das respectivas configurações. . . . .	59
5.1	Sistema bidisperso $\tau \approx 0,95$ (fase Hex <sub>L</sub> ): configuração final após ECMC e padrões de difração. . . . .	63
5.2	Sistema bidisperso $\tau \approx 0,95$ (fase Hex <sub>L</sub> ): evolução dos módulos elásticos, pressão e energia durante o ECMC. . . . .	64
5.3	Sistema bidisperso $\tau \approx 0,95$ (fase Hex <sub>L</sub> ): módulos elásticos, pressão e energia em função do ângulo, após ECMC. . . . .	65
5.4	Sistema bidisperso $\tau \approx 0,87$ (fase QC12): configuração final após ECMC e padrões de difração. . . . .	66
5.5	Sistema bidisperso $\tau \approx 0,87$ (fase QC12): evolução dos módulos elásticos, pressão e energia durante o ECMC. . . . .	67
5.6	Sistema bidisperso $\tau \approx 0,87$ (fase QC12): módulos elásticos, pressão e energia em função do ângulo, após ECMC. . . . .	68
5.7	Sistema bidisperso $\tau \approx 0,79$ (fase S1): configuração final após ECMC e padrões de difração. . . . .	69
5.8	Sistema bidisperso $\tau \approx 0,79$ (fase S1): evolução dos módulos elásticos, pressão e energia durante o ECMC. . . . .	70
5.9	Sistema bidisperso $\tau \approx 0,79$ (fase S1): módulos elásticos, pressão e energia em função do ângulo, após ECMC. . . . .	71
5.10	Sistema bidisperso $\tau \approx 0,69$ (fase QC8): configuração final após ECMC e padrões de difração. . . . .	72
5.11	Sistema bidisperso $\tau \approx 0,69$ (fase QC8): evolução dos módulos elásticos, pressão e energia durante o ECMC. . . . .	73
5.12	Sistema bidisperso $\tau \approx 0,69$ (fase QC8): módulos elásticos, pressão e energia em função do ângulo, após ECMC. . . . .	74
5.13	Sistema bidisperso $\tau \approx 0,36$ (fase Hex <sub>S</sub> ): configuração final após ECMC e padrões de difração. . . . .	75
5.14	Sistema bidisperso $\tau \approx 0,36$ (fase Hex <sub>S</sub> ): evolução dos módulos elásticos, pressão e energia durante o ECMC. . . . .	76

5.15	Sistema bidisperso $\tau \approx 0,36$ (fase Hex <sub>S</sub> ): módulos elásticos, pressão e energia em função do ângulo, após ECMC. . . . .	77
A.1	Gráfico da solução do oscilador subamortecido e forçado em função do tempo. . . . .	93
A.2	Gráfico da solução do oscilador com amortecimento crítico e forçado em função do tempo. . . . .	93
A.3	Gráfico da solução do oscilador superamortecido e forçado em função do tempo. . . . .	93
A.4	Sistema de três massas e molas ideais em sua configuração de equilíbrio na forma de um triângulo equilátero. . . . .	101
A.5	Representação dos modos normais de vibração do sistema de três massas e molas ideais. Para cada autofrequência ( $\omega_S = \sqrt{\lambda_S}$ ) do sistema o deslocamento das partículas ( $i = 1, \dots, N$ ) é indicado por um vetor $\mathbf{h}^{i(S)}$ , uma subcomponente dos autovetores $\mathbf{h}^{(S)} = [\mathbf{h}^{1(S)}, \mathbf{h}^{2(S)}, \dots, \mathbf{h}^{i(S)}]$ (Eq.A.109) da hessiana $\mathcal{H}$ do sistema (Eq.A.105). . . . .	104
A.6	Sistema de quatro massas e cinco molas ideais em sua configuração de equilíbrio. . . . .	105
A.7	Representação dos modos normais de vibração do sistema com quatro massas e cinco molas ideais. Para cada autofrequência ( $\omega_S = \sqrt{\lambda_S}$ ) do sistema o deslocamento das partículas ( $i = 1, \dots, N$ ) é indicado por um vetor $\mathbf{h}^{i(S)}$ , uma subcomponente dos autovetores $\mathbf{h}^{(S)} = [\mathbf{h}^{1(S)}, \mathbf{h}^{2(S)}, \dots, \mathbf{h}^{i(S)}]$ (Eq.A.119) da hessiana $\mathcal{H}$ do sistema (Eq.A.116). . . . .	107

# Lista de Tabelas

V.1	Tabela de tempos das três execuções das simulações realizadas para as diferentes configurações. . . . .	62
V.2	Tabela com os valores aproximados das medidas feitas para as configurações finais, após ECMC, para os sistemas analisados: $\tau \approx 0,95$ (Hex <sub>L</sub> , Figuras 5.1 e 5.2), $\tau \approx 0,87$ (QC12, Figuras 5.4 e 5.5), $\tau \approx 0,79$ (S1, Figuras 5.7 e 5.8), $\tau \approx 0,69$ (QC8, Figuras 5.10 e 5.11) e $\tau \approx 0,36$ (Hex <sub>S</sub> , Figuras 5.13 e 5.14). . . . .	79

# Sumário

<b>I</b>	<b>Introdução</b>	<b>14</b>
1.1	Motivações gerais . . . . .	14
1.2	Objetivos . . . . .	19
1.3	Organização da dissertação . . . . .	20
<b>II</b>	<b>Metodologia</b>	<b>21</b>
2.1	Descrição do modelo . . . . .	21
2.1.1	Grandezas que caracterizam o sistema . . . . .	23
2.1.2	Aproximação via potencial contínuo . . . . .	25
2.2	Fator de Estrutura . . . . .	27
2.2.1	Estruturas cristalinas: redes no espaço real e de bravais . . . . .	27
2.2.2	Sistemas monodispersos . . . . .	29
2.2.3	Misturas binárias . . . . .	30
2.3	Simulações numéricas: <i>event-chain Monte Carlo</i> (ECMC) . . . . .	32
2.3.1	Algoritmo de ECMC . . . . .	32
<b>III</b>	<b>Propriedades mecânicas</b>	<b>34</b>
3.1	Tensor de elasticidade . . . . .	34
3.2	Expressões para potencial WCA modificado . . . . .	37
3.3	Dependência angular das propriedades mecânicas . . . . .	39
<b>IV</b>	<b>Resultados: sistemas monodispersos</b>	<b>41</b>
4.1	Redes regulares . . . . .	41
4.1.1	Rede hexagonal . . . . .	43
4.1.2	Rede quadrada . . . . .	46
4.1.3	Rede triangular alongada . . . . .	48
4.1.4	Rede quadrada snub . . . . .	51
4.2	Sistemas desordenados . . . . .	53
4.2.1	Diferentes condições iniciais . . . . .	53
4.2.2	Diferentes frações de área . . . . .	56

# SUMÁRIO

---

<b>V Resultados: misturas binárias</b>	<b>61</b>
5.1 Sistemas com diferentes frações de partículas . . . . .	62
5.1.1 Fase Hex <sub>L</sub> : $\tau \approx 0,95$ . . . . .	62
5.1.2 Fase QC12: $\tau \approx 0,87$ . . . . .	65
5.1.3 Fase S1: $\tau \approx 0,79$ . . . . .	68
5.1.4 Fase QC8: $\tau \approx 0,69$ . . . . .	71
5.1.5 Fase Hex <sub>S</sub> : $\tau \approx 0,36$ . . . . .	74
<b>VI Considerações finais</b>	<b>80</b>
<b>Referências</b>	<b>82</b>
<b>A Elasticidade e vibrações discretas</b>	<b>85</b>
A.1 Sistema massa mola . . . . .	85
A.1.1 Método de Euler . . . . .	86
A.1.2 Método da transformada de Fourier . . . . .	87
A.1.3 Método da transformada de Laplace . . . . .	91
A.2 Pequenas oscilações de sistemas discretos . . . . .	94
A.2.1 Modelo triatômico . . . . .	101
A.2.2 Modelo tetratômico . . . . .	105

# Capítulo I

## Introdução

### 1.1 Motivações gerais

Simulações computacionais de esferas duras (em três dimensões, 3D) ou discos rígidos (em duas dimensões, 2D) são úteis para simular sistemas físicos reais. Se quisermos explorar fenômenos físicos em termos dos menores elementos dos sistemas, por exemplo, em relação a átomos, moléculas ou partículas coloidais, podemos usar modelos simplificados que consistem de esferas, pelo menos de forma introdutória.

De maneira geral, simulações de esferas rígidas, ou de discos duros, são um tipo particular de simulações de dinâmica molecular. Simulações de esferas rígidas reproduzem uma situação em que não há interação entre as partículas, exceto quando elas entram em contato direto, onde as partículas se repelem fortemente. Isso pode ser visto como uma colisão puramente elástica. Por outro lado, simulações de dinâmica molecular consideram sistemas que apresentam potenciais de interação contínuos, numa situação comumente mais realista. Nestes casos, podemos resolver numericamente as equações de movimento do sistema, em intervalos de tempo discretizados [1].

Simulações como estas podem ser utilizadas, por exemplo, para determinar equações de estado e estudar transições de fases [2, 3], para estudar a confecção, estabilização e comportamento de estruturas novas ou não-convencionais, como quasicristais [4, 5, 6], ou para investigar características estruturais de sistemas particulares e de modelagem de materiais [7, 8, 9, 10].

Sistemas de partículas podem formar uma variedade de estruturas diferentes, em estados de equilíbrio ou não-equilíbrio. Essas estruturas podem ser categorizadas através da posição média de suas partículas e pela distância característica entre elas, o que define correlações espaciais. Se estivermos em altas temperaturas ou baixas densidades, costumam se formar fases gasosas em que as partículas pouco interagem entre si. Se a temperatura diminui, ou a densidade aumenta, a correlação local aumentará e o sistema poderá se configurar numa fase líquida. Caso a temperatura diminua ainda mais, ou a densidade aumente, novas fases podem se formar. Comumente, à baixas temperaturas e altas densidades, a fase de equilíbrio para partículas é de um sólido, em que as partículas formam estruturas que podem ser desordenadas (amorfas) ou ordenadas (cristalinas,

quasicristalinas) [11].

As fases sólidas cristalinas possuem um arranjo periódico altamente ordenado, exibindo simetrias translacionais e orientacionais de longo alcance. Porém, dependendo da natureza das interações e das condições externas, outras formas de organização de partículas também podem surgir, como fases amorfas, tipo vítreas, que não possuem simetrias, ou fases quasicristalinas, que possuem apenas simetrias orientacionais de longo alcance. Estes estados possíveis, refletem a competição entre energia potencial e entropia, tornando-se um foco de interesse em física estatística e ciência de materiais [11].

Em cristais, as simetrias translacionais se verificam de maneira que podemos determinar uma célula unitária, i.e., uma menor porção do cristal que contém a informação estrutural necessária para gerar toda a rede cristalina apenas por meio de operações de translação. Já a simetria orientacional implica que podemos girar o cristal de algum ângulo tal que, após a rotação, a estrutura se assemelha a condição anterior à rotação. Há apenas cinco simetrias orientacionais cristalinas possíveis, de ordem  $n = 1, 2, 3, 4$  e/ou  $6$ , tal que o cristal pode ser girado dos ângulos iguais a  $2\pi/n$ , a depender das simetrias que possuir.

As simetrias dessas estruturas tem fundamento geométrico. Em duas dimensões, podemos preencher um plano completamente, sem apresentar lacunas, usando figuras geométricas como o triângulo equilátero, o quadrado, o retângulo, ou o hexágono. Porém, não conseguimos preencher o plano de maneira completa apenas com pentágonos, ou heptágonos, ou quaisquer outras formas geométricas planas regulares com mais que seis lados. Ao procedimento de preenchimento periódico e ordenado do plano dá-se o nome de ladrilhamento periódico (*periodic tiling*).

Neste contexto, um pesquisador relevante no estudo das simetrias foi Johannes Kepler (1571 – 1630). Além de suas contribuições para a astronomia, Kepler também fez considerações sobre a formação de flocos de neve como estruturas hexagonais, ponderando que a água seria formada por uma “unidade mínima” que pode se organizar para formar cristais hexagonais de gelo [12, 13]. Ele também conjecturou que a melhor maneira de organizar esferas idênticas no espaço tridimensional é o empacotamento cúbico de face centrada (*face-centred cubic*, FCC) compacto, e suas variações, em que se ocupa um volume disponível com o maior número de esferas possível, tal que se atinge o fator de empacotamento de  $\pi/3\sqrt{2} \approx 0,74$ . Essa conjectura só foi formalmente validada no ano de 2017 [14]. No que diz respeito ao estudo de ladrilhamentos periódicos, ele investigou como os triângulos, quadrados e hexágonos podem cobrir o plano de forma periódica, mas concluiu que uma simetria de ordem 5 perfeita parecia inviável [12].

Historicamente, as simetrias de ordens iguais ou maiores que 5 (excluindo a de ordem 6) não eram possíveis, pois pensava-se que o ladrilhamento do plano só podia ser obtido de maneira periódica. Entretanto, foi descoberto que o ladrilhamento não periódico também é possível. Isso significa que existem conjuntos de peças que são capazes de preencher o espaço, completamente, de maneira que não haverá uma repetição ou um padrão identificável. Roger Penrose sedimentou essa perspectiva nos anos de 1970, pois foi capaz de mostrar que o ladrilhamento aperiódico (*aperiodic tiling*, ou *nonperiodic*

*tiling*) era possível com apenas duas peças (*kites* e *darts*), confeccionadas a partir de secções de pentágonos [12, 15]. Essas peças incorporam a razão de ouro,  $\tau_g = (1 + \sqrt{5})/2$ , que está relacionada com as características morfológicas dos pentágonos, e exibem uma (quase)simetria de ordem 5.

Compreender sobre a forma como é possível ladrilhar o espaço é importante pois as partículas reais acabam por se organizarem de tal maneira que também podem formar estruturas ordenadas aperiódicas. Os quasicristais se encontram na faixa entre cristais e materiais amorfos, no que diz respeito a periodicidade de sua estrutura. Eles foram observados pela primeira vez por Dan Shechtman, no ano de 1982, quando realizava experimentos de difração em uma amostra metálica, composta de alumínio e manganês ( $\text{Al}_6\text{Mn}$ ), previamente preparada [16, 17]. O padrão de difração que obteve em seu experimento aparentava ter uma simetria de ordem 10 (*10-fold*)<sup>1</sup>, com um primeiro “anel” contendo 10 pontos brilhantes e equidistantes ao ponto central, e nos “anéis” subsequentes, os picos de intensidade alinhados estavam afastados segundo potências da razão áurea, i.e.,  $\tau_g, \tau_g^2, \tau_g^3, \dots$  [16].

Shechtman publicou seu resultados em 1984 [17]. Seu trabalho foi corroborado com o estudo de Paul Steinhardt e Dov Levine [19], que, independentemente e concomitantemente, propuseram que os quasicristais poderiam ser modelados por ladrilhos aperiódicos, como os de Penrose, e realizaram simulações em que as partículas formavam estruturas tridimensionais complexas com simetria de ordem 5. Isso forneceu uma base teórica para a compreensão dessas novas estruturas, mostrando a motivação de como elas podem existir na natureza. Porém, a descoberta enfrentou ceticismo [16]. Um dos maiores críticos foi Linus Pauling, que acreditava ter uma explicação para o fenômeno observado mais alinhada com a cristalografia convencional, tratando-o como um caso de cristal gêmeo (*twinning*), i.e., quando um cristal cresce em mais de uma direção, tal que produz padrões de difração que não parecem cristalográficos. Porém, Shechtman já havia se certificado logo de início que este não era o caso [16].

A União Internacional de Cristalografia (International Union of Crystallography, IUCr) modificou a definição de cristal, em 1992, para “qualquer sólido com um padrão de difração essencialmente discreto”, incluindo, portanto, materiais que possuem ordem, mas, sem necessariamente periodicidade [16]. Em 2009, Steinhardt liderou a descoberta de um quasicristal em uma rocha encontrada na Rússia, de provável origem extraplanetária, reforçando a ideia de que tais estruturas podem se formar naturalmente [20]. Em 2011, Shechtman recebeu o Prêmio Nobel de Química [21]. Durante esse período, vários outras misturas sólidas intermetálicas ternárias e quaternárias foram observadas em fases quasicristalinas, muitas delas contendo alumínio em sua composição. Esses materiais

---

<sup>1</sup>Um material pode ser aperiódico em 1, 2 ou 3 dimensões. Aqueles que o são em 1 ou 2 dimensões, podem ser periódicos nas demais. A referência à simetria de ordem 10 vem do próprio diário de experimentos de Shechtman [18], porém, outras fontes também se referem a ele como simetria de ordem 5 [16]. De fato, fases quasicristalinas podem ter simetrias de ordem 5, 8, 10, 12 ou mais, dependendo do tipo de sistema. Em materiais 2D, ou aperiódicos em duas de suas dimensões, são mais comuns as simetrias de ordem 10 (quasicristal decagonal, DQC) e 12 (quasicristal dodecagonal, DDQC). A simetria de ordem 5 costuma ser atribuída a materiais aperiódicos em todas as suas três dimensões espaciais, cujo exemplo mais proeminente é o quasicristal icosaédrico (iQC), sendo esse o tipo detectado por Shechtman.

possuem uma série de propriedades interessantes e são utilizados na indústria [22].

Numa nota interessante, em 2023 houve uma reviravolta no estudo do ladrilhamento. Isso porque um hobista geômetra, chamado David Smith, por acaso solucionou o problema de *einstein* (*ein stein*, ou “uma pedra” em alemão) do ladrilhamento do plano. Este problema, essencialmente, se tratava de encontrar uma única peça capaz de preencher o plano de maneira aperiódica (*aperiodic monotile*). Originalmente, Smith descobriu o *polykite* em 2022, uma figura de 13 lados formada a partir de secções de hexágonos na forma de *kites* (pipas), também chamado de *hat* (chapéu). Com o apoio de Craig Kaplan, Chaim Goodman-Strauss e Joseph Samuel Myers uma prova matemática da aperiodicidade do polykite foi formulada [23]. Em sequência, Smith encontrou outra peça que também ladrilha o plano aperiodicamente, chamada de *turtle* (tartaruga). Entretanto, ambas as peças, na verdade, necessitam de sua reflexão para ladrilhar o plano de maneira não periódica, configurando a versão fraca do *monotile* de *einstein*.

Não obstante, o mesmo grupo foi capaz de gerar uma sequência infinita de *monotiles* que são capazes de preencher o plano aperiodicamente, através de deformação contínua das peças, descobrindo que o “chapéu” e a “tartaruga” estão relacionados. Ainda assim, Smith foi capaz de encontrar, também, um *monotile* que não requer sua reflexão para preencher o plano aperiodicamente. Contudo, se o ladrilhamento for feito usando também a reflexão desta figura, ocorre periodicidade. Por essa razão, o *monotile* ficou configurado como fracamente não-periódico (*weakly aperiodic*). Por fim, este contratempo foi resolvido suavizando as arestas da figura de tal forma que ficassem curvas, alcançando o verdadeiro *monotile* de *einstein* da versão estrita do problema, este ficou conhecido como *spectre* (espectro) [24]. Aplicações de redes aperiódicas de *monotiles* em ciência dos materiais são uma possibilidade, já que estes parecem oferecer mais elasticidade e menos pontos de falha do que sua contraparte de redes regulares periódicas.

Para além do contexto de materiais metálicos sólidos, fases quasicristalinas também foram observadas em suspensões coloidais. Como aponta o trabalho [25], diferentes tipos de misturas binárias de nanopartículas inorgânicas se auto-organizaram em regiões quasicristalinas dodecagonais, ou seja, com simetria orientacional de ordem 12. A formação dessas estruturas em sistemas coloidais simples trouxe uma evidência de que a aparição desse tipo de fase pode ser justificado por motivações entrópicas, onde as formas geométricas das partículas e as condições termodinâmicas são os principais pontos de controle. De certa maneira, isso implica que a formação desse tipo de estrutura é um fenômeno mais universal do que dependente de tipos de potenciais de interação específicos entre partículas.

Motivados pela investigação da estabilização entrópica das estruturas quasicristalinas, o trabalho [5] propôs uma abordagem simulacional usando um modelo de esferas rígidas bidispersas sedimentadas no plano, o que exclui a necessidade de impor potenciais de interação complicados, como em [4, 26]. Para averiguar a viabilidade dessas fases em situações realistas, foram realizadas simulações de um tipo específico de dinâmica molecular (*event driven molecular dynamics*, EDMD) em *ensemble* canônico. Seus sistemas continham  $N = N_l + N_s$  esferas bidispersas, com esferas de raio maior  $R_l$  e raio menor

$R_s$ , e eram descritos por meio de três parâmetros: a razão entre os raios  $q = R_s/R_l$ , a concentração de esferas menores  $x_s$  e fração de empacotamento total  $\eta$ , que informa a ocupação do espaço disponível pelas esferas. Em [5], os sistemas são iniciados numa condição diluída, para uma dada razão  $q$  e uma composição de partículas  $x_s$  de interesse, e então, uma simulação EDMD acontece tal que as partículas aumentam de diâmetro, até que a fração de área  $\phi_t$  desejada é obtida. A partir daí, ficam definidas as dimensões finais da caixa de simulação, com condições de contorno periódicas, que atendam as exigências dos valores de  $q$ ,  $x_s$  e  $\eta$ , e o sistema evolui na simulação EDMD, em volume constante. Padrões de difração foram obtidos para as configurações finais, em relação as partículas maiores, e um diagrama de fases foi construído, que pode ser visto na Figura 1.1. Nele, ficam evidenciadas a existência de regiões, entre  $0,45 \leq q \leq 0,55$  e entre  $0,35 \leq x_s \leq 0,95$ , onde foram estabilizados quasicristais bidispersos de esferas rígidas, de ordem 12 ( $QC12$ ) e de ordem 8 ( $QC8$ ). Além de outras fases cristalinas: hexagonais ( $Hex_S$ ,  $Hex_L$ ,  $Hex_L^+$ ), quadradas ( $S1$ ,  $S3$ ), e uma outra mais complexa ( $H2$ ).

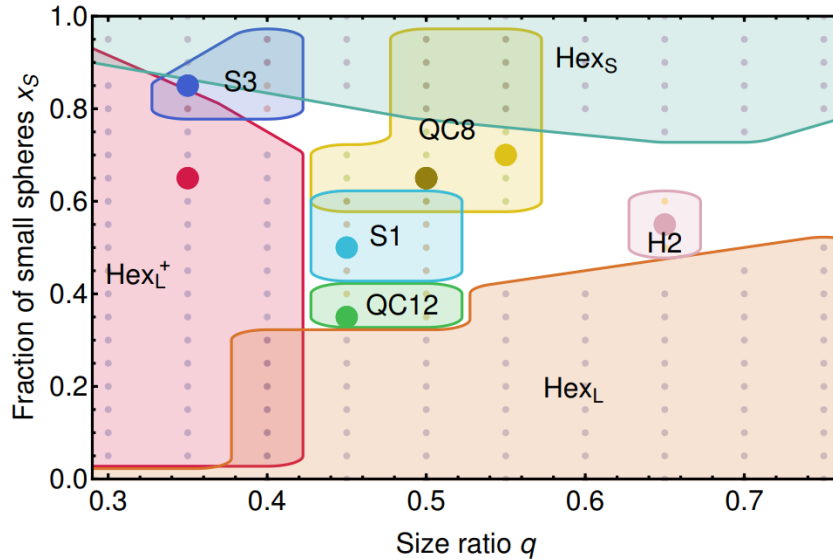


Figura 1.1: Diagrama de fases para sistemas quasi-bidimensionais de esferas rígidas para diferentes valores de concentração das esferas menores ( $x_s$ ) pela razão entre os raios (ou diâmetros) das esferas ( $q$ ). Cada ponto representa a auto-montagem da fase corresponde a região em que se encontra, resultante das simulações executadas. Onde não há pontos, não houve detecção de alguma fase. As siglas  $Hex_S$ ,  $Hex_L$  e  $Hex_L^+$  representam diferentes tipos de redes cristalinas hexagonais. As siglas  $S1$  e  $S3$  representam diferentes tipos de redes cristalinas quadradas. A sigla  $H2$  indica uma estrutura cristalina mais complexa, de seis esferas grandes e duas pequenas. Já, as siglas  $QC8$  e  $QC12$  representam redes quasicristalinas de ordem 8 e 12, respectivamente. Modificado de [5].

O quasicristal de ordem 8 obtido em [5] foi um resultado inédito em simulações de esferas rígidas. A partir dele, também foram verificados os tipos de ladrilhos necessários para representar sua estrutura, observando quais possíveis conexões entre esferas próximas permite formar figuras, como quadrados e triângulos. Se as formas geométricas não tem tamanhos compatíveis, tal que não conseguem se unir por suas arestas, isso fica entendido como um tipo de frustração geométrica. Na região de valores  $0,5 < q < 0,6$ ,

a compatibilidade entre triângulos e quadrados formados é ideal para que se expressem quasicristais de ordem 8, para altas densidades ( $\eta$ ) e altas concentrações de partículas menores ( $x_s > 0,6$ ). Neste sentido, o trabalho também ajuda a compreender como a relação competitiva entre as restrições geométricas, impostas pelas formas das partículas e pelo modo com que podem preencher o espaço, e a maximização da entropia configuracional dos *tilings*, permitem, ou não, estabilizar estruturas aperiódicas neste tipo de sistema.

Uma vez definida a viabilidade de estabilização entrópica de estruturas complexas, como quasicristais, em sistemas de esferas rígidas num cenário mais realista, como apresentado em [5], foi, então, proposta uma realização experimental [27]. O trabalho estudou sistemas granulares bidispersos de partículas de tamanhos milimétricos dispostas sobre uma plataforma vibrante, configurando, portanto, um sistema praticamente atérnico numa situação de não-equilíbrio, onde há uma constante adição e dissipação de energia. Ainda assim, foram obtidas estruturas em fase quasicristalina de ordem 8, verificadas ao longo de experimentos de cerca de sete dias de duração, em que se obtinha a configuração em tempo real do sistema e se analisavam o padrão de difração e a formação dos ladrilhamentos. Os resultados experimentais obtidos em [27] concordam com previsões simulacionais baseadas em implementações de [5], ainda que o sistema experimental esteja numa condição de não-equilíbrio. Essa constatação é uma evidência para a afirmação de que a formação de estruturas como quasicristais é mais universal do que anteriormente especulado, uma vez que também se dá para sistemas fora do equilíbrio.

Outro trabalho de interesse é [6], uma nova aplicação do trabalho realizado em [4], que motiva a utilização de técnicas de redes neurais convolucionais (*convolution neural networks*, CNN) para identificar e otimizar os parâmetros necessários, como  $q$ ,  $x_s$  e  $\eta$ , para descrever os sistemas de esferas rígidas em diferentes fases. Em [6] é utilizado um potencial de interação entre as esferas, para justificar a aplicação de simulações de dinâmica molecular. Porém, como se trata de sistemas de esferas rígidas, o potencial usado é uma aproximação do potencial de esferas rígidas, capaz de promover um mesmo comportamento termodinâmico, com significativa precisão [28, 29]. Vamos nos referir a este potencial que mapeia o potencial de esfera rígida ao contínuo como potencial WCA modificado, uma vez que foi originalmente proposto por Weeks, Chandlers e Andersen [30]. Visto isso, a abordagem dos trabalhos [4, 6] inverte a ordem de busca pelo mapeamento de um diagrama de fases, partindo de informações das fases as quais gostaríamos de chegar, como o padrão de difração, para então encontrar e refinar quais os parâmetros que devemos usar para atingir tais fases. Por esse motivo, esse esquema é chamado de design inverso (*inverse design*). Por meio da engenharia reversa, o trabalho [6] também obteve fases cristalinas e quasicristalinas de sistemas de esferas rígidas e, a partir dele, podemos corroborar os valores dos parâmetros dos sistemas obtidos em [5].

## 1.2 Objetivos

Se por um lado sabemos que é possível formar estruturas de diferentes complexidades em sistemas de esferas rígidas, como cristais, quasicristais e estruturas amorfas,

por outro, podemos então nos perguntar como isso afetará suas propriedades mecânicas. Neste sentido, o presente trabalho procura aplicar as ferramentas do formalismo da teoria da elasticidade e da mecânica dos meios contínuos, usando o vínculo entre as características microscópicas de sistemas de esferas rígidas, como suas posições e dinâmicas, para caracterizar as respostas mecânicas dos mesmos. As medidas elásticas macroscópicas de um material, como módulo de cisalhamento e módulo volumétrico, podem ser descritas a partir das configurações das partículas que os formam e a natureza das interações entre elas [7, 9, 8, 31].

Neste trabalho, utilizamos sistemas de esferas rígidas bidispersas, em que as esferas estão dispostas sobre um “substrato” plano, o que pode se enquadrar como um tipo de sistema coloidal, na escala dos micrometros e, propomos o estudo das propriedades mecânicas dos mesmos. Em particular, as propriedades mecânicas de interesse são discutidas através de medidas de módulos elásticos de cisalhamento ( $G$ ) e de incompressibilidade volumétrica ( $K$ ), que medem a resistência à deformações de que alteram a forma e mantem o volume, e que alteram o volume sem alterar a forma, respectivamente.

### 1.3 Organização da dissertação

Esta dissertação está dividida em seis capítulos. O presente Capítulo I faz a introdução ao tema de simulações de sistemas de esferas rígidas quasi-bidimensional e os desenvolvimentos que estudos do gênero já geraram. Finalizando por propor o estudo das características mecânicas desse tipo de sistema.

O Capítulo II descreve a metodologia usada e faz o detalhamento do modelo de sistema de esferas rígidas e de seus principais parâmetros. A seguir, trata de explicar como obter padrões de difração dos sistemas estudados. Por fim, dedica-se a explicar como as simulações de *event-chain* Monte Carlo para estes sistemas de esferas quasi-bidimensionais funcionam. O Capítulo III traz a descrição teórica de como obter as medidas de módulos elásticos em termos das características estruturais dos sistemas.

O Capítulo IV traz os resultados para sistemas monodispersos, i.e., com apenas um tipo de esfera. O Capítulo V traz os resultados para sistemas bidispersos, com dois tipos de esferas de tamanhos distintos. O Capítulo VI traz as considerações finais e perspectivas.

O Apêndice A revisa o problema clássico discreto da elasticidade linear, iniciando o tratamento geral do sistema massa-mola e culminando em sistemas de várias partículas. Essa discussão é relevante na fundamentação do estudo das propriedades elásticas no contínuo em relação ao comportamento “microscópico” das partículas, mas, é tangencial ao objetivo desta dissertação.

# Capítulo II

## Metodologia

### 2.1 Descrição do modelo

Neste trabalho utilizamos o modelo de elementos rígidos, especificamente, sistemas (quasi)bidimensionais de esferas rígidas (por isso, as vezes também tratadas como discos duros), dispostas em caixas de simulação retangulares  $(L_x, L_y, L_z)$ , em que, em muitas ocasiões,  $L_x = L_y$ , com condições de contorno periódicas. O sistema é dito monodisperso quando há  $N$  esferas de uma mesma espécie de raio  $R$  e diâmetro  $d = 2R$ . E o sistema é dito bidisperso se há  $N = N_l + N_s$  esferas de duas espécies distintas de raios  $R_l$  e  $R_s$ , e diâmetros  $d_l = 2R_l$  e  $d_s = 2R_s$ , onde  $R_l > R_s$ , tal que os rótulos indicam  $l = \textit{“large”}$  (grande) e  $s = \textit{“small”}$  (pequena). A área total do sistema é  $A = L_x \times L_y$ , e seu volume total é  $V = A \times L_z$ , onde  $L_z = 2R_l$ .

O centro de cada esfera ocupa uma certa posição no espaço do sistema, definida por um conjunto coordenado  $(x, y, z)$ , onde  $z = R_{l,s}$  para o caso bidisperso. Isto implica na condição de que as esferas são consideradas sobre repouso no que seria a “base inferior” do sistema (o plano  $z = 0$ ), como mostra a Figura 2.1(a). Essas esferas representam partículas que podem formar as estruturas de materiais reais, como cristais, vidros, géis e líquidos, por exemplo. Neste modelo, as esferas não admitem sobreposições, o que configura o chamado potencial de disco-duro/esfera-rígida:

$$u^{ij}(r^{ij}) = \begin{cases} \infty & , \quad r^{ij} < d_{ij} \\ 0 & , \quad r^{ij} \geq d_{ij} \end{cases}, \quad (2.1)$$

onde  $r^{ij}$  é a distância entre os centros dos elementos  $i$  e  $j$ , e  $d_{ij}$  é a distância mínima permitida entre eles:

$$d_{ij} = (R_i + R_j). \quad (2.2)$$

No caso monodisperso, como as esferas-rígidas tem o mesmo raio  $R$  e estão dispostas sobre uma base comum ( $z_i = R$ , para todas as esferas), podemos representá-las em termos de discos que estão localizados no plano  $z = R$ , que passa pelo centro das esferas. Já, em casos polidispersos, as esferas tem raios diferentes, sendo necessário incluir

efeitos de não-aditividade ( $\Delta$ ) [5, 6, 32] quando queremos representar o sistema quasi-bidimensional de esferas em termos de discos. Considerando o caso bidisperso, em termos dos discos, a distância mínima permitida será:

$$d_{ij} = (R_i + R_j)(1 + \Delta_{ij}) , \quad (2.3)$$

como mostra a Figura 2.1(b). Apesar disso, a menor distância tridimensional entre os centros de esferas de quaisquer tamanho, de fato, sempre será dada pela Eq.(2.2).

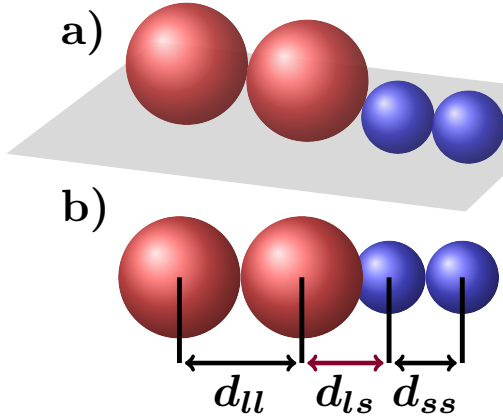


Figura 2.1: (a) Esferas duras de tamanhos distintos dispostas sobre uma superfície plana. (b) Visão superior, equivalente a um sistema (quasi)bidimensional de discos duros não-aditivos.

O termo de não-aditividade é uma quantidade negativa, para quando os raios das esferas são diferentes, ou nula, para quando os raios das esferas são iguais. Para o caso bidisperso, quando as esferas tem raios diferentes,  $R_l > R_s$ , podemos obter o termo de não aditividade por meio de uma análise geométrica, como mostra a Figura 2.2, tal que:

$$\Delta_{ls} = \frac{2\sqrt{R_l R_s}}{R_l + R_s} - 1 = \frac{2\sqrt{\gamma}}{1 + \gamma} - 1 , \quad (2.4)$$

onde,  $\gamma = R_l/R_s = d_l/d_s$  é a razão entre raios (ou diâmetros). De fato, logo se constata que  $\Delta_{ls} = 0$  quando  $R_l = R_s$ , e a Eq.(2.3) se torna a Eq.(2.2). Efetivamente, sempre que considerarmos um sistema (quasi)bidimensional bidisperso com não-aditividade, a menor distância entre os centros de quaisquer dois discos será:

$$d_{ij} = 2\sqrt{R_i R_j} = \sqrt{d_i d_j} . \quad (2.5)$$

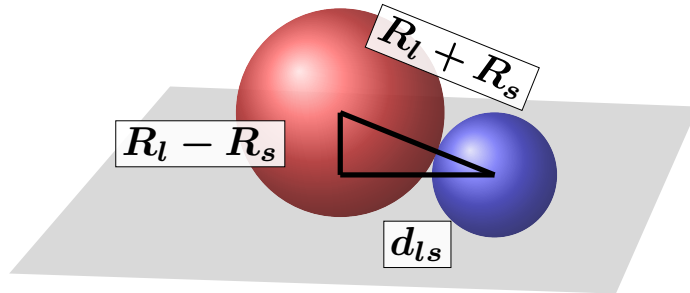


Figura 2.2: Construção geométrica para obtenção da distância  $d_{ls} = 2\sqrt{R_l R_s} = \sqrt{d_l d_s}$  entre as esferas, o que permite escrever uma expressão para o termo de não-aditividade.

### 2.1.1 Grandezas que caracterizam o sistema

A descrição dos sistemas monodispersos é feita usando a chamada fração de área. Esse termo quantifica de 0 a 1 o fator de empacotamento de um sistema bidimensional, ou seja, a densidade da disposição espacial dos elementos que o compõem:

$$\phi = N \frac{A_i}{A}, \quad (2.6)$$

onde  $N$  é o número de elementos,  $A_i$  a área dos elementos e  $A$  a área total do sistema. No caso de sistemas quasi-bidimensionais monodispersos,  $A_i = \pi R_i^2$ . O valor máximo possível para a fração de área monodispersa bidimensional é  $\phi_{max} = \pi/(2\sqrt{3}) \approx 0,9069$ , referente ao arranjo cristalino hexagonal.

Como essa quantidade envolve o número de partículas e as dimensões do sistema, uma vez definido o último, podemos variar o primeiro para controlar a fração de área (ou vice-versa), tal que reduzimos o sistema monodisperso a apenas um parâmetro.

Podemos, também, definir a densidade volumétrica do sistema:

$$\rho = N \frac{V_i}{V}, \quad (2.7)$$

onde, no caso,  $V_i = (4/3)\pi R_i^3$ . Mas, ela já se relaciona com a fração de área, como  $\rho = (4/3)(R/d)\phi$ .

Já, para sistemas bidispersos, temos três quantidades de interesse: a fração de área total ( $\phi_t$ ), a concentração em termos de área por tipo de espécie ( $\tau$ ) e a razão geométrica entre as espécies ( $\gamma$ ) [5, 6, 32]. Em primeiro, temos a fração de área total:

$$\phi_t = \phi_l + \phi_s, \quad (2.8)$$

em que  $\phi_l$  e  $\phi_s$  são as frações de área parciais por tipo de elemento,  $\phi_l = N_l(A_l/A)$  e  $\phi_s = N_s(A_s/A)$ . Também podemos mencionar a densidade volumétrica total dos sistemas quasi-bidimensionais bidispersos em termos destas quantidades, isto é,  $\rho_t = \rho_l + \rho_s = (4/3)[(R_l/d_l)\phi_l + (R_s/d_l)\phi_s]$ , onde assumimos que a altura do sistema é o diâmetro maior,  $L_z = d_l$ .

Em segundo, temos a razão entre a fração de área da espécie maior pela fração de área total:

$$\tau = \frac{\phi_l}{\phi_t}, \quad (2.9)$$

que informa a concentração dos elementos da espécie maior na mistura binária. Por meio desta, também podemos saber a concentração da espécie menor, dada por  $\phi_s = (1 - \tau)\phi_t$ .

O último parâmetro de interesse é a razão entre os raios, ou diâmetros, das espécies no sistema:

$$\gamma = \frac{R_l}{R_s} = \frac{d_l}{d_s}. \quad (2.10)$$

Todas as três são quantidades adimensionais que permitem descrever um espaço de parâmetros onde podemos identificar sistemas bidispersos em diferentes fases possíveis.

Para sistemas de esferas rígidas no plano, isso foi realizado em [5], onde se construiu um diagrama de fases, através de simulações de auto-organização à pressão finita, que está representado na Figura 1.1. O diagrama está disposto em termos da concentração numérica de esferas menores contidas nos sistemas:

$$x_s = \frac{N_s}{N_l + N_s} = \frac{N_s}{N}, \quad (2.11)$$

por uma razão entre raios:

$$q = \frac{R_s}{R_l} = \frac{d_s}{d_l} = \gamma^{-1}. \quad (2.12)$$

É importante apontar que a informação sobre as frações de área totais ( $\eta = \phi_t$ ) para as configurações dos sistemas representados no diagrama de fases na Figura 1.1 foi omitida, mas elas variam de  $0,7 \leq \phi_t \leq 1$ , podendo ultrapassar o valor de 1 devido a não-aditividade [5].

Assim como é possível descrever os sistemas pela concentração numérica  $x_s$  (ou  $x_l = 1 - x_s$ ), também podemos trabalhar em termos da razão entre a fração de área das esferas grandes pela fração de área total  $\tau$  (a concentração em termos de área), Eq.(2.9). Uma correspondência entre as quantidades  $x_s$  e  $\tau$  pode ser obtida por meio de manipulação algébrica, tal que:

$$N_s = x_s N \quad (2.13)$$

$$N_l = (1 - x_s) N \quad (2.14)$$

$$\tau(x_s, \gamma) = \frac{\phi_l}{\phi_t} = \frac{N_l d_l^2}{N_l d_l^2 + N_s d_s^2} = \frac{(1 - x_s) d_l^2}{(1 - x_s) d_l^2 + x_s d_s^2} = \frac{(1 - x_s) \gamma^2}{(1 - x_s) \gamma^2 + x_s}. \quad (2.15)$$

Considerando sistemas com parâmetros  $d_l = 6,10 u_\ell$  e  $d_s = 2,79 u_\ell$  ( $R_l = 3,05 u_\ell$  e  $R_s = 1,395 u_\ell$ ), onde  $u_\ell$  é a unidade de comprimento (e.g.  $u_\ell \equiv 1 \mu\text{m}$ , ou  $u_\ell \equiv 1 \text{nm}$ ), temos que  $\gamma \approx 2,19$  ( $q \approx 0,457$ ). A curva de  $\tau(x_s, \gamma)$  está indicada na Figura 2.3.

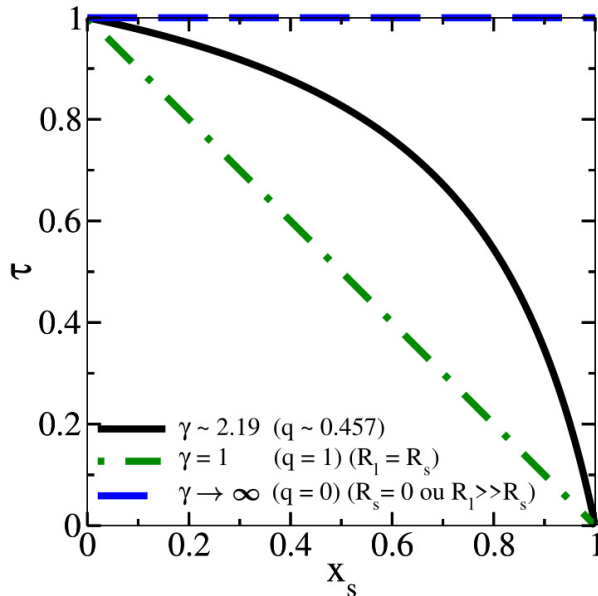


Figura 2.3: Gráfico de  $\tau(x_s, \gamma)$  para a razão geométrica  $\gamma \approx 2,19$  ( $q \approx 0,457$ ). Os demais valores de  $\gamma$  geram curvas que estão entre  $\gamma = 1$  ( $q = 1$ ) e  $\gamma \rightarrow \infty$  ( $q = 0$ ).

Para a maior parte dos sistemas apresentados neste trabalho, usaremos este valor de  $\gamma \approx 2,19$  e, logo, os respectivos valores de  $d_l = 6,10\mu m$  e  $d_s = 2,79\mu m$ , exceto quando informado o contrário. Estes valores escolhidos são baseados nos experimentos de [32]. Portanto, os sistemas bidispersos aqui analisados percorrem verticalmente o gráfico da Figura 1.1, para  $q \approx 0,457$  fixo, variando as concentrações de tipos de esferas ( $\tau$ ) e, também, o valor da fração de área total ( $\phi_t$ ).

### 2.1.2 Aproximação via potencial contínuo

Como será discutido no Capítulo III, a obtenção das propriedades mecânicas requer um estudo energético do sistema, e por isso deve haver um potencial de interação entre as partículas que seja uma função analítica, i.e., diferenciável em todo domínio tal que suas derivadas sejam funções contínuas. O potencial de disco duro, Eq.(2.1), apresenta uma assíntota no ponto em que a distância entre as partículas é igual a menor distância possível,  $r^{ij} = d_{ij}$ , que no caso monodisperso, igual ao diâmetro dos discos. Podemos, porém, substituir o potencial de disco-duro por um potencial suave, mas, que se aproxime ao primeiro. Uma possibilidade viável seria o chamado potencial WCA [30] dado por:

$$u_{\text{WCA}}^{ij}(r^{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon^{ij} \left[ \left( \frac{d_{ij}}{r^{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{d_{ij}}{r^{ij}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right] & , r^{ij} \leq r_c \\ 0 & , r^{ij} > r_c \end{cases} \quad (2.16)$$

onde  $\epsilon^{ij}$  é o parâmetro da intensidade do potencial,  $d_{ij}$  é a distância mínima entre as partículas de espécies  $i, j = (l, s)$  quando em contato ( $d_{ll} = 2R_l$ ,  $d_{ss} = 2R_s$ , ou  $d_{ls} = d_{sl} = (R_l + R_s)(1 + \Delta_{ls})$ , com ou sem não-aditividade) e  $r_c = 2^{1/6} d_{ij}$  é o raio de corte. Este valor de raio de corte é escolhido pois corresponde ao mínimo do potencial de Lennard-Jones (LJ), como mostra a Figura 2.4, onde a força entre as partículas é nula. Para  $r > r_c$ , o potencial de LJ é puramente atrativo e aproxima-se de zero rapidamente, isso permite truncá-lo sem grandes perdas de precisão. A energia potencial total do sistema é dada por:

$$U = \sum_{\langle ij \rangle} u_{\text{WCA}}^{ij}(r^{ij}), \quad (2.17)$$

onde  $\sum_{\langle ij \rangle}$  representa uma soma sobre todas os pares de partículas interagentes. Nas simulações computacionais, considerando condições de contorno periódicas, é conveniente avaliarmos a soma como sendo  $\sum_{\langle ij \rangle} = (1/2) \sum_i^N \sum_j^N$ , i.e., ambas contribuições  $u^{ij}$  e  $u^{ji}$  são consideradas.

O potencial  $u_{\text{WCA}}$  (Eq.2.16) não apresenta região atrativa e permite uma pequena região de interação entre partículas. Ele apresenta apenas interações repulsivas de curto alcance, como mostra a Figura 2.4, dada pela presença do termo elevado a 12ª potência, que modela a repulsão devida à sobreposição de nuvens eletrônicas (a nível atômico). Como o potencial é truncado e deslocado no que seria o mínimo da curva do potencial de LJ, a parte atrativa dada pelo termo elevado a 6ª potência, que representa a atração de

van der Waals, não surte efeito. Fisicamente, esse potencial suavizado representaria uma flexibilização da restrição de não interação, uma consideração usualmente mais realista do que o de disco duro.

Embora o potencial WCA seja uma ferramenta útil para tratar sistemas como os aqui discutidos, sua formulação atual ainda pode ser aprimorada de modo a reproduzir com maior fidelidade o comportamento do potencial de disco duro. No que diz respeito a tentativa de modelar sistemas com estruturas mais complexas, como os quasicristalinos, o potencial WCA também já foi proposto em composição com partículas “irregulares”, ou, anisotrópicas (*patchy particles*) [26], sendo bem sucedido; assim como outros potenciais diferentes foram propostos [4]. Entretanto, nos sistemas de esferas rígidas, a contribuição entrópica domina o comportamento termodinâmico, isto é, a energia livre (de Helmholtz),  $F = E - TS$ , é essencialmente determinada pelo termo entrópico, uma vez que a energia interna  $E$  se reduz à contribuição puramente cinética. Assim, buscamos permanecer no regime mais próximo desse cenário, no qual a influência da energia interna é mínima.

Pensando nisso, existe uma extensão do potencial de disco duro ao contínuo, i.e., uma função diferenciável e que reproduz um efeito semelhante do primeiro. Este mapeamento, formalizado em [29], que também foi utilizado no trabalho [6], é uma versão modificada do potencial WCA [28], que pode ser escrito como:

$$u_{\text{WCA}_{\text{mod}}}^{ij}(r^{ij}) = \begin{cases} A \epsilon^{ij} \left[ \left( \frac{d_{ij}}{r^{ij}} \right)^{\lambda_r} - \left( \frac{d_{ij}}{r^{ij}} \right)^{\lambda_a} + \frac{1}{A} \right] & , r^{ij} \leq r_c \\ 0 & , r^{ij} > r_c \end{cases} \quad (2.18a)$$

$$U = \sum_{\langle ij \rangle} u_{\text{WCA}_{\text{mod}}}^{ij}(r^{ij}) \quad (2.18b)$$

onde  $r_c = B d_{ij}$  é o raio de corte, e as constantes A e B são

$$A(\lambda_r, \lambda_a) = \frac{\lambda_r}{\lambda_r - \lambda_a} \left( \frac{\lambda_r}{\lambda_a} \right)^{\frac{\lambda_a}{\lambda_r - \lambda_a}}, \quad B(\lambda_r, \lambda_a) = \left( \frac{\lambda_r}{\lambda_a} \right)^{\frac{1}{\lambda_r - \lambda_a}}, \quad (2.19)$$

onde os parâmetros da intensidade e alcance do potencial são mediados pelos expoentes  $\lambda_r$ , do termo repulsivo, e  $\lambda_a$ , do termo atrativo. Também, temos que a distância entre as partículas é calculada como:

$$r^{ij} = |\mathbf{r}^j - \mathbf{r}^i| = \left[ \sum_{\mu=1}^3 (r_{\mu}^j - r_{\mu}^i)^2 \right]^{1/2} = \left[ (x^j - x^i)^2 + (y^j - y^i)^2 + (z^j - z^i)^2 \right]^{1/2}, \quad (2.20)$$

com o vetor apontando sempre de  $i$  para  $j$ . Este é um potencial repulsivo íngreme que pode reproduzir o comportamento termodinâmico do potencial de disco duro [29], a Figura 2.4 apresenta seu comportamento para os parâmetros  $\lambda_r = 50$  e  $\lambda_a = 49$ .

O estudo [29] usa o segundo coeficiente da expansão do virial para fazer o mapeamento do potencial de esfera rígida ao potencial contínuo, motivado pela lei estendida dos estados correspondentes (extended law of corresponding states, ELCS) [33] que propõe uma via de comparação entre sistemas com potenciais de pares de curto alcance. Em [29],

assume-se a validade do ELCS para um potencial apenas repulsivo, como o WCA. O critério de mapeamento consiste em verificar a igualdade do segundo coeficiente da expansão do virial do potencial contínuo proposto com o potencial de esfera rígida. Os valores  $\lambda_r = 50$  e  $\lambda_a = 49$  representam um comprometimento razoável, com pequenos desvios para o coeficiente do virial, com incerteza relativa da ordem de  $\sim 0,038\%$  para sistemas de esferas no espaço 3D, e  $\sim 0,032\%$  para sistemas de discos no plano 2D [29].

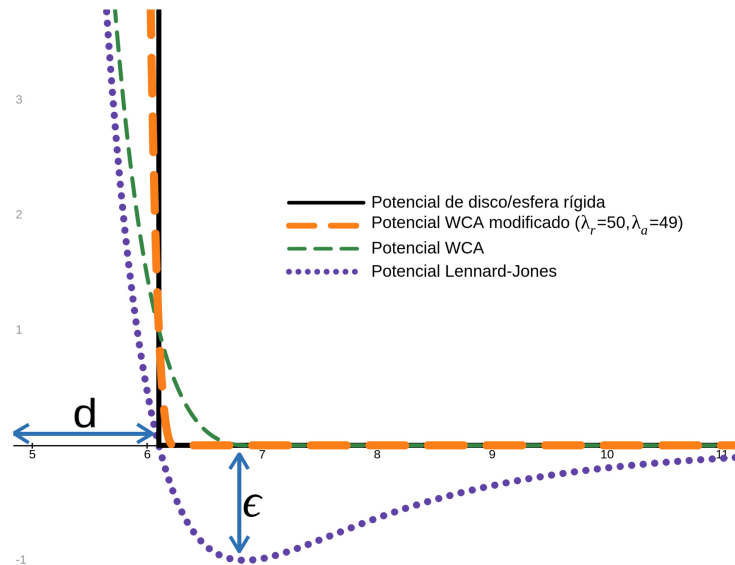


Figura 2.4: Representação do potencial WCA modificado em comparação com os potenciais de disco duro, WCA original e Lennard-Jones, para uma distância mínima de  $d = 6,1 u_\ell$  e parâmetro de energia  $\epsilon = 1 u_e$ , onde  $u_\ell$  e  $u_e$  são unidades de comprimento e energia, respectivamente.

## 2.2 Fator de Estrutura

### 2.2.1 Estruturas cristalinas: redes no espaço real e de bravais

As estruturas cristalinas fornecem exemplos clássicos de sistemas organizados de partículas, caracterizadas por periodicidade espacial e orientacional. Em sua forma ideal, ou seja, na ausência de impurezas, vacâncias e desordens estruturais, o cristal exhibe simetrias translacional e orientacional completas. Tal periodicidade pode ser descrita matematicamente por meio de repetições de unidades básicas que contêm distribuições específicas de constituintes. Essas características de periodicidade e simetria são importantes para a compreensão de propriedades físicas, como, o comportamento mecânico, térmico e eletrônico a nível microscópico.

Para descrever uma estrutura cristalina utilizamos as chamadas redes de Bravais, que consistem de um arranjo regular, periódico e infinito de pontos no espaço. A menor porção da rede é a chamada célula unitária [34], formada a partir de vetores primitivos. Quando essa célula apresenta o menor volume (ou área, em 2D) capaz de gerar toda a rede por meio de translações inteiras, ela é denominada célula unitária primitiva. Além disso, a

cada célula unitária estará associada uma base, isto é, uma distribuição de átomos (ou íons, ou moléculas) dentro da célula em relação a algum ponto de referência. A célula unitária unida de uma base reproduz as mesmas propriedades e simetrias do cristal. Quando combinamos a rede de Bravais com uma base possível temos uma descrição completa de uma estrutura cristalina.

No caso bidimensional, a posição de qualquer ponto da rede de Bravais pode ser expressa por meio de combinações lineares inteiras de dois vetores primitivos  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ :

$$\mathbf{R}_{\text{Bravais}} = \ell_1 \mathbf{a}_1 + \ell_2 \mathbf{a}_2 \quad (\ell_1, \ell_2 \in \mathbb{Z}). \quad (2.21)$$

Esses vetores primitivos formam um ângulo  $\phi$  entre si, que pode assumir valores diferentes conforme o tipo de rede. A Figura 2.5 ilustra o caso de células unitárias primitivas e a forma como os pontos podem ser gerados a partir de combinações lineares desses vetores.

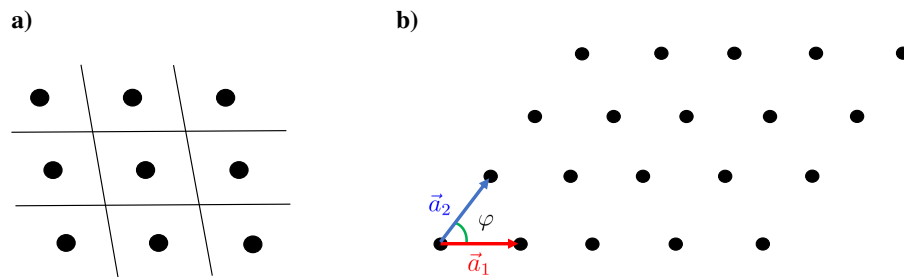


Figura 2.5: (a) Representação de células unitárias primitivas para uma rede de Bravais bidimensional. (b) Vetores primitivos  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  e o ângulo  $\varphi$  entre eles. Todos os pontos da rede podem ser obtidos pela Eq.(2.21).

Em duas dimensões, existem apenas cinco redes de Bravais possíveis, todas descritas pela Eq.(2.21):

1. **Rede quadrada:**  $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$  e  $\varphi = 90^\circ$ ;
2. **Rede retangular:**  $|\mathbf{a}_1| \neq |\mathbf{a}_2|$  e  $\varphi = 90^\circ$ ;
3. **Rede retangular centrada:**  $|\mathbf{a}_1| \neq |\mathbf{a}_2|$  e  $\varphi = 90^\circ$ , com um ponto adicional no centro da célula;
4. **Rede hexagonal (ou triangular):**  $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$  e  $\varphi = 120^\circ$  (ou  $\varphi = 60^\circ$ );
5. **Rede oblíqua:**  $|\mathbf{a}_1| \neq |\mathbf{a}_2|$  e  $\varphi \neq 90^\circ$ .

Todas essas redes apresentam simetrias rotacionais de ordem  $n$ , em que  $n = 1, 2, 3, 4$  e/ou 6. Isso significa que ao rotacioná-las de  $(2\pi/n)$ , a rede resultante coincide com a imagem da rede anterior à rotação.

Como mencionado anteriormente, a presença de periodicidade tem efeitos diretos nas propriedades dos materiais, como características eletrônicas, magnéticas e ópticas, assim como mecânicas. No caso de fenômenos eletromagnéticos, por exemplo, quando

consideramos um material cristalino, ao resolver a equação de Schrödinger para o potencial periódico devido a estrutura do material, é possível verificar a existência de bandas de energia, i.e., regiões de energia que são permitidas a ocupação eletrônica, e, em contrapartida, também se verificam a existência de regiões não acessíveis, ou proibidas, que são nomeadas de *bandgaps*. O tamanho das lacunas determina a condutividade elétrica e as respostas ópticas do material. Quando se leva em consideração que em cristais reais haverão defeitos estruturais (vacâncias, impurezas e/ou deslocamentos) que afetam a periodicidade, eles podem ser entendidos como perturbações na rede periódica que acabam por afetar as propriedades físicas.

Da mesma maneira que os materiais periódicos possuem características únicas devido à sua organização estrutural, o equivalente é verdade para sistemas aperiódicos, como quasicristais, e para sistemas amorfos, como líquidos, vidros e géis estruturados.

Os sistemas analisados neste trabalho foram confeccionados por um algoritmo baseado nas redes de Bravais. Definidas as dimensões da caixa de simulação, foram removidas esferas aleatoriamente para se controlar a fração de área. Estes sistemas modificados são as condições iniciais das simulações que serão discutidas na Seção 2.3.

## 2.2.2 Sistemas monodispersos

A partir de uma descrição quântica do fenômeno de difração [11], introduz-se uma grandeza importante para analisar o ordenamento estrutural, o chamado fator de estrutura [5, 6, 32], que no caso monodisperso é dado por:

$$S(\mathbf{q}) = \frac{I(\mathbf{q})}{N} = \frac{1}{N} \left| \sum_{\mu=1}^N e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_\mu} \right|^2 \quad (2.22a)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu)} \quad (2.22b)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N \left\{ \cos[\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu)] + i \operatorname{sen}[\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu)] \right\} \quad (2.22c)$$

onde  $I(\mathbf{q})$  é a função de estrutura [11],  $N$  é o número total de partículas,  $\mathbf{r}_\mu$  e  $\mathbf{r}_\nu$  são os vetores posição das partículas  $\mu$  e  $\nu$ , enquanto  $\mathbf{q}$  representa o vetor de espalhamento, i.e., a diferença entre os vetores de onda incidente e espalhado,  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ . Já o termo  $\exp[i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu)]$  expressa a interferência nas fases resultante das ondas espalhadas por diferentes partículas. Na análise de fluidos e sistemas desordenados, devido a flutuações das posições das partículas, aplica-se uma média  $\langle I(\mathbf{q}) \rangle$  sobre a configuração no tempo, ou de *ensemble*. Ainda assim, podemos obter o fator de estrutura da configuração estática, sem aplicar uma média.

Computacionalmente, o vetor  $\mathbf{q}$  é escolhido como sendo  $q_\alpha = 2\pi n_\alpha / L_\alpha$ , onde  $\alpha = (x, y)$ . Os números  $n_\alpha$  são números inteiros no intervalo de  $(-N_q, -N_q + 1, \dots, 0, \dots, N_q - 1, N_q)$ , em que  $N_q = NINT[L_\alpha / (2u_\ell)]$ , onde  $NINT[w]$  é o número inteiro mais próximo

do argumento  $w$ , e  $u_\ell$  é a unidade física de  $L_\alpha$  definida como igual à dos raios das esferas, no caso  $u_\ell = 1\mu\text{m}$ . Com isso, quando  $n_\alpha = N_q$ , temos que  $L_\alpha \approx 2N_q u_\ell$  e  $q_\alpha \approx \pi/u_\ell$ .

O fator de estrutura relaciona, quantitativamente, a disposição espacial das partículas em um sólido ou fluido ao padrão de difração produzido quando essas partículas espalham ondas (raios X, elétrons ou nêutrons). Experimentalmente, a presença ou ausência de simetrias no arranjo das partículas pode ser identificada diretamente pela presença de picos ou anéis difusos no padrão de difração, respectivamente. Teoricamente, o fator de estrutura corresponde ao próprio “desenho” da figura da difração, e é matematicamente equivalente a transformada de Fourier das correlações espaciais entre partículas, a chamada função de correlação de pares  $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , para o espaço recíproco dos vetores de espalhamento.

Uma análise da função de estrutura monodispersa permite mostrar que a sua parte imaginária é identicamente nula,  $I^{(i)}(\mathbf{q}) \equiv 0$ , por meio de identidades trigonométricas. Por esse motivo, o que resta é essencialmente uma soma de termos do tipo  $\cos[\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu)]$ . Em sistemas isotrópicos, e.g., líquidos e sólidos amorfos, isso normalmente ocorre e espera-se que não haja nenhuma simetria orientacional, i.e., podemos girar o sistema de qualquer ângulo que ele permanecerá semelhante ao estado original, então podemos escrever:

$$S(q) = S(|\mathbf{q}|) = \langle S(\mathbf{q}) \rangle, \quad (2.23)$$

onde  $\langle \dots \rangle$  denota uma média realizada sobre todos os vetores para os quais  $|\mathbf{q}| \approx q$ .

Se um material exibe uma estrutura cristalina bem ordenada, surgem picos de Bragg em  $S(\mathbf{q})$  cujas posições estão ligadas às distâncias interatômicas, assim como às simetrias da rede no espaço real, de ordens 1, 2, 3, 4 e/ou 6. Em materiais amorfos ou líquidos, não aparecem picos bem definidos, mas sim, possivelmente, anéis difusos, que refletem ordenação de curto alcance. Já, em sistemas aperiódicos, como quasicristais, o fator de estrutura pode exibir padrões de difração complexos, revelando simetrias de ordens diferentes das cristalográficas, e.g., ordens 5, 8, 10 ou 12.

A concordância, ou não, entre os padrões experimentais e os teóricos de  $S(\mathbf{q})$  permite ajustar modelos de interação interpartículas, além de investigar a presença de defeitos estruturais e estudar transições de fase entre estados ordenados e desordenados. Essencialmente, isso permite caracterizar estruturas, classificar fases e desenvolver materiais com certas propriedades desejadas, uma vez que teremos informações sobre a composição “microscópica” dos mesmos.

### 2.2.3 Misturas binárias

Para o caso de misturas binárias são definidos novos fatores de estrutura, chamados fatores de estrutura parciais, dados por [32]:

$$S_{ij}(\mathbf{q}) = \frac{I_{ij}(\mathbf{q})}{N} = \frac{1}{N} \sum_{\mu=1}^{N_i} \sum_{\nu=1}^{N_j} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu)}, \quad (2.24)$$

onde definimos  $I_{ij}(\mathbf{q})$  como as funções de estrutura parciais,  $N = N_l + N_s$  é o número total de partículas, e as somas em  $\mu$  e  $\nu$  são realizadas sobre todas as partículas  $N_i$  da espécie  $i$  e sobre as partículas  $N_j$  da espécie  $j$ , respectivamente. Assim sendo, os índices podem ser  $ij = ll, ls, sl$  ou  $ss$ . Novamente, para sistemas desordenados toma-se a média  $\langle I_{ij}(\mathbf{q}) \rangle$ , sobre configurações no tempo ou *ensemble*.

Define-se também um fator de estrutura por espécie (e) de partícula, que ignora as contribuições da outra espécie:

$$S_{ii}^{(e)}(\mathbf{q}) = \frac{I_{ii}(\mathbf{q})}{N_i} = \frac{1}{N_i} \sum_{\mu=1}^{N_i} \sum_{\nu=1}^{N_i} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu)}, \quad (2.25)$$

onde  $S_{ll}^{(e)}$  e  $S_{ss}^{(e)}$  são diferentes de  $S_{ll}$  e  $S_{ss}$ , obtidos da Eq.(2.24), por um fator igual a  $N_i/N$ , para  $i = l$  ou  $s$ . Na prática, o fator  $S_{ii}^{(e)}$  assim definido equivale ao fator de estrutura para um sistema monodisperso com a mesma configuração do sistema bidisperso, mas, constituído apenas pelas partículas  $l$  ou  $s$ . Ao fator  $S_{ii}^{(e)}$  cabem os mesmos comentários levantados na Subseção 2.2.2.

Para falar de um fator de estrutura global da mistura binária, devemos considerar as contribuições totais de todas as partículas das duas espécies. Podemos definir um fator de estrutura total ( $S_{nn}$ ) partindo do fator Eq.(2.22), porém, tendo em mente que, agora,  $N = N_l + N_s$ . Assim, podemos separar os somatórios em parcelas que cobrem apenas uma espécie de partículas. O somatório em  $\mu$  é separado em dois, o primeiro contendo apenas as partículas maiores,  $\mu = 1, \dots, N_l$ , e o segundo contém apenas as partículas menores  $\mu = N_l + 1, \dots, N$ . E o mesmo vale para o somatório em  $\nu$ . Fazendo isso, obtemos:

$$S_{nn}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu)} \quad (2.26a)$$

$$= \frac{1}{N} \left[ \sum_{\mu=1}^{N_l} \sum_{\nu=1}^{N_l} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu)} + \sum_{\mu=1}^{N_l} \sum_{\nu=N_l+1}^N e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu)} \right. \\ \left. + \sum_{\mu=N_l+1}^N \sum_{\nu=1}^{N_l} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu)} + \sum_{\mu=N_l+1}^N \sum_{\nu=N_l+1}^N e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu)} \right] \quad (2.26b)$$

$$= \frac{1}{N} [I_{ll}(\mathbf{q}) + I_{ls}(\mathbf{q}) + I_{sl}(\mathbf{q}) + I_{ss}(\mathbf{q})] = \frac{I_{nn}(\mathbf{q})}{N}, \quad (2.26c)$$

onde  $I_{nn}(\mathbf{q})$  é definida como a função de estrutura total. Da mesma forma que a parte imaginária da função de estrutura monodispersa é identicamente nula, também são as partes imaginárias das funções de estrutura parciais, quando  $i = j$ ,  $I_{ii}^{(i)}(\mathbf{q}) \equiv 0$  e, antissimétricas sobre troca de índices, quando  $i \neq j$ ,  $I_{ij}^{(i)}(\mathbf{q}) = -I_{ji}^{(i)}(\mathbf{q})$ , o que pode ser verificado por meio de identidades trigonométricas. Já as partes reais das funções de estrutura parciais não são necessariamente nulas e, são simétricas sobre troca de índices, quando  $i \neq j$ ,  $I_{ij}^{(r)}(\mathbf{q}) = I_{ji}^{(r)}(\mathbf{q})$ . Assim, concluímos que:

$$S_{nn}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left[ I_{ll}^{(r)}(\mathbf{q}) + I_{ls}^{(r)}(\mathbf{q}) + I_{sl}^{(r)}(\mathbf{q}) + I_{ss}^{(r)}(\mathbf{q}) \right] \quad (2.27a)$$

$$= S_{ll}(\mathbf{q}) + S_{ss}(\mathbf{q}) + 2 S_{ls}(\mathbf{q}), \quad (2.27b)$$

esta é a expressão conhecida como fator de estrutura de Bhatia-Thornton [32].

Assim como discutido no caso monodisperso, quando um sistema se apresenta como isotrópico, espera-se que não haja simetria orientacional, logo, podemos escrever o fator de estrutura total como uma média  $S_{nn}(q) = \langle S_{nn}(\mathbf{q}) \rangle$  em relação ao módulo do vetor de espalhamento,  $|\mathbf{q}| \approx q$ , ou seja, o valor de  $S_{nn}(q)$  é uma média dos valores de  $S_{nn}(\mathbf{q})$  sobre o círculo de raio  $q$  no espaço recíproco.

## 2.3 Simulações numéricas: *event-chain Monte Carlo* (ECMC)

### 2.3.1 Algoritmo de ECMC

O algoritmo utilizado neste trabalho para equilibrar configurações de sistemas de esferas rígidas foi o algoritmo de *event-chain Monte Carlo* [2, 35, 36]. Ele propõe uma abordagem distinta das simulações usuais de Monte Carlo. Num algoritmo de Metropolis convencional, uma tentativa de movimento de uma partícula é proposta de maneira aleatória, este deslocamento só é aceito se houver espaço disponível, i.e., se não houver sobreposição das partículas. Em termos de energia, em relação ao potencial de esferas rígidas, isso significa que a distância entre as partículas não pode ser menor que  $d_{ij}$ , dado pela Eq.(2.2). A principal desvantagem dessa abordagem é que em sistemas muito densos, ou, com potenciais de interação muito restritivos, o número de movimentos rejeitados pode ser tão grande ao ponto de tornar o processo de amostragem da simulação lento demais.

O algoritmo ECMC é baseado no deslocamento contínuo de partículas. Uma vez escolhida uma das partículas, ela se moverá numa certa direção arbitrária em passos discretos até “colidir” com uma partícula vizinha que estiver em seu caminho. A partir daí, a partícula que foi “atingida” continuará o deslocamento, na mesma direção e sentido. Isso se repete até que uma longa cadeia de deslocamentos se forme, atingindo um número de passos total (por direção) pré-definido. Essa abordagem elimina a necessidade da procura por configurações possíveis, já que todo movimento é aceito, e é uma maneira eficaz de visitar um grande número de configurações viáveis do *ensemble* de sistemas densos.

A execução do ECMC segue os seguintes passos:

1. **Inicialização dos parâmetros:** são definidos o comprimento de passo para os deslocamentos individuais ( $p$ ), o número de direções angulares ( $N_D$ ) e o número de deslocamentos permitidos por direção ( $N_M$ ).

2. **Seleção aleatória:** uma partícula  $i$  é escolhida aleatoriamente para iniciar o movimento.
3. **Determinação da direção angular:** um ângulo  $\theta_{\text{EC}}$  é selecionado aleatoriamente no intervalo  $[0, \pi/2]$ , definindo a direção do deslocamento.
4. **Proposta de deslocamento:** a nova posição da partícula escolhida é calculada por:

$$\mathbf{r}_{\text{nova}} = \mathbf{r}_{\text{antiga}} + \Delta\mathbf{r} \quad (2.28)$$

onde:

$$\Delta\mathbf{r} = p \left( \cos(\theta_{\text{EC}}), \text{sen}(\theta_{\text{EC}}) \right) \quad (2.29)$$

5. **Cálculo de distâncias:** avaliam-se as distâncias  $r^{ij}$  entre a partícula em deslocamento,  $i$ , e as demais partículas do sistema,  $j$ , utilizando o método da imagem mínima devido às condições de contorno periódicas [37, 1].
6. **Verificação de colisões:** as distâncias calculadas são comparadas com a menor distância possível entre as partículas envolvidas,  $d_{ij}$ , dada pela Eq.(2.2) no caso monodisperso ou bidisperso com aditividade, ou no caso bidisperso com não-aditividade, pela Eq.(2.3) ou Eq.(2.5):
  - (a) se não houver colisão ( $r^{ij} \geq d_{ij}$ ), retornamos ao passo 4;
  - (b) se uma colisão for detectada ( $r^{ij} < d_{ij}$ ), a partícula  $i$  cessa seu movimento e o deslocamento continuará com a partícula  $j$ , na mesma direção  $\theta_{\text{EC}}$ , i.e., retornamos ao passo 4, mas, agora, com a nova partícula  $i \leftarrow j$ .
7. **Iteração local:** o ciclo dos passos 4, 5 e 6 é repetido até atingir o número  $N_M$  de movimentos por direção.
8. **Iteração por direção:** uma vez que o número  $N_M$  é atingido, retornamos ao passo 2, e o ciclo se repete até que o número de direções  $N_D$  seja atingido. A simulação termina com  $N_M \times N_D$  passos totais executados.

Um vez que evita rejeições o ECMC mantém uma eficiência elevada, particularmente em altas densidades, superando o método de Metropolis comum em até 40 vezes, no que diz respeito a velocidade de convergência para este tipo de sistema [35]. Além disso, o deslocamento em cadeia induz um movimento coerente, permitindo que grandes regiões do sistema interajam [35].

## Capítulo III

# Propriedades mecânicas

Para estudar as propriedades mecânicas dos materiais, no geral, primeiramente devemos descrever as bases conceituais da mecânica dos meios contínuos e da teoria da elasticidade (linear, no nosso caso) e definir as principais quantidades de interesse que podemos medir.

### 3.1 Tensor de elasticidade

Em meios contínuos introduzimos a chamada lei constitutiva fundamental da teoria da elasticidade (linear), que é a generalização da lei de Hooke, responsável por conectar os efeitos das deformações nos materiais com as tensões percebidas por eles:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma=1}^3 \sum_{\delta=1}^3 C_{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon_{\gamma\delta} , \quad (3.1)$$

onde  $\sigma_{\alpha\beta}$  são as componentes do tensor das tensões, ou estresses (*stress tensor*),  $\epsilon_{\gamma\delta}$  são as componentes do tensor das deformações (*strain tensor*) e  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$  são as componentes do tensor de módulos elásticos (*elastic modulus tensor*), ou tensor de elasticidade (*elasticity tensor*), ou tensor de rigidez (*stiffness tensor*), em que  $\alpha, \beta, \gamma, \delta = \{x, y, z\}$ . Em notação tensorial, independente de sistemas de coordenadas específicos, temos:

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C} : \boldsymbol{\epsilon} , \quad (3.2)$$

onde o símbolo  $:$  representa a dupla contração entre objetos tensoriais, operação evidenciada na versão indicial da equação. O Apêndice A traz uma discussão sobre o problema da elasticidade em sistemas discretos. Em particular, a Seção A.2 trata de sistemas discretos de várias partículas, em que é apresentada a matriz hessiana  $\mathcal{H}$  (Eq.A.68) e, de certo modo, o tensor de módulos elásticos  $\mathbf{C}$  é a versão nos meios contínuos da matriz hessiana  $\mathcal{H}$ , do caso clássico discreto.

Para avaliar as propriedades mecânicas das configurações obtidas após o ECMC (à temperatura  $T \rightarrow 0$  K) se calculam, principalmente, o módulo elástico de incompressibilidade volumétrica, ou módulo volumétrico (*bulk elastic modulus*)  $K$ , para deformações que alteram o volume e, o módulo elástico de cisalhamento (*shear elastic modulus*)  $G$ , para

deformações de cisalhamento que mantêm o volume e alteram a forma. Essas quantidades são definidas a partir de combinações lineares das componentes do tensor de módulos elásticos [8, 38].

O ponto principal é que existe uma conexão entre as medidas macroscópicas das propriedades mecânicas dos materiais com a configuração estrutural microscópica e a dinâmica das partículas que compõem o material. Essa ligação é discutida com detalhes em [7], [9] e, parcialmente, em [38]. Através dela, podemos expressar o tensor de módulos elásticos em termos das posições das partículas do sistema e da energia de interação entre elas.

Uma vez que conhecemos o potencial de interação das partículas, podemos descrever os módulos elásticos em termos das configurações “microscópicas”. O tensor de módulo elástico é composto de uma componente afim  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}^A$  e uma componente não-afim  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}^N$  [8, 38]:

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta} = C_{\alpha\beta\gamma\delta}^A - C_{\alpha\beta\gamma\delta}^N, \quad (3.3)$$

a depender da estrutura do material, a resposta não-afim pode não ser relevante, como no caso de materiais cristalinos, onde seu valor é praticamente nulo. A Figura 3.1 mostra como uma deformação, no caso cisalhante, atua num material bidimensional. Se o material é um sólido cristalino perfeito, as forças atuando numa partícula devido as partículas vizinhas se cancelam, devido a simetria do material. Isso acontece tanto na situação de equilíbrio do material não deformado, quanto na situação de deformação aplicada, como mostra o painel superior da Figura 3.1(b). Já, se o material for amorfo, as partículas na configuração deformada não necessariamente ocupam as posições que são impostas pela deformação aplicada, que são os círculos tracejados no painel inferior da Figura 3.1(b). Esses movimentos em relação as posições prescritas pela deformação e as posições finais assumidas pelas partículas são os movimentos não-afins, tendo origem nas forças totais que cada partícula percebe devido aos seus vizinhos próximos [9].

A componente afim em termos de um potencial de pares é dada por [8, 38]:

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta}^A = C_{\alpha\beta\gamma\delta}^B + C_{\alpha\beta\gamma\delta}^C, \quad (3.4)$$

onde,

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta}^B = \frac{1}{V} \sum_{\langle ij \rangle} \left[ (r^{ij})^2 \frac{d^2 u^{ij}}{dr^{ij2}} - r^{ij} \frac{du^{ij}}{dr^{ij}} \right] n_{\alpha}^{ij} n_{\beta}^{ij} n_{\gamma}^{ij} n_{\delta}^{ij}, \quad (3.5)$$

é o termo de Born-Huang [7, 9], e,

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta}^C = -\frac{1}{2} (2\sigma_{\alpha\beta}^{(0)} \delta_{\gamma\delta} - \sigma_{\alpha\gamma}^{(0)} \delta_{\beta\delta} - \sigma_{\alpha\delta}^{(0)} \delta_{\beta\gamma} - \sigma_{\beta\gamma}^{(0)} \delta_{\alpha\delta} - \sigma_{\beta\delta}^{(0)} \delta_{\alpha\gamma}), \quad (3.6)$$

é um termo de correção devido a um pré-estresse (quando o tensor inicial  $\sigma^{(0)}$  é nulo,  $C^A = C^B$ ) [8, 38]. A quantidade  $n_{\alpha}^{ij}$  representa uma das componentes do vetor unitário que conecta as partículas, apontando de  $i$  para  $j$ :

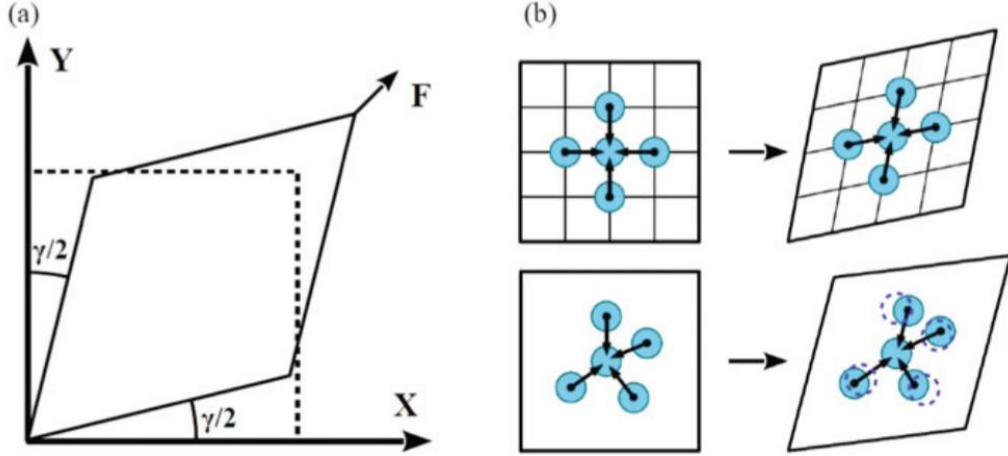


Figura 3.1: Representação esquemática das contribuições afins e não-afins a uma deformação  $\mathbf{F}$  de um material bidimensional: (a) aplicação de uma deformação de cisalhamento, mostrando a mudança nos planos do material de um ângulo  $\gamma/2$  em relação aos eixos X e Y. (b) (painel superior) deslocamento de partículas vizinhas num material com simetria, como um cristal. Inicialmente o sistema está em equilíbrio, as forças atuando na partícula central devido às suas vizinhas se anulam. O equilíbrio de forças entre as partículas se mantém mesmo na situação de deformação. (b) (painel inferior) num material amorfo, onde as partículas estão desordenadas, são necessários deslocamentos adicionais para que ocorra o relaxamento das forças, o que configura as contribuições não-afins. Extraído de [9].

$$\hat{\mathbf{n}}^{ij} = \frac{\mathbf{r}^j - \mathbf{r}^i}{|\mathbf{r}^j - \mathbf{r}^i|} = \frac{\mathbf{r}^{ij}}{|\mathbf{r}^{ij}|}. \quad (3.7)$$

Já o termo  $\sigma_{\alpha\beta}$  é o tensor de estresse em termos das posições [8]:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_{\langle ij \rangle} \left[ r^{ij} \frac{du^{ij}}{dr^{ij}} \right] n_{\alpha}^{ij} n_{\beta}^{ij}, \quad (3.8)$$

do qual pode-se obter a pressão configuracional [8]:

$$p = -\frac{1}{V} \sum_{\langle ij \rangle} \left[ r^{ij} \frac{du^{ij}}{dr^{ij}} \right], \quad (3.9)$$

note que, como esperado, a pressão é dada pela forças interparticulares, i.e., a soma das derivadas da energia potencial por par de partículas [39].

Por fim, a componente não-afim é dada pela expressão [8]:

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta}^N = \sum_{S=1}^{3N-3-N'} \frac{V}{\omega_S^2} \left[ \sum_{\ell=1}^N \nabla_{\ell} \sigma_{\alpha\beta} \cdot \hat{\mathbf{n}}^{\ell(S)} \right] \left[ \sum_{k=1}^N \nabla_k \sigma_{\gamma\delta} \cdot \hat{\mathbf{n}}^{k(S)} \right], \quad (3.10)$$

onde  $\nabla_k$  é o gradiente em relação as coordenadas  $\mathbf{r}^k$  da partícula  $k$ . Já  $\omega_S$  são as autofrequências e  $\hat{\mathbf{n}}^{k(S)}$  são componentes dos autovetores da matriz hessiana  $\mathcal{H}$  do sistema (Eq.A.68). A matriz tem dimensões de  $3N \times 3N$ , autovalores  $\lambda_S$  e autovetores  $\hat{\mathbf{n}}^{(S)}$  (ortonormalizados segundo o produto escalar Eq.A.87), tal que:

$$\begin{cases} \omega_S = \sqrt{\lambda_S} \\ \mathbf{h}^{(S)} = [\mathbf{h}^{1(S)}, \mathbf{h}^{2(S)}, \dots, \mathbf{h}^{N(S)}] \end{cases}, \quad (3.11)$$

$$(\mathbf{h}^{(R)}, \mathbf{h}^{(S)}) = (\mathbf{h}^{(R)})^T \mathbf{M} \mathbf{h}^{(S)} = \delta_{RS}, \quad (3.12)$$

onde  $\mathbf{M}$  é a matriz de massas do sistema (veja as Eqs.A.58, A.62 e A.63). Os três modos translacionais de frequência zero e todos os outros modos de autovalor nulo,  $\lambda_S = 0$ , são descartados. Esses últimos modos, denotados por  $N'$ , que surgem de clusters de partículas ou de partículas isoladas da estrutura da rede, tem custo energético nulo e não contribuem para o módulo não-afim [8]. Assim, os modos de vibração realmente contabilizados para o cálculo da componente não-afim são:

$$S = 1, \dots, 3N - 3 - N' \text{ modos de vibração.} \quad (3.13)$$

As expressões para os módulos elásticos de incompressibilidade volumétrica  $K$  e de cisalhamento  $G$  são obtidas do tensor de módulos  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$  e dadas por [8, 38]:

$$K = \frac{C_{xxxx} + C_{yyyy} + C_{zzzz} + C_{xxyy} + C_{yyxx} + C_{xxzz} + C_{zzxx} + C_{yyzz} + C_{zzyy}}{9} \quad (3.14)$$

$$G_1 = \frac{C_{xxxx} + C_{yyyy} - C_{xxyy} - C_{yyxx}}{4} \quad (3.15)$$

$$G_2 = \frac{C_{xxxx} + C_{yyyy} + 4C_{zzzz} + C_{xxyy} + C_{yyxx} - 2(C_{xxzz} + C_{zzxx} + C_{yyzz} + C_{zzyy})}{12} \quad (3.16)$$

$$G_3 = C_{xyxy} \quad (3.17)$$

$$G_4 = C_{xzxz} \quad (3.18)$$

$$G_5 = C_{yzyz}, \quad (3.19)$$

em que o módulo de cisalhamento  $G$  possui cinco valores independentes  $\{G_i, i = 1, 5\}$ . As componentes  $G_1$  e  $G_2$  são resultado de deformações de cisalhamento puras. Já os valores de  $G_3$ ,  $G_4$  e  $G_5$  são oriundos de deformações de cisalhamento simples. Essas componentes são idênticas em sistemas isotrópicos. Estaremos particularmente interessados nas quantidades do módulo volumétrico  $K$ , do módulo de cisalhamento simples  $G_3 = G_s = G$ , da pressão configuracional  $p$  e da energia total  $U$ .

## 3.2 Expressões para potencial WCA modificado

Em termos do potencial WCA modificado, Eq.(2.18), temos que, para a componente afim do tensor de módulos elásticos, Eqs.(3.4), (3.5) e (3.6), precisamos da primeira e segunda derivadas da função da energia potencial em relação a variável  $r^{ij}$ :

$$\frac{d u_{\text{WCA mod}}^{ij}}{d r^{ij}} = \begin{cases} \frac{A \epsilon^{ij}}{r^{ij}} \left[ -\lambda_r \left( \frac{d_{ij}}{r^{ij}} \right)^{\lambda_r} + \lambda_a \left( \frac{d_{ij}}{r^{ij}} \right)^{\lambda_a} \right], & r^{ij} \leq r_c \\ 0, & r^{ij} > r_c \end{cases} \quad (3.20)$$

$$\frac{d^2 u_{\text{WCA}_{\text{mod}}}^{ij}}{d r^{ij 2}} = \begin{cases} \frac{A \epsilon^{ij}}{(r^{ij})^2} \left[ (\lambda_r^2 + \lambda_r) \left( \frac{d_{ij}}{r^{ij}} \right)^{\lambda_r} - (\lambda_a^2 + \lambda_a) \left( \frac{d_{ij}}{r^{ij}} \right)^{\lambda_a} \right] & , r^{ij} \leq r_c \\ 0 & , r^{ij} > r_c \end{cases} \quad (3.21)$$

assim como da expressão para o tensor de estresse, Eq.(3.8).

Agora, para calcular as componentes do termo não-afim do tensor de módulos elásticos, Eq.(3.10), é preciso expressar o gradiente do tensor de estresse:

$$\nabla_\ell \sigma_{\alpha\beta} = \sum_{\kappa=1}^3 \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial r_\kappa^\ell} \hat{e}_\kappa, \quad (3.22)$$

que, para um potencial de interação entre pares  $u^{ij}(r^{ij})$ , que depende apenas das distâncias entre partículas, e dada a definição do tensor de estresse, Eq.(3.8), temos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial r_\kappa^\ell} &= \frac{1}{V} \sum_{\langle ij \rangle} \frac{\partial r^{ij}}{\partial r_\kappa^\ell} \frac{d u^{ij}}{d r^{ij}} n_\alpha^{ij} n_\beta^{ij} + r^{ij} \frac{\partial}{\partial r_\kappa^\ell} \left[ \frac{d u^{ij}}{d r^{ij}} \right] n_\alpha^{ij} n_\beta^{ij} \\ &+ r^{ij} \frac{d u^{ij}}{d r^{ij}} \frac{\partial n_\alpha^{ij}}{\partial r_\kappa^\ell} n_\beta^{ij} + r^{ij} \frac{d u^{ij}}{d r^{ij}} n_\alpha^{ij} \frac{\partial n_\beta^{ij}}{\partial r_\kappa^\ell}, \end{aligned} \quad (3.23)$$

onde:

$$\frac{\partial r^{ij}}{\partial r_\kappa^\ell} = n_\kappa^{ij} (\delta_{j\ell} - \delta_{i\ell}), \quad (3.24)$$

$$\frac{\partial n_\alpha^{ij}}{\partial r_\kappa^\ell} = \frac{1}{r^{ij}} (\delta_{\alpha\kappa} - n_\alpha^{ij} n_\kappa^{ij}) (\delta_{j\ell} - \delta_{i\ell}), \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial}{\partial r_\kappa^\ell} \left[ \frac{d u^{ij}}{d r^{ij}} \right] = \frac{\partial r^{ij}}{\partial r_\kappa^\ell} \frac{d^2 u^{ij}}{d r^{ij 2}}, \quad (3.26)$$

tal que podemos escrever:

$$\frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial r_\kappa^\ell} = \frac{1}{V} \sum_{\langle ij \rangle} \left[ \left( r^{ij} \frac{d^2 u^{ij}}{d r^{ij 2}} - \frac{d u^{ij}}{d r^{ij}} \right) n_\alpha^{ij} n_\beta^{ij} n_\kappa^{ij} + \frac{d u^{ij}}{d r^{ij}} (\delta_{\alpha\kappa} n_\beta^{ij} + \delta_{\beta\kappa} n_\alpha^{ij}) \right] (\delta_{j\ell} - \delta_{i\ell}), \quad (3.27)$$

além disso, é necessário também obter as autofrequências  $\omega_S$  e os autovetores  $\mathbf{h}^{(S)}$  da matriz hessiana  $\mathcal{H}$  (Eq.A.68). As componentes da matriz hessiana associada podem ser escritas, de maneira generalizada, para um potencial de interação de pares [38]. Os termos não diagonais  $\mathcal{H}_{\alpha\beta}^{ij}$  ( $i \neq j$ ) tem apenas a contribuição  $u^{ij}(r^{ij})$ , já os termos diagonais  $\mathcal{H}_{\alpha\beta}^{ii}$  ( $i = j$ ) contém as contribuições de todas as interações das partículas vizinhas  $k$  com a partícula  $i$ , tal que  $U^{(i)} = \sum_{k \neq i} u^{ik}(r^{ik})$ . Assim sendo, temos que:

$$\mathcal{H}_{\alpha\beta}^{ij} = \begin{cases} \frac{\partial^2 U}{\partial r_\alpha^i \partial r_\beta^j} = \frac{\partial^2 u^{ij}}{\partial r_\alpha^i \partial r_\beta^j} & , (i \neq j) \\ \frac{\partial^2 U}{\partial r_\alpha^i \partial r_\beta^i} = \sum_{k \neq i} \frac{\partial^2 u^{ik}}{\partial r_\alpha^i \partial r_\beta^i} = -\frac{\partial F_\beta^i}{\partial r_\alpha^i} = \sum_{k \neq i} \frac{\partial F_\beta^k}{\partial r_\alpha^i} = -\sum_{k \neq i} \frac{\partial^2 u^{ik}}{\partial r_\alpha^i \partial r_\beta^k} & , (i = j), \end{cases} \quad (3.28)$$

onde  $F_\beta^i = -\sum_{k \neq i} F_\beta^k$ , ou seja, aplica-se o princípio da ação-reação, onde a força atuando na partícula  $i$  devido a sua interação com as suas partículas vizinhas  $k$ , na direção  $\beta$ , é igual e tem sentido oposto a soma das forças que atuam nas partículas  $k$  devido a interação com  $i$ , também na direção  $\beta$ . Agora, realizando a derivação:

$$\frac{\partial^2 u^{ij}}{\partial r_\alpha^i \partial r_\beta^j} = \frac{d^2 u^{ij}}{d r^{ij2}} \frac{\partial r^{ij}}{\partial r_\alpha^i} \frac{\partial r^{ij}}{\partial r_\beta^j} + \frac{d u^{ij}}{d r^{ij}} \frac{\partial}{\partial r_\alpha^i} \left[ \frac{\partial r^{ij}}{\partial r_\beta^j} \right] \quad (3.29)$$

e usando os resultados Eq.(3.24) e Eq.(3.25), temos:

$$\mathcal{H}_{\alpha\beta}^{ij} = \begin{cases} - \left[ \frac{d^2 u^{ij}}{d r^{ij2}} n_\alpha^{ij} n_\beta^{ij} + \frac{1}{r^{ij}} \frac{d u^{ij}}{d r^{ij}} (\delta_{\alpha\beta} - n_\alpha^{ij} n_\beta^{ij}) \right] & , (i \neq j) \\ \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N \left[ \frac{d^2 u^{ik}}{d r^{ik2}} n_\alpha^{ik} n_\beta^{ik} + \frac{1}{r^{ik}} \frac{d u^{ik}}{d r^{ik}} (\delta_{\alpha\beta} - n_\alpha^{ik} n_\beta^{ik}) \right] & , (i = j) \end{cases} \quad (3.30)$$

o que é válido para qualquer potencial de interação entre pares.

### 3.3 Dependência angular das propriedades mecânicas

Desconsiderando pré-estresses e contribuições não-afins, i.e.,  $C_{\alpha\beta\gamma\delta} = C_{\alpha\beta\gamma\delta}^A = C_{\alpha\beta\gamma\delta}^B$ , temos que, as componentes do tensor de módulos elásticos serão dadas apenas pela contribuição de Born-Huang. Por meio de rotações podemos avaliar certas características dos sistemas, como, por exemplo, a presença de anisotropia. Considerando uma rotação como um giro da estrutura ao redor do ponto central  $(x, y, z) = (0, 0, 0)$ , as componentes do tensor de módulos elásticos, neste caso Eq.(3.3), em função do ângulo de orientação, são da forma:

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta}(\theta) = \frac{1}{2} \frac{1}{V} \sum_i \sum_j C_0^{ij} n_\alpha'^{ij} n_\beta'^{ij} n_\gamma'^{ij} n_\delta'^{ij} \quad (3.31)$$

onde  $V$  é o volume,  $C_0^{ij}$  carrega a informação em relação as derivadas do potencial, e  $n_\alpha'^{ij}$  são componentes dos versores rotacionados que conectam as partículas  $i$  e  $j$ . Os versores são  $\mathbf{n}'^{ij} = \mathbf{R} \mathbf{n}^{ij}$ , em que  $\mathbf{R}$  é a matriz de rotação, e  $\mathbf{n}^{ij}$  são dados pela Eq.(3.7). No caso de sistemas quasi-bidimensionais, a rotação é efetuada em relação ao eixo  $z$  (no sentido anti-horário):

$$\mathbf{R}(\theta) = \begin{bmatrix} \cos(\theta) & -\text{sen}(\theta) & 0 \\ \text{sen}(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.32)$$

Numericamente, consideramos sistemas com condições de contorno periódicas. As condições de contorno são utilizadas para minimizar efeitos de borda de sistemas finitos. Essencialmente, consideramos cópias do sistema original bidimensional, em que conectamos as cópias ao sistema original, em cada uma de suas quatro arestas e quatro vértices. O procedimento de giro do sistema consiste em rotacionar o sistema original e todas as

suas cópias, simultaneamente, de algum ângulo  $\theta$  em relação ao eixo X do referencial original. A rotação é efetuada em passos de  $2\pi/1000$ , de  $-\pi$  a  $\pi$ , e são obtidas as medidas dos módulos  $G(\theta)$  (Eq.3.17) e  $K(\theta)$  (Eq.3.14), da pressão configuracional  $p(\theta)$  (Eq.3.9) e da energia total  $U(\theta)$  (Eq.2.18), considerando o tensor de módulos elásticos rotacionado, Eq.(3.31). As configurações do sistema rotacionado da qual fazemos as medidas apenas consideram as contribuições das partículas cujos centros estão confinados dentro dos limites do sistema original, i.e., dentro da caixa de simulação de lados  $L_x$  e  $L_y$  originalmente considerada. Se, ao girar o sistema, alguma partícula deixa de estar dentro da caixa de simulação original, ela não é mais contabilizada como pertencendo ao sistema, e só influencia alguma partícula que estiver dentro do sistema caso a distância entre elas for compatível com os requerimentos do potencial de interação considerado.

# Capítulo IV

## Resultados: sistemas monodispersos

Neste Capítulo são apresentados resultados obtidos para sistemas monodispersos de esferas rígidas com o intuito de validar os métodos utilizados para obter as propriedades mecânicas dos sistemas de misturas binárias de esferas rígidas, que serão apresentadas no Capítulo V.

### 4.1 Redes regulares

É esperado que o comportamento mecânico das redes regulares possa ser descrito pelas características de suas células. Se sabemos quais são as  $n_p$  partículas e suas coordenadas na célula, quais são seus primeiros vizinhos e o número  $z_c$  de coordenação da rede, podemos obter as quantidades mecânicas de interesse, como  $K$ ,  $G$  e  $p$ . Os valores para o sistema regular (ideal) completo, formados por meio de translações dessas células, apresentarão o mesmo comportamento da célula.

Uma vez que temos uma estrutura cristalina e definimos uma célula possível, a soma na Eq.(3.31) será feita entre os pares formados pelos membros  $i$  da célula e seus vizinhos mais próximos  $j$ . O volume será o volume da célula,  $V = V_{\text{cel}}$ . A quantidade  $C_0^{ij}$ :

$$C_0^{ij} = (r^{ij})^2 \frac{d^2 u^{ij}}{dr^{ij}{}^2} - r^{ij} \frac{du^{ij}}{dr^{ij}}, \quad (4.1)$$

é constante para sistemas regulares, já que as derivadas, Eqs.(3.20) e (3.21), se tornam constantes. Se temos sistemas monodispersos cristalinos e consideramos o potencial WCA contínuo, Eq.(2.18) com  $\lambda_r = 50$  e  $\lambda_a = 49$ , temos:

$$C_0^{ij} = C_0 = [(\lambda_r^2 + 2\lambda_r) - (\lambda_a^2 + 2\lambda_a)] A\epsilon = 101 \times 134,55 \times 1\text{pN}\mu\text{m}, \quad (4.2)$$

onde  $A(50, 49) \approx 134,55$  é uma das constantes do potencial WCA modificado, dada pela Eq.(2.19), e o parâmetro de energia escolhido é  $\epsilon = 1 \text{ pN}\mu\text{m} = 10^{-18} \text{ J} = 10^{-3} \text{ fJ}$ , uma vez que os sistemas analisados são dados em escala micrométrica, inspirados pelos sistemas de [32], tal que as medidas elásticas e de pressão são fornecidas em Pascal ( $\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2 = \text{J}/\text{m}^3$ ).

Uma vez que conhecemos as componentes do tensor de módulos elásticos, podemos

propor expressões analíticas em sistemas regulares para os módulos elásticos volumétrico  $K$  e de cisalhamento  $G$ , dadas pelas Eqs.(3.14), (3.15), (3.16), (3.17), (3.18) e (3.19), respectivamente. Assim como para o tensor de estresse, Eq.(3.8), a pressão configuracional, Eq.(3.9), e a energia total do sistema.

Em termos dos constituintes da célula de uma estrutura cristalina, a Eq.(3.9) para pressão fica dada por:

$$p(\theta) = \frac{n_p z_c A \epsilon}{2V_{\text{cel}}}, \quad (4.3)$$

onde  $n_p$  é o número de partículas dentro da célula e  $z_c$  é o número de coordenação da rede. Já a energia total do sistema completo será:

$$U(\theta) = \frac{N z_c \epsilon}{2}, \quad (4.4)$$

onde  $N$  é o número de partículas total, e considerando condições de contorno periódicas tal que toda partícula terá o número de primeiros vizinhos igual ao número de coordenação da rede.

Para nosso sistema quasi-bidimensional de esferas rígidas com potencial WCA modificado, as interações entre as esferas são isotrópicas, i.e., independem da orientação relativa entre as partículas, dependendo apenas das distâncias entre elas. Esse fato já é suficiente para prever que as energias não se alteram com a mudança da orientação da estrutura, como mostra a Eq.(4.4). O mesmo se aplica para a pressão. Entretanto, essa conclusão não é direta para as constantes elásticas.

Outros tipos de sistemas, por outro lado, possuem interações que dependem da orientação relativa das partículas, como aqueles em que estão presentes ligações covalentes. Embora ligações covalentes não sejam afetadas pelo giro do sistema como um todo, aplicar algum tipo de deformação pode levar as partículas a se reconfigurarem de modo que as distâncias e os ângulos relativos sejam alterados. Realizar esse tipo de alteração tem um custo energético que se expressa como uma resistência à “dobrar” [9]. Por esse motivo, esse tipo de ligação se encontra nos materiais mais resistentes (e.g. diamante).

A seguir são apresentados quatro sistemas regulares cristalinos dos quais forneceremos as expressões analíticas, em função do ângulo de orientação do sistema, das componentes dos tensor de módulos elásticos, das constantes elásticas, do tensor de estresse, pressão e energia total, em comparação com resultados numéricos.

### 4.1.1 Rede hexagonal

A Figura 4.1 mostra os resultados numéricos das constantes elásticas  $K$  e  $G$ , pressão e energia, para um sistema quasi-bidimensional hexagonal de dimensões  $L_x = 200,74\mu\text{m}$ ,  $L_y = 195,20\mu\text{m}$  e  $L_z = 6,10\mu\text{m}$ , com  $N = 1216$  esferas rígidas de raio  $R = 3,05\mu\text{m}$ . Para a rede regular hexagonal, que tem número de coordenação  $z_c = 6$ , temos os seguintes versores (Eq.3.7) para a partícula  $i = 1$  da célula unitária, Figura 4.2, em relação às seis partículas vizinhas  $j = 2, \dots, 7$ :

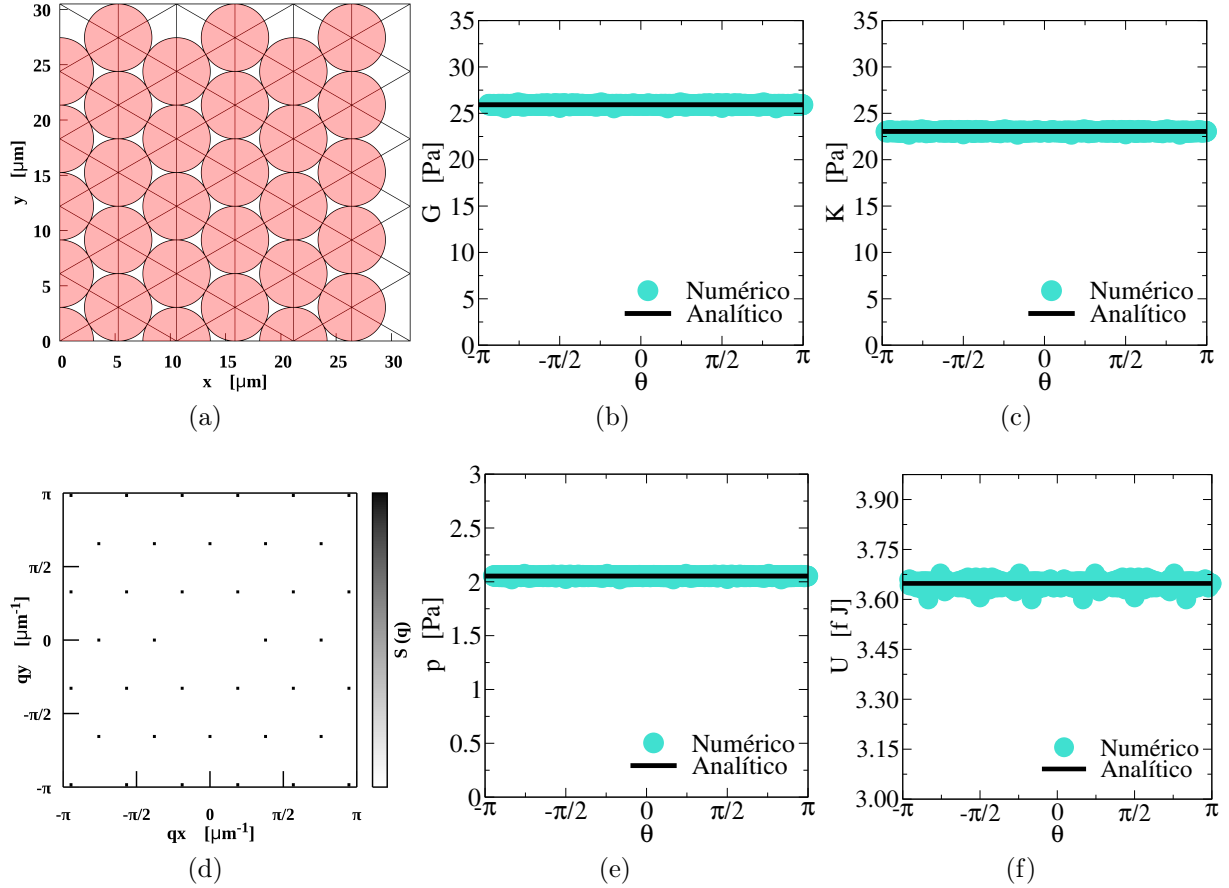


Figura 4.1: (a) Região ampliada da rede regular hexagonal com condições de contorno periódicas. A estrutura de fato analisada é um cristal hexagonal monodisperso de esferas rígidas num plano quasi-bidimensional, com  $N = 1216$  esferas de raios  $R = 3,05\mu\text{m}$ , numa caixa de dimensões  $L_x = 200,74\mu\text{m}$ ,  $L_y = 195,20\mu\text{m}$  e  $L_z = 2R = 6,10\mu\text{m}$ , tal que  $\phi \approx 0,906$ . (d) Fator de estrutura da rede hexagonal, obtido através da Eq.(2.22), os picos de Bragg apontam uma simetria de ordem 6. Se girado de múltiplos inteiros de  $(2\pi/6)$  o sistema coincidirá com a configuração inicial. (b) Módulo de cisalhamento em função da orientação da estrutura,  $G(\theta)$ : resultado numérico Eq.(3.17), resultado analítico Eq.(4.11). (c) Módulo (de incompressibilidade) volumétrico,  $K(\theta)$ : resultado numérico Eq.(3.14), resultado analítico Eq.(4.8). (e) Pressão configuracional,  $p(\theta)$ : resultado numérico Eq.(3.9), resultado analítico Eq.(4.14). (f) Energia total de interação de pares em femto-Joules,  $U(\theta)$ : resultado numérico Eq.(2.18), resultado analítico Eq.(4.15).

$$\begin{aligned}
\mathbf{n}^{12} &= (1, 0, 0) & \mathbf{n}^{15} &= (-1, 0, 0) \\
\mathbf{n}^{13} &= \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) & \mathbf{n}^{16} &= \left(-\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) \\
\mathbf{n}^{14} &= \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) & \mathbf{n}^{17} &= \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)
\end{aligned} \tag{4.5}$$

o volume da célula é  $V_{\text{cel}} = (\sqrt{3}/2)a^3$ , onde  $a = 2R$  é o parâmetro de rede.

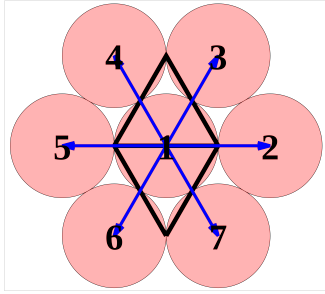


Figura 4.2: Célula para rede hexagonal no formato de um losango de lados iguais, contendo a partícula  $i = 1$ . As setas que partem da partícula  $i = 1$  são os versores  $\mathbf{n}^{ij}$ , com  $j = 2, \dots, 7$  (Eq.4.5).

Dessa maneira, as componentes do tensor de módulos elásticos, dadas pela Eq.(3.31), são:

$$C_{xxxx} = C_{yyyy} = \frac{9}{8} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}} \tag{4.6}$$

$$C_{xyxy} = C_{xxyy} = C_{yyxx} = \frac{3}{8} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}}, \tag{4.7}$$

e as demais componentes são todas nulas. Assim, as expressões para as constantes elásticas, Eqs.(3.14), (3.15), (3.16), (3.17), (3.18) e (3.19), ficam:

$$K(\theta) = \frac{1}{3} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}} \approx 23,0 \text{ Pa} \tag{4.8}$$

$$G_1(\theta) = \frac{3}{8} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}} \approx 25,9 \text{ Pa} \tag{4.9}$$

$$G_2(\theta) = \frac{1}{4} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}} \approx 17,3 \text{ Pa} \tag{4.10}$$

$$G_3(\theta) = \frac{3}{8} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}} \approx 25,9 \text{ Pa} \tag{4.11}$$

$$G_4(\theta) = G_5(\theta) \equiv 0. \tag{4.12}$$

Já, o tensor de estresse em termos da orientação fica dado por:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\theta) = \begin{bmatrix} -\frac{3A\epsilon}{V_{\text{cel}}} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{3A\epsilon}{V_{\text{cel}}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (4.13)$$

e, pela Eq.(4.3), a pressão é:

$$p \approx 2,05 \text{ Pa}, \quad (4.14)$$

já a Eq.(4.4) fornece a energia do sistema completo:

$$U \approx 3,65 \text{ fJ}. \quad (4.15)$$

Embora a rede hexagonal possua planos periódicos, como se vê pelas linhas na Figura 4.1(a), não há direções privilegiadas, i.e., não há dependência angular em nenhuma das medidas realizadas que mostrem anisotropia no sistema. Na rede hexagonal as partículas estão dispostas de tal maneira que maximizam a ocupação do espaço, para o caso monodisperso, tendo, portanto, a maior resistência à compressão, evidenciada pela medida de  $K$  na Figura 4.1(c). A resistência ao cisalhamento simples,  $G = G_3$  na Figura 4.1(b), também é alta e constante em relação a orientação do sistema, uma vez que para qualquer ângulo de rotação a estrutura permanecerá muito semelhante em relação aos eixos  $x$  e  $y$ , onde as deformações cisalhantes são consideradas. Se tentarmos deformar o sistema com forças cisalhantes, as partículas não tem liberdade de deslizarem umas sobre as outras, pois sempre estão em contato direto com outras seis partículas, duas colineares e quatro em planos paralelos.

Pequenas flutuações podem ser notadas nos valores da energia, na Figura 4.1(f), elas são devidas ao processo de rotação, como descrito na Seção 3.3. Na caixa de simulação (retangular, neste caso) só estarão presentes as partículas cujo centro está dentro da caixa, as demais partículas nas bordas só são consideradas a medida que interagem com aquelas que estiverem dentro da caixa. Isso é feito para que todas as partículas dentro da caixa de fato tenham número de coordenação igual a  $z_c = 6$ . Como efeito desta variação no número partículas que estão de fato dentro da caixa e de precisão numérica durante o processo de rotação do sistema, algumas conexões entre as esferas são perdidas. No limite de grandes sistemas, a concordância entre os resultados analíticos e numéricos tendem a aumentar mais, ainda que os resultados aqui apresentados para sistemas de dimensões da ordem de  $L \approx 200\mu\text{m}$ , com esferas de diâmetro  $d \approx 6\mu\text{m}$ , estejam dentro do esperado.

### 4.1.2 Rede quadrada

A Figura 4.3 mostra os resultados numéricos para uma rede quasi-bidimensional quadrada de dimensões  $L_x = L_y = 201,74\mu\text{m}$  e  $L_z = 6,10\mu\text{m}$ , com  $N = 1089$  esferas rígidas de raio  $R = 3,05\mu\text{m}$ , temos número de coordenação  $z_c = 4$ . A partícula  $i = 1$  na célula unitária, Figura 4.4, tem quatro partículas vizinhas  $j = 2, \dots, 5$ , tal que os versores (Eq.3.7) formados são:

$$\begin{aligned} \mathbf{n}^{12} &= (1, 0, 0) & \mathbf{n}^{14} &= (-1, 0, 0) \\ \mathbf{n}^{13} &= (0, 1, 0) & \mathbf{n}^{15} &= (0, -1, 0) \end{aligned}, \quad (4.16)$$

e o volume da célula é  $V_{\text{cel}} = a^3$ , onde o parâmetro de rede é  $a = 2R$ .

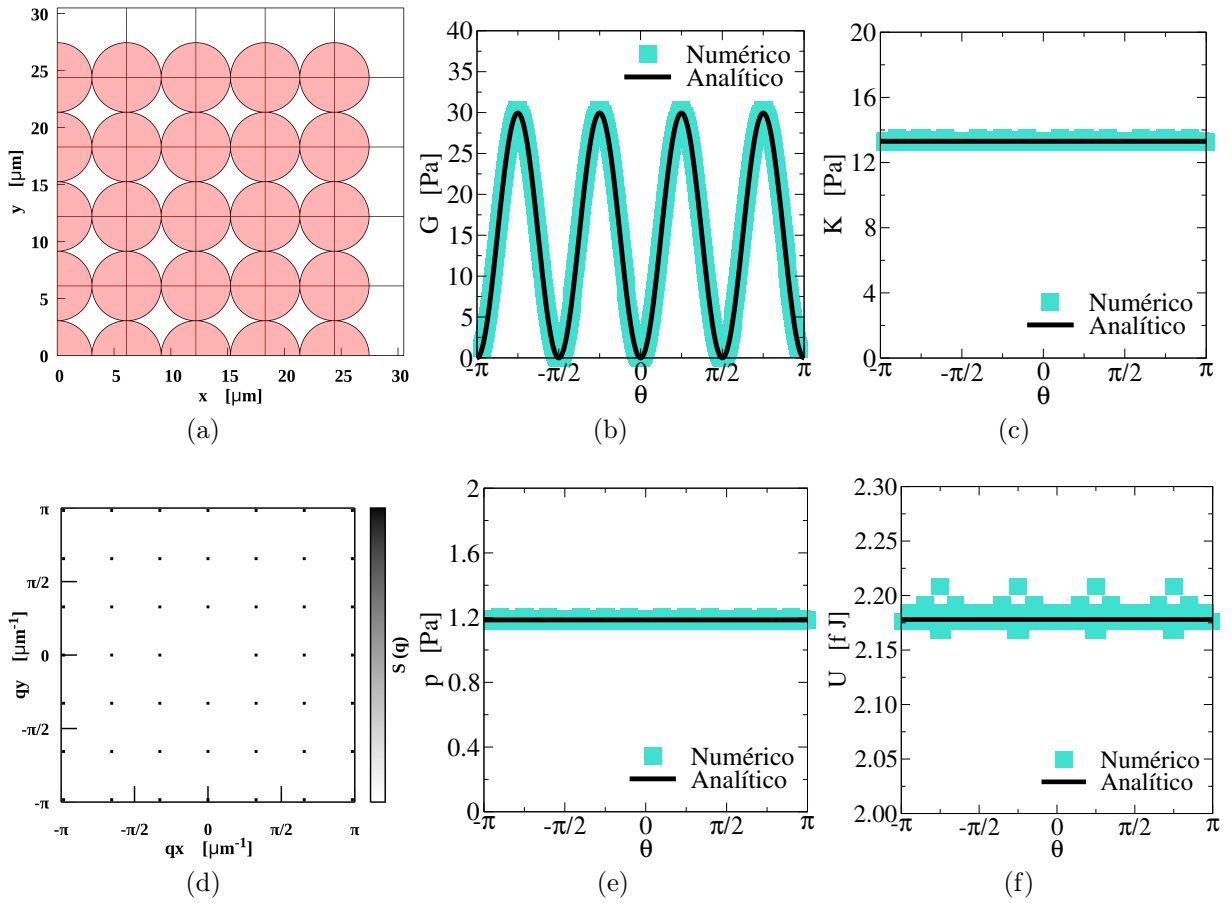


Figura 4.3: (a) Região ampliada da rede regular quadrada com condições de contorno periódicas. A estrutura analisada é um cristal quadrado monodisperso de esferas num plano quasi-bidimensional, com  $N = 1089$  esferas de raios  $R = 3,05\mu\text{m}$ , numa caixa de dimensões  $L_x = L_y = 201,30\mu\text{m}$ , e altura  $L_z = 2R = 6,10\mu\text{m}$ , tal que  $\phi \approx 0,78$ . (d) Fator de estrutura da rede quadrada, obtido através da Eq.(2.22), os picos de Bragg apontam uma simetria de ordem 4. Se girado de múltiplos inteiros de  $(2\pi/4)$  o sistema coincidirá com a configuração inicial. (b) Módulo de cisalhamento em função da orientação da estrutura,  $G(\theta)$ : resultado numérico Eq.(3.17), resultado analítico Eq.(4.22). (c) Módulo (de incompressibilidade) volumétrico,  $K(\theta)$ : resultado numérico Eq.(3.14), resultado analítico Eq.(4.19). (e) Pressão configuracional,  $p(\theta)$ : resultado numérico Eq.(3.9), resultado analítico Eq.(4.25). (f) Energia total de interação de pares em fento-Joules,  $U(\theta)$ : resultado numérico Eq.(2.18), resultado analítico Eq.(4.26).

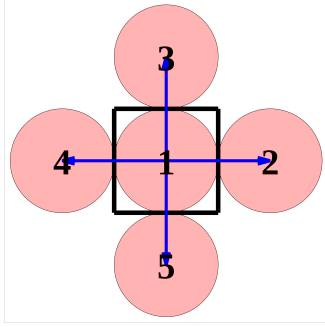


Figura 4.4: Célula para rede quadrada, contendo a partícula  $i = 1$ . As setas que partem da partícula  $i = 1$  são os versores  $\mathbf{n}^{ij}$ , em que  $j = 2, \dots, 5$  (Eq.4.16).

Assim, as componentes do tensor de módulos elásticos (Eq.3.31) serão:

$$C_{xxxx} = C_{yyyy} = \frac{3 + \cos(4\theta)}{4} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}} \quad (4.17)$$

$$C_{xyxy} = C_{xxyy} = C_{yyxx} = 2 \cos^2(\theta) \sin^2(\theta) \frac{C_0}{V_{\text{cel}}}, \quad (4.18)$$

e as demais componentes são todas nulas.

As expressões dos módulos de incompressibilidade e cisalhamento (Eqs.3.14 - 3.19) são:

$$K(\theta) = \frac{2}{9} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}} \approx 13,3 \text{ Pa} \quad (4.19)$$

$$G_1(\theta) = \frac{\cos^2(2\theta)}{2} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}} \approx 29,9 \text{ Pa} \cos^2(2\theta) \quad (4.20)$$

$$G_2(\theta) = \frac{1}{6} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}} \approx 9,9 \text{ Pa} \quad (4.21)$$

$$G_3(\theta) = 2 \cos^2(\theta) \sin^2(\theta) \frac{C_0}{V_{\text{cel}}} \approx 29,9 \text{ Pa} \sin^2(2\theta) \quad (4.22)$$

$$G_4(\theta) = G_5(\theta) \equiv 0. \quad (4.23)$$

O tensor de estresse em termos da orientação é:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\theta) = \begin{bmatrix} -\frac{2A\epsilon}{V_{\text{cel}}} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{2A\epsilon}{V_{\text{cel}}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (4.24)$$

e, pela Eq.(4.3) com  $n_p = 1$  e  $z_c = 4$ , a pressão é:

$$p \approx 1,18 \text{ Pa}, \quad (4.25)$$

já a Eq.(4.4) fornece a energia do sistema completo:

$$U \approx 2,18 \text{ fJ}. \quad (4.26)$$

Diferentemente da rede hexagonal (4.1.1), a rede quadrada apresenta uma clara anisotropia, evidenciada pelo comportamento de  $G$ , dado na Figura 4.3(b). Na condição inicial de  $\theta = 0$ , Figura 4.3(a), se aplicarmos forças cisalhantes paralelas ao eixo  $x$  (ou ao eixo  $y$ ), a resistência ao cisalhamento medida seria nula. Os planos de partículas alinhadas simplesmente deslizam uns sobre os outros. Mas, à medida que rotacionamos o sistema, o valor do módulo de cisalhamento varia senoidalmente, até atingir um pico em  $\theta = \pi/4$ . Na orientação de  $45^\circ$ , a resistência ao cisalhamento é maior pois as partículas não mais deslizam livremente umas sobre as outras, elas encontram partículas vizinhas não alinhadas que resistem a seu deslocamento.

A energia, Figura 4.3(f), apresenta flutuações mais evidentes com a variação do ângulo. Acontece que uma inclusão de partículas na caixa de simulação é possível ao girá-la. Neste exemplo em particular, a caixa que inicialmente comporta um número de partículas  $N = 1089$ , passa a comportar  $N = 1104$  na orientação de  $\theta = \pi/4$ , que é uma orientação que preenche melhor o espaço da caixa.

### 4.1.3 Rede triangular alongada

O sistema aqui analisado se trata da chamada rede triangular alongada, com número de coordenação  $z_c = 5$ . A rede é composta por faixas formadas por triângulos intercaladas por faixas de quadrados, como pode ser visto na Figura 4.5(a). As dimensões da caixa de simulação retangular do sistema de esferas analisado são  $L_x = 201,30\mu\text{m}$ ,  $L_y = 204,89\mu\text{m}$  e  $L_z = 6,10\mu\text{m}$ , com  $N = 1188$  esferas rígidas de raio  $R = 3,05\mu\text{m}$ .

A célula da rede regular triangular alongada possui  $n_p = 2$  partículas  $i = 1, 2$ , Figura 4.6. Cada uma delas possui cinco vizinhos, incluindo uma a outra. Ou seja, a partícula  $i = 1$  tem vizinhos  $j = 2, 3, 6, 7, 8$ , e a partícula  $i = 2$  tem vizinhos  $j = 1, 3, 4, 5, 6$ . Elas formam os seguintes versores (Eq.3.7) com as suas cinco partículas vizinhas:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{n}^{12} &= \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) & \mathbf{n}^{21} &= \left(-\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) \\
 \mathbf{n}^{13} &= (1, 0, 0) & \mathbf{n}^{23} &= \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) \\
 \mathbf{n}^{16} &= \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) & \mathbf{n}^{24} &= (1, 0, 0) \\
 \mathbf{n}^{17} &= (-1, 0, 0) & \mathbf{n}^{25} &= (0, 1, 0) \\
 \mathbf{n}^{18} &= (0, -1, 0) & \mathbf{n}^{26} &= (-1, 0, 0)
 \end{aligned} \tag{4.27}$$

e a célula possui volume igual a  $V_{\text{cel}} = (\sqrt{3}/2 + 1)a^3$ , com  $a = 2R$ .

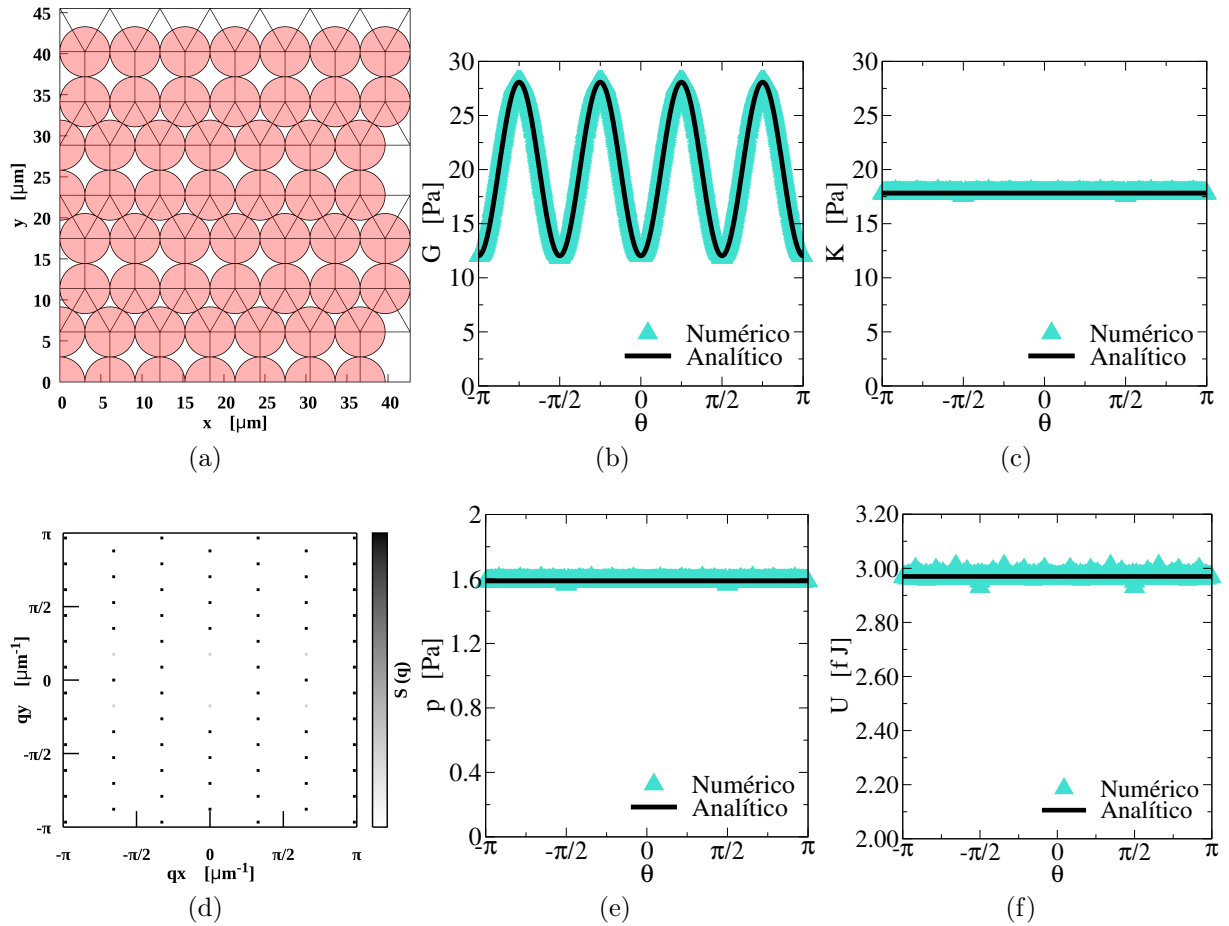


Figura 4.5: (a) Região ampliada da rede regular triangular alongada com condições de contorno periódicas. A estrutura analisada é um cristal quadrado monodisperso de esferas num plano quasi-bidimensional, com  $N = 1188$  esferas de raios  $R = 3,05 \mu\text{m}$ , numa caixa de dimensões  $L_x = 201,30 \mu\text{m}$ ,  $L_y = 204,89 \mu\text{m}$  e altura  $L_z = 2R = 6,10 \mu\text{m}$ , tal que  $\phi \approx 0,84$ . (d) Fator de estrutura da rede, obtido através da Eq.(2.22). (b) Módulo de cisalhamento em função da orientação da estrutura,  $G(\theta)$ : resultado numérico Eq.(3.17), resultado analítico Eq.(4.33). (c) Módulo (de incompressibilidade) volumétrico,  $K(\theta)$ : resultado numérico Eq.(3.14), resultado analítico Eq.(4.30). (e) Pressão configuracional,  $p(\theta)$ : resultado numérico Eq.(3.9), resultado analítico Eq.(4.36). (f) Energia total de interação de pares em fento-Joules,  $U(\theta)$ : resultado numérico Eq.(2.18), resultado analítico Eq.(4.37).

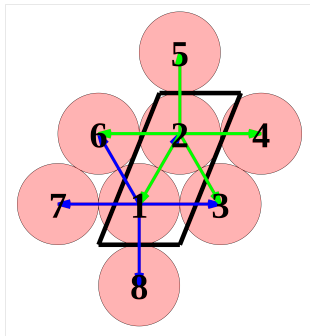


Figura 4.6: Célula para a rede triangular alongada, contendo as partículas  $i = 1$  e  $i = 2$ . As setas que partem das partículas  $i = 1$  e  $i = 2$  são os seus versores  $\mathbf{n}^{ij}$ , respectivamente (Eq.4.27).

As componentes do tensor de módulos elásticos (Eq.3.31) são, então:

$$C_{xxxx} = C_{yyyy} = \frac{15 + 2 \cos(4\theta)}{8} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}} \quad (4.28)$$

$$C_{xyxy} = C_{xxyy} = C_{yyxx} = \frac{5 - 2 \cos(4\theta)}{8} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}}, \quad (4.29)$$

e as demais componentes são todas nulas.

As expressões de módulos de incompressibilidade e cisalhamento (Eqs.3.14 - 3.19) são:

$$K(\theta) = \frac{5}{9} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}} \approx 17,8 \text{ Pa} \quad (4.30)$$

$$G_1(\theta) = \frac{5 + 2 \cos(4\theta)}{8} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}} \approx 4,0 \text{ Pa} [5 + 2 \cos(4\theta)] \quad (4.31)$$

$$G_2(\theta) = \frac{5}{12} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}} \approx 13,4 \text{ Pa} \quad (4.32)$$

$$G_3(\theta) = \frac{5 - 2 \cos(4\theta)}{8} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}} \approx 4,0 \text{ Pa} [5 - 2 \cos(4\theta)] \quad (4.33)$$

$$G_4(\theta) = G_5(\theta) \equiv 0. \quad (4.34)$$

O tensor de estresse em termos da orientação é:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\theta) = \begin{bmatrix} -\frac{5A\epsilon}{V_{\text{cel}}} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{5A\epsilon}{V_{\text{cel}}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (4.35)$$

e, pela Eq.(4.3) com  $n_p = 2$  e  $z_c = 5$ , a pressão é:

$$p \approx 1,59 \text{ Pa}, \quad (4.36)$$

já a Eq.(4.4) fornece a energia do sistema completo:

$$U \approx 2,97 \text{ fJ}. \quad (4.37)$$

As esferas do sistema formam uma estrutura de quadrados interligados por triângulos, como visto na Figura 4.5(a), e por esse motivo, diferentemente do caso da rede quadrada (seção 4.1.2), o módulo de cisalhamento  $G$ , mostrado na Figura 4.5(b), não mais é nulo para nenhuma orientação do sistema, ainda que haja oscilação e os máximos de  $G$  também estejam localizados em múltiplos inteiros ímpares de  $\pi/4$ . As demais medidas de módulo volumétrico  $K$ , pressão  $p$  e energia total  $U$  são ligeiramente maiores que os valores da rede quadrada, uma vez que a rede triangular alongada tem dimensões  $L_\alpha$  maiores e permite que mais esferas preencham a caixa de simulação.

#### 4.1.4 Rede quadrada snub

Para a rede regular quadrada snub, Figura 4.7(a), com  $N = 1152$  partículas de raio  $R = 3,05\mu\text{m}$  e dimensões  $L_x = L_y = 199,99\mu\text{m}$  e  $L_z = 6,10\mu\text{m}$ , podemos usar uma célula que contém apenas uma partícula e que constrói a rede por meio de translações e rotações, não sendo, portanto, uma célula unitária usual, representada na Figura 4.8. Porém, não há perda de generalidade para o cálculo das nossas quantidades de interesse, cujos resultados estão dispostos na Figura 4.7.

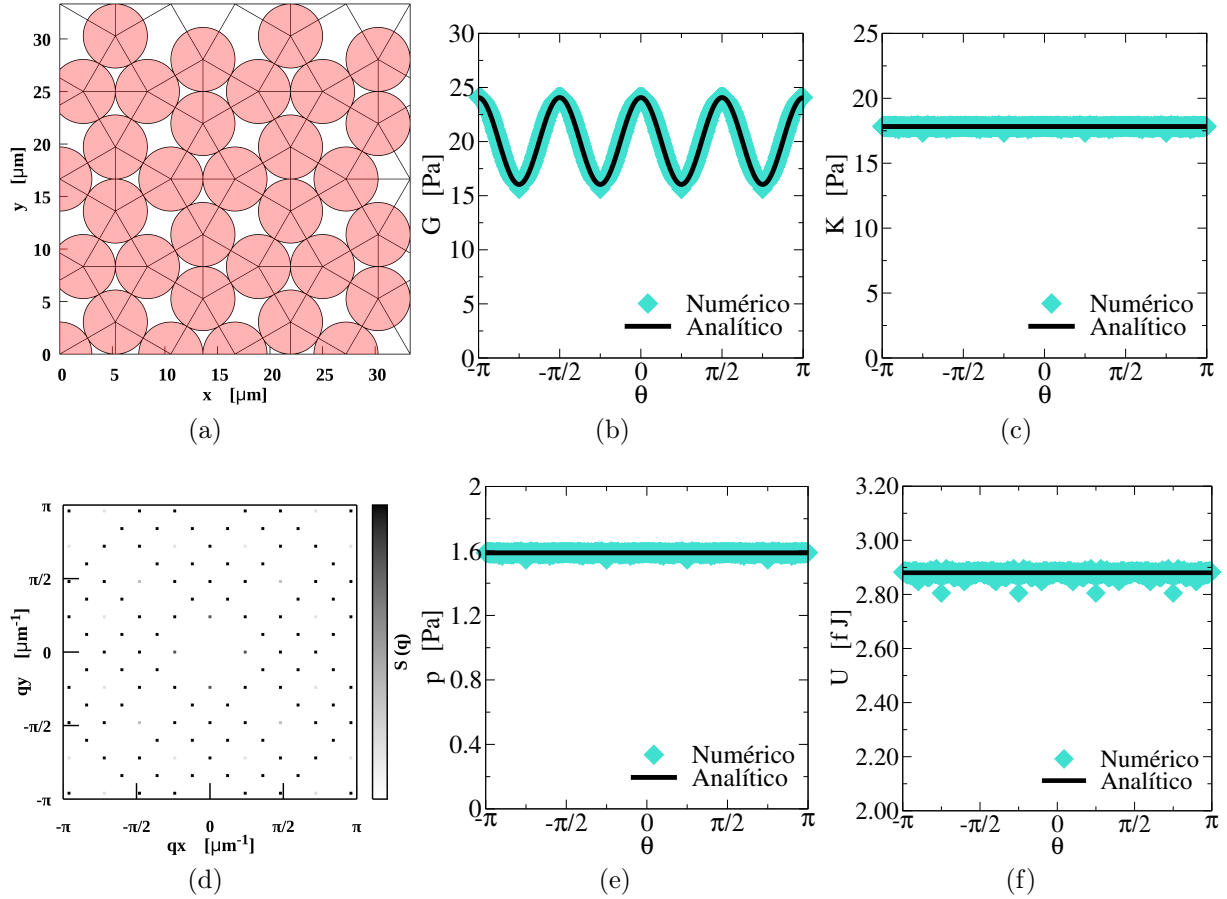


Figura 4.7: (a) Região ampliada da rede regular quadrada snub com condições de contorno periódicas. A estrutura analisada é um cristal quadrado monodisperso de esferas num plano quasi-bidimensional, com  $N = 1152$  esferas de raios  $R = 3,05\mu\text{m}$ , numa caixa de dimensões  $L_x = L_y = 199,99\mu\text{m}$ , e altura  $L_z = 2R = 6,10\mu\text{m}$ , tal que  $\phi \approx 0,84$ . (d) Fator de estrutura da rede, obtido através da Eq.(2.22). (b) Módulo de cisalhamento em função da orientação da estrutura,  $G(\theta)$ : resultado numérico Eq.(3.17), resultado analítico Eq.(4.45). (c) Módulo (de incompressibilidade) volumétrico,  $K(\theta)$ : resultado numérico Eq.(3.14), resultado analítico Eq.(4.42). (e) Pressão configuracional,  $p(\theta)$ : resultado numérico Eq.(3.9), resultado analítico Eq.(4.48). (f) Energia total de interação de pares em fento-Joules,  $U(\theta)$ : resultado numérico Eq.(2.18), resultado analítico Eq.(4.49).

A Figura 4.8 mostra os versores (Eq.3.7) em relação a partícula  $i = 1$  na célula da rede, que são:

$$\begin{aligned} \mathbf{n}^{12} &= \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0 \right) & \mathbf{n}^{15} &= (-1, 0, 0) \\ \mathbf{n}^{13} &= \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right) & \mathbf{n}^{16} &= \left( -\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right) \\ \mathbf{n}^{14} &= \left( -\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right) \end{aligned} \quad , \quad (4.38)$$

e a célula tem volume igual a  $V_{\text{cel}} = (\sqrt{3} + 2)a^3/4$ , onde  $a = 2R$ .

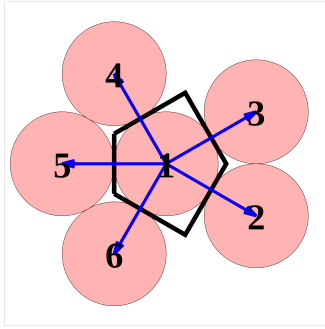


Figura 4.8: Célula para a rede quadrada snub, contendo a partícula  $i = 1$ . As setas que partem da partícula  $i = 1$  são seus versores  $\mathbf{n}^{ij}$ , em que  $j = 2, \dots, 6$  (Eq.4.38).

Assim, as componentes do tensor de módulos elásticos (Eq.3.31) são:

$$C_{xxxx} = \frac{15 + 4 \cos(2\theta) - \cos(4\theta)}{16} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}} \quad (4.39)$$

$$C_{yyyy} = \frac{15 - 4 \cos(2\theta) - \cos(4\theta)}{16} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}} \quad (4.40)$$

$$C_{xyxy} = C_{xxyy} = C_{yyxx} = \frac{5 + \cos(4\theta)}{16} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}}, \quad (4.41)$$

e as demais componentes são todas nulas.

As expressões de módulos de incompressibilidade e cisalhamento (Eqs.3.14 - 3.19) são:

$$K(\theta) = \frac{5}{18} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}} \approx 17,8 \text{ Pa} \quad (4.42)$$

$$G_1(\theta) = \frac{5 - \cos(4\theta)}{16} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}} \approx 4,0 \text{ Pa} [5 - \cos(4\theta)] \quad (4.43)$$

$$G_2(\theta) = \frac{5}{24} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}} \approx 13,4 \text{ Pa} \quad (4.44)$$

$$G_3(\theta) = \frac{5 + \cos(4\theta)}{16} \frac{C_0}{V_{\text{cel}}} \approx 4,0 \text{ Pa} [5 + \cos(4\theta)] \quad (4.45)$$

$$G_4(\theta) = G_5(\theta) \equiv 0. \quad (4.46)$$

O tensor de estresse em termos da orientação é:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\theta) = \begin{bmatrix} -\frac{5+\cos(2\theta)}{2} \frac{A\epsilon}{V_{\text{cel}}} & -\frac{\text{sen}(2\theta)}{2} \frac{A\epsilon}{V_{\text{cel}}} & 0 \\ -\frac{\text{sen}(2\theta)}{2} \frac{A\epsilon}{V_{\text{cel}}} & -\frac{5-\cos(2\theta)}{2} \frac{A\epsilon}{V_{\text{cel}}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (4.47)$$

pela Eq.(4.3) com  $n_p = 1$  e  $z_c = 5$ , a pressão é:

$$p \approx 1,59 \text{ Pa}, \quad (4.48)$$

e pela Eq.(4.4), a energia do sistema completo é:

$$U \approx 2,88 \text{ fJ}. \quad (4.49)$$

## 4.2 Sistemas desordenados

Até o momento, foram apresentados apenas sistemas monodispersos ordenados com estruturas cristalinas definidas. Eles são caracterizados por ordenamento de longo alcance, contendo simetrias translacionais e orientacionais, tal que podemos descrever suas propriedades em termos das características de suas células. Certos materiais reais apresentam uma combinação de regiões periódicas vizinhas aleatoriamente orientadas, como os policristalinos (e.g. ligas metálicas como aço, alumínio e cobre; materiais cerâmicos), tal que suas características mecânicas, na média, sejam diferentes da de seus constituintes. Nestes casos, a orientação aleatória das subunidades cristalinas acaba levando a isotropia das características mecânicas em escala macroscópica. Assim como também podem ajudar a aumentar a resistência mecânica, uma vez que as diferentes orientações cristalinas dificultam deslocamentos.

Todavia, uma grande quantidade de sistemas e materiais não apresentará uma organização periódica clara, ou qualquer tipo de organização, como sistemas amorfos, tipo vítreos, géis e coloidais. A seguir vamos apontar como a desordem estrutural pode afetar o comportamento mecânico dos sistemas.

### 4.2.1 Diferentes condições iniciais

Com o intuito de testar o efeito de simulações com frações de área bem definidas, escolhemos duas configurações iniciais monodispersas cristalinas, uma rede hexagonal e outra quadrada, com esferas de raio  $R = 3,05\mu\text{m}$ . As Figuras 4.9(a) e (d) mostram essas redes contidas em caixas quadradas de lado  $L = 201,25\mu\text{m}$  e altura  $2R$ , com condições de contorno periódicas e fração de área  $\phi \approx 0,70$ . Para explorar o aparecimento de desordem em diferentes estruturas iniciais, cada uma das configurações foi submetida à simulações de ECMC, como descrito na Subseção 2.3.1, com  $N_M = 10^4$  e  $N_D = 21 \times 10^4$ , tal que se dão  $2,1 \times 10^9$  passos totais de comprimento  $p = 0,10\mu\text{m}$ .

Ao fim das simulações, as configurações finais, Figuras 4.9(b) e (e), mostram a perda da estrutura inicial e a formação de um estado de empacotamento mais esparso.

A estrutura final de ambas configurações exibem um certo ordenamento hexagonal, como mostram os fatores de estrutura, Figuras 4.9(c) e (f), mas, diferente da condição inicial, Figura 4.9(a), existem defeitos e desalinhamentos.

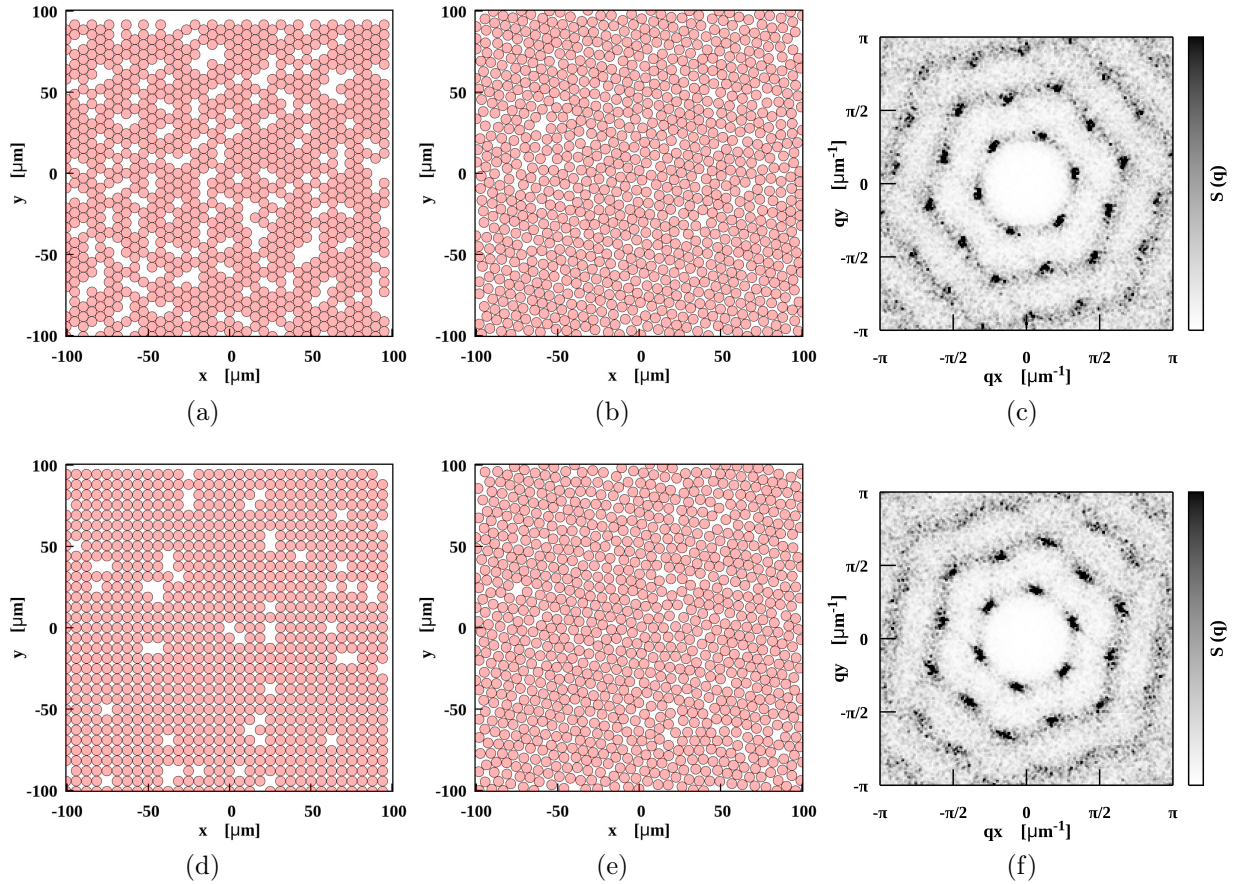


Figura 4.9: (a) e (d) Configurações iniciais monodispersas hexagonal e quadrada, respectivamente, com condições de contorno periódicas, utilizadas para simulações com o algoritmo ECMC. Ambas configurações tem fração de área  $\phi \approx 0,70$ , contendo  $N = 970$  esferas com raio  $R = 3,05\mu\text{m}$ , e com dimensões  $L_x = L_y = 201,25\mu\text{m}$  e  $L_z = 2R$ . (b) e (e) Configurações finais após ECMC. (c) e (f) Padrões de difração das configurações finais, obtidos pela Eq.(2.22).

Ao tomar as medidas da energia total do sistema e dos módulos elásticos durante os passos de simulações do ECMC, especificamente a cada 100 direções, foram construídos os gráficos da Figuras 4.10(a), (c) e (e). Os gráficos não mostram todos os  $2,1 \times 10^9$  passos totais para estas simulações para apontar com mais clareza a distinta evolução das quantidades medidas para as rede iniciais hexagonal e quadrada. Enquanto que, para a configuração inicial hexagonal, que preenche com mais eficiência o espaço disponível, existem mais vacâncias e regiões livres distribuídas pela estrutura, tal que as esferas poderão se mover mais facilmente durante o ECMC, na configuração inicial quadrada, as esferas ocupam quase toda a caixa, exceto por algumas vacâncias. Visto isso, os valores medidos para a rede hexagonal diminuem rapidamente, já que as interações entre as esferas se reduz. Já para a rede quadrada, existe um tempo de relaxação maior, para que as esferas possam se reconfigurar e acomodarem-se melhor no espaço disponível (ao menos para essa

execução particular destas simulações).

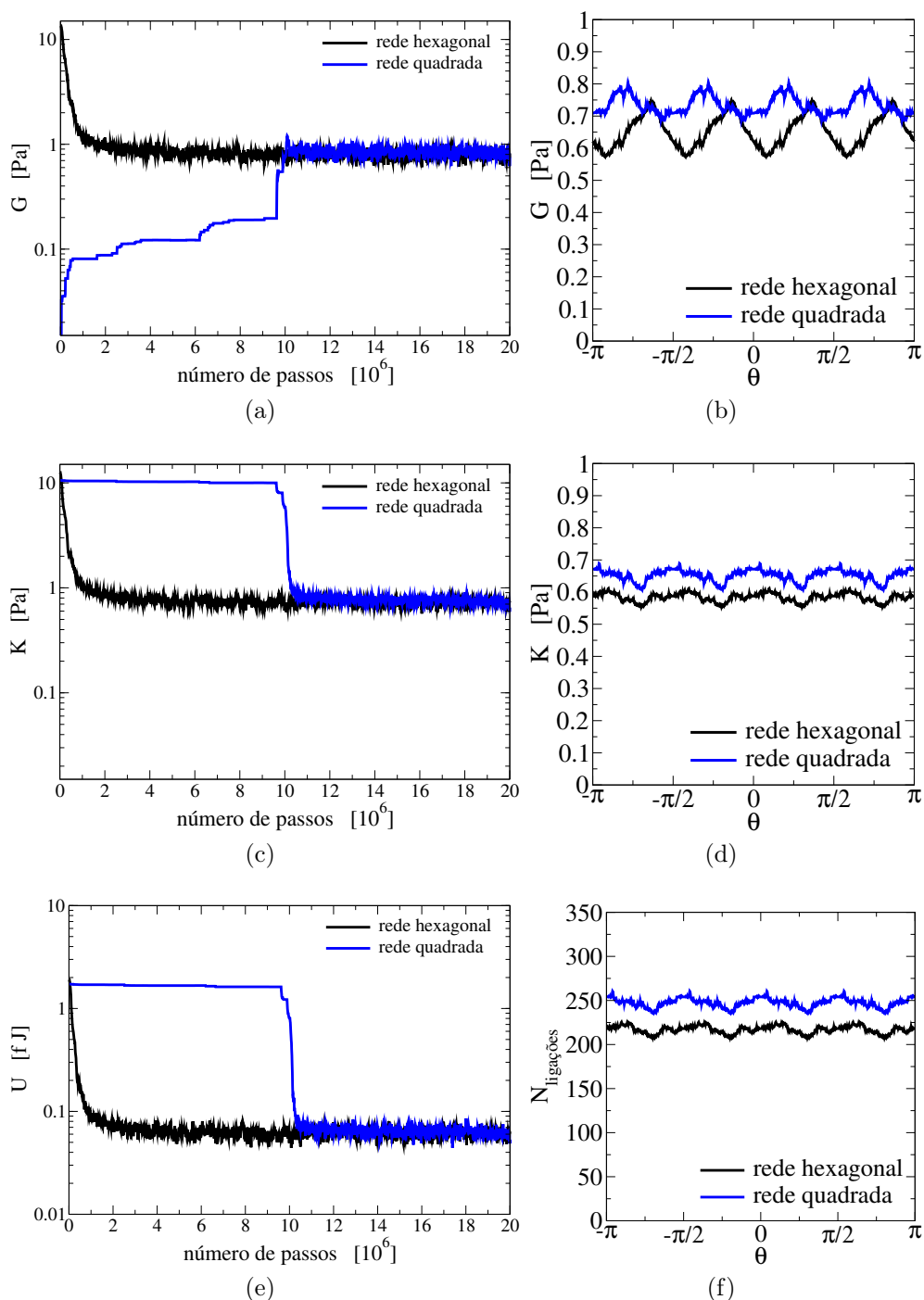


Figura 4.10: (a), (c) e (e) Medidas de módulo de cisalhamento  $G$  (Eq.3.17), módulo volumétrico  $K$  (Eq.3.14) e energia total do sistema  $U$  (Eq.2.18), respectivamente, realizadas durante as simulações de ECMC para os sistemas iniciais hexagonal e quadrado (Figuras 4.9(a) e 4.9(d)). (b), (d) Medidas de  $G$  e  $K$  em função da orientação das configurações finais, após ECMC (Figuras 4.9(b) e 4.9(e)). (f) Número de interações efetivas entre as esferas em função da orientação das configurações finais, após ECMC (Figuras 4.9(b) e 4.9(e)).

A medida de módulo de cisalhamento começa nula para a configuração quadrada e da ordem das dezenas de Pascal para a configuração hexagonal. Já o módulo volumétrico

tem valores próximos, com a rede hexagonal sendo um pouco mais resistente. Eventualmente, ambas simulações atingem estágios finais similares, com os valores terminando abaixo da unidade. Assim, a medida que a ordem cristalina se perde, ocorre uma redução significativa da rigidez dos sistemas.

No que diz respeito a configuração final, o que se vê nos gráficos nas Figuras 4.10(b), (d) e (f) é que a simulação para a rede inicial quadrada acabou com um número maior de interações efetivadas entre as esferas, ao menos para essa execução em particular das simulações. Isso significa que a energia e demais quantidades são maiores para esse sistema. Ao realizarmos as medições em relação a orientação dos sistemas, notam-se flutuações no número de ligações, definidas pelo alcance do potencial WCA modificado (Eq.2.18), em que, neste caso monodisperso, a maior distância possível que computa uma interação é  $r_c = B(50, 49) \times d \approx 1,02 \times 6,10\mu\text{m} \approx 6,22\mu\text{m}$ . Isso se manifesta diretamente nas medições do módulo volumétrico  $K(\theta)$  e no módulo de cisalhamento  $G(\theta)$ , ainda que neste último hajam certos intervalos de ângulos em que os valores medidos para ambas configurações finais coincidam. A anisotropia presente na rede quadrada original é substancialmente removida no sistema final. A desordem introduzida homogeniza as características mecânicas dos sistemas em todas as direções.

Essas colocações mostram que, independentemente das configurações iniciais para uma mesma fração de área, as simulações de ECMC vão convergir para um mesmo estado final, aquém de flutuações nas posições relativas das partículas. Além disso, ao menos para sistemas com o potencial aqui tratados, as medidas elásticas serão pequenas para configurações mais desordenadas, em comparação com os sistemas ordenados. Entretanto, isso nem sempre será verdade, uma vez que para materiais reais desordenados, como vidros, as medidas podem ser da ordem de  $\sim 10\text{GPa}$ , a depender do tipo de interação envolvida, enquanto que metais cristalinos podem chegar a ordem de  $\sim 100\text{GPa}$ .

## 4.2.2 Diferentes frações de área

Variações da fração de área impactam na possível organização estrutural do sistema e, portanto, em sua resposta mecânica. Para efeito de comparação, as medidas de energia, módulos elásticos e pressão foram feitas para uma rede hexagonal monodispersa, que foi gradualmente diluída, partindo da fração de área  $\phi \approx 0,87$ , contendo  $N = 1216$  esferas, até a fração  $\phi = 0$ , reduzindo o sistema de 10 esferas, aleatoriamente, a cada medida. A seguir, os sistemas referentes aos pontos entre  $0,10 \lesssim \phi \lesssim 0,80$ , em intervalos de  $0,10$ , foram submetidos a simulação de ECMC, como descrito na Subseção 2.3.1, em que  $N_M = 10^4$  e  $N_D = 21 \times 10^4$ , com  $2,1 \times 10^9$  passos totais de comprimento  $p = 0,10\mu\text{m}$ . Também foram realizadas simulações para os pontos de fração de área iguais a:  $\phi \approx 0,705$ ,  $0,710$ ,  $0,715$  e  $0,720$ .

Os resultados destas medidas, apresentados nos gráficos da Figura 4.11, mostram que os valores para os sistemas após o ECMC são significativamente reduzidos, em relação aos valores para as condições iniciais de redes regulares diluídas. Assim como nas medidas da seção anterior, o potencial WCA modificado restringe as interações repulsivas

a um curto alcance, tal que, quando introduzimos as simulações de ECMC em sistemas de frações de área reduzidas, as esferas terão muito espaço livre disponível para se reorganizarem, de tal maneira que as conexões originais serão desfeitas. Do grande número de configurações possíveis para os sistemas de baixa fração de área, a minoria seria um estado empacotado compacto. Entretanto, a medida que aumentamos a fração de área, a tendência é que os resultados dos sistemas desordenados sejam mais e mais próximos dos sistemas ordenados. Isso porque a ocupação eficiente do espaço maximizará o número de interações possíveis entre as esferas. Quanto mais densos, mais resistentes às deformações estes sistemas serão.

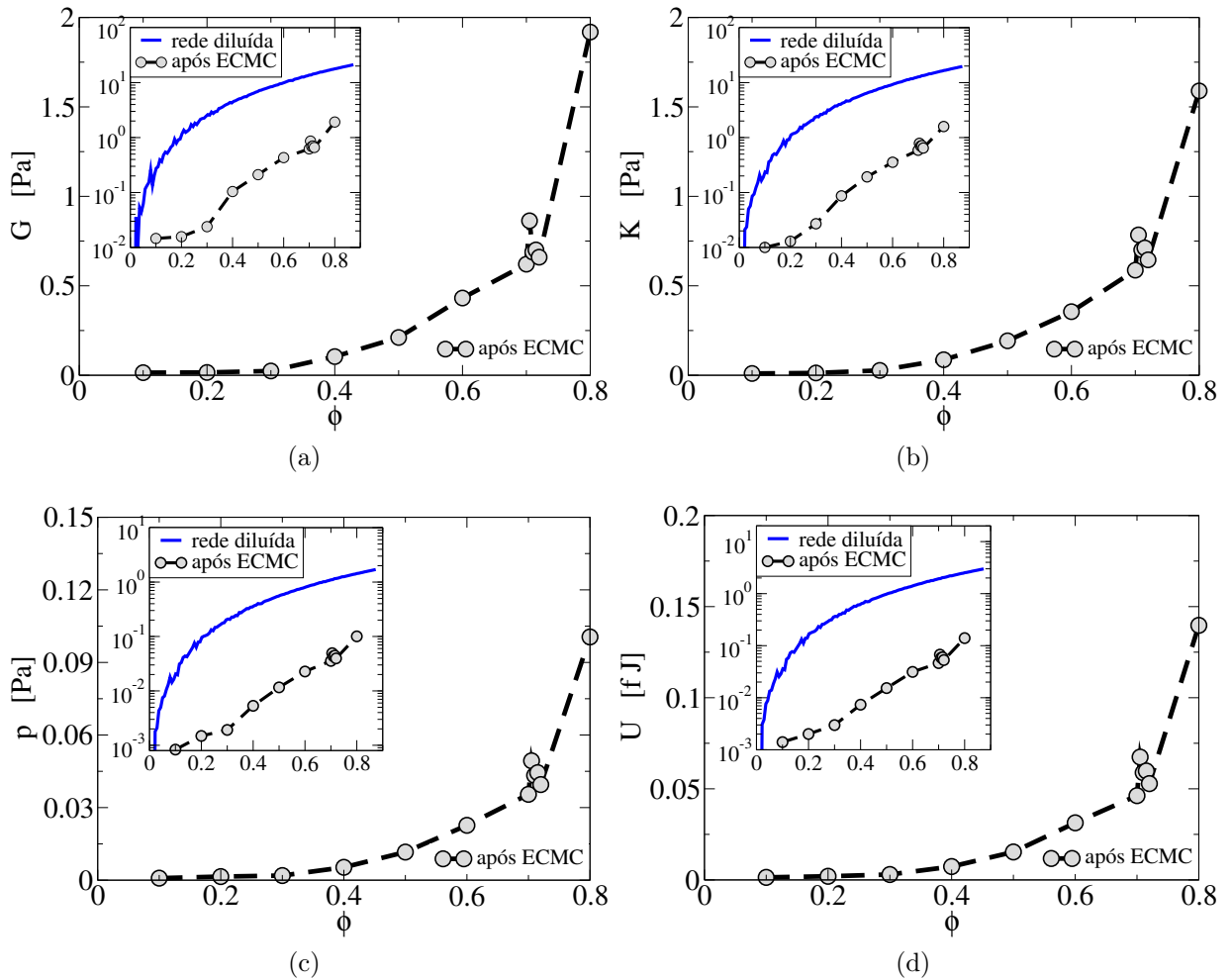


Figura 4.11: Gráficos das medidas de (a) módulo de cisalhamento  $G$  (Eq.3.17), (b) módulo volumétrico  $K$  (Eq.3.14), (c) pressão configuracional  $p$  (Eq.3.9) e (d) energia  $U$  (Eq.2.18), em função da fração de área  $\phi$ , para configurações finais após ECMC de sistemas monodispersos com condições de contorno periódicas, de dimensões  $L_x = L_y = 201,25\mu\text{m}$  e  $L_z = 2R$ , com esferas de raio  $R = 3,05\mu\text{m}$ . As frações de área dos sistemas que foram submetidos ao ECMC variam entre  $0,10 \lesssim \phi \lesssim 0,80$ , contendo também os pontos 0,705, 0,710, 0,715 e 0,720. Os gráficos inseridos comparam os valores com os medidos para redes hexagonais diluídas, em escala mono-log. As linhas tracejadas são apenas guias visuais.

Na Figura 4.12 estão dispostos os gráficos das medidas realizadas por passos de simulação de ECMC, a cada 100 direções aleatórias, para os sistemas com frações de área

entre  $0,4 \lesssim \phi \lesssim 0,8$ . As configurações finais destes sistemas estão na Figura 4.13, assim como as respectivas representações do fator de estrutura  $S(\mathbf{q})$  (Eq.2.22).

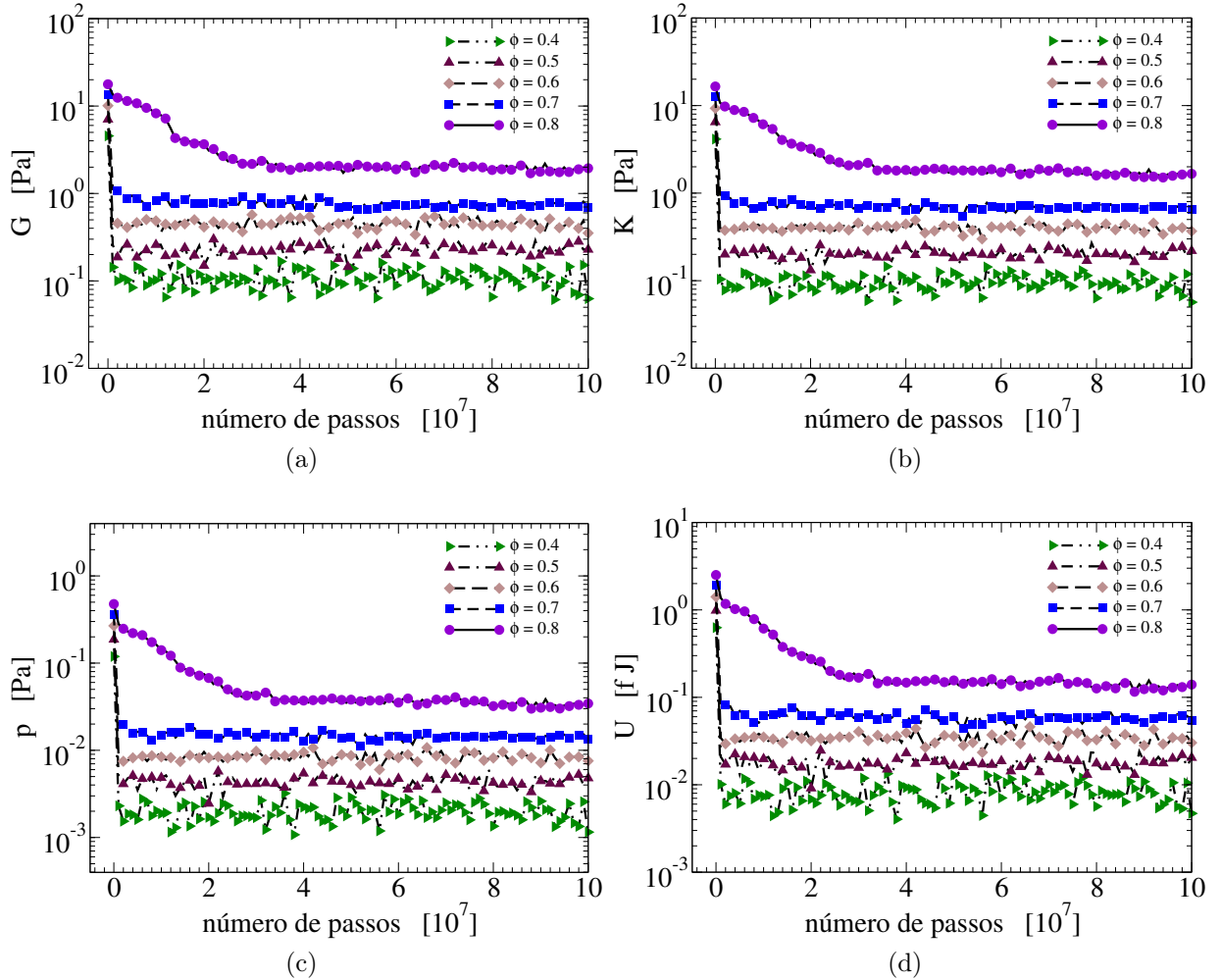


Figura 4.12: Gráficos das medidas de (a) módulo de cisalhamento  $G$  (Eq.3.17), (b) módulo volumétrico  $K$  (Eq.3.14), (c) pressão configuracional  $p$  (Eq.3.9) e (d) energia  $U$  (Eq.2.18), em função de passos de simulação ECMC, para sistemas monodispersos de diferentes frações de área  $\phi$ , com condições de contorno periódicas, de dimensões  $L_x = L_y = 201,25\mu\text{m}$  e  $L_z = 2R$ , com esferas de raio  $R = 3,05\mu\text{m}$ .

A medida que a fração de área  $\phi$  aumenta, o sistema passa de fase de um estado diluído (gasoso ou líquido) para um estado mais denso (sólido amorfo ou cristalino). Para valores baixos de  $\phi$ , as partículas estão suficientemente distantes, tal que as interações são fracas e o sistema exiba um comportamento fluido. Nesse regime, as propriedades mecânicas são relativamente baixas e o sistema é altamente compressível.

Ao aumentar mais a fração  $\phi$  o sistema entra em um regime onde as partículas começam a interagir mais intensamente, formando uma estrutura mais compacta, porém, ainda desordenada. Para  $\phi \approx 0,70$ , o sistema atinge um estado onde as partículas estão mais próximas para experimentar mais interações repulsivas, porém sem uma ordem cristalina global significativa, como se vê pela presença ainda não dominante de um sinal de simetria hexagonal na Figura 4.13(i). Já, para  $\phi \approx 0,80$ , o sistema está mais próximo

do empacotamento máximo, onde as partículas estão tão próximas que qualquer tentativa de compressão ou cisalhamento encontram mais resistência. Nesse regime, o sistema apresenta um certo ordenamento hexagonal cristalino, sendo caracterizado por uma maior rigidez e compressibilidade em comparação com os demais. Ainda assim, somente aumentando ainda mais a fração de área é que poderemos obter as máximas resistências possíveis para esses tipos de sistemas, formando uma verdadeira rede de interações repulsivas.

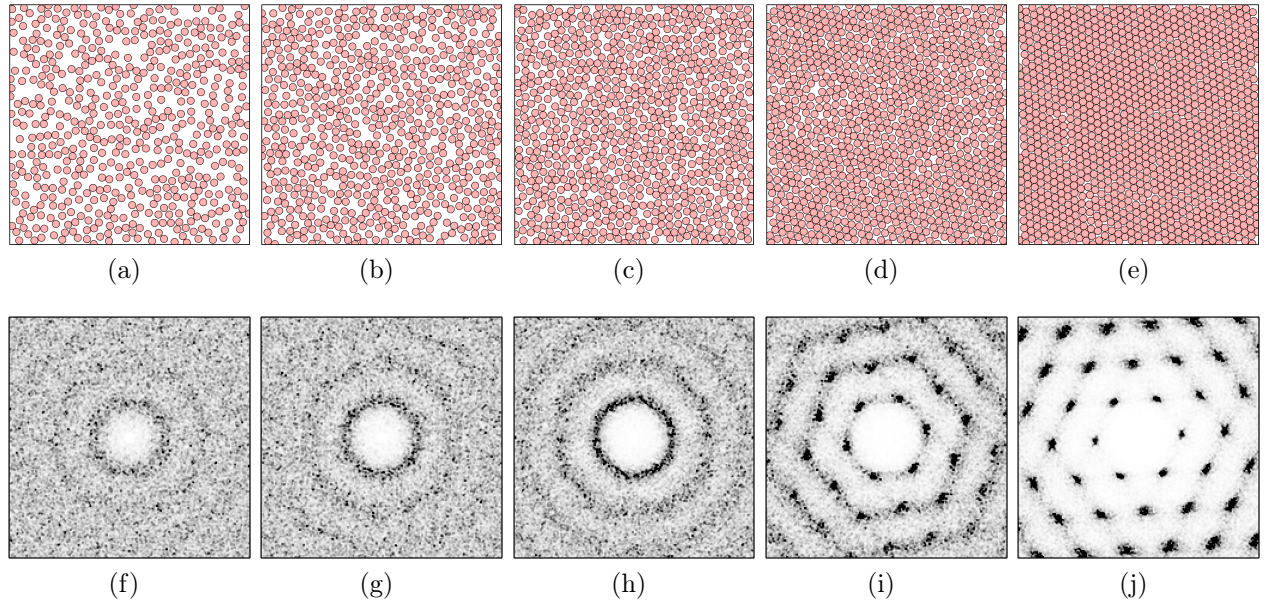


Figura 4.13: Configurações finais, após simulações de EMMC, para sistemas monodispersos com condições de contorno periódicas, de dimensões  $L_x = L_y = 201,25\mu\text{m}$  e  $L_z = 2R$ , com esferas de raio  $R = 3,05\mu\text{m}$ , com frações de área: (a)  $\phi \approx 0,40$ , (b)  $\phi \approx 0,50$ , (c)  $\phi \approx 0,60$ , (d)  $\phi \approx 0,70$  e (e)  $\phi \approx 0,80$ . (f)-(j) Respective padrões de difração, obtidos pela Eq.(2.22).

Interessantemente, para o potencial WCA modificado com parâmetros  $\lambda_r = 50$  e  $\lambda_a = 49$ , os valores numéricos de módulo de cisalhamento  $G$  dos sistemas apresentados foram maiores que os de módulo volumétrico  $K$ , exceto para certas orientações de sistemas, como apontado tanto para os casos compactos periódicos, nas Figuras 4.1, 4.3, 4.5 e 4.7, quanto para os casos diluídos, Figuras 4.10 e 4.11. Para muitos materiais reais o que acontece, normalmente, é o oposto. Eles são mais resistentes as deformações volumétricas do que as cisalhantes.

Apesar de não ser o foco desta dissertação, é interessante notar que as grandezas apresentadas na Figura 4.11, na região de valores de fração de área entre  $0,7 \lesssim \phi \lesssim 0,720$ , apresentam um pico de variação das quantidades medidas. Acontece que, neste intervalo de frações de área, resultados simulacionais de [2] destacam uma região de transição de fase para sistemas monodispersos bidimensionais. Neste caso, existem transições de fases líquida-hexática-sólida, em que as fase são caracterizadas pelos ordenamentos posicional e orientacional, através de medidas de correlação espacial  $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , que descreve a distribuição das distâncias entre as partículas, e de correlação orientacional  $g_6(\mathbf{r})$ , que descreve a distribuição das orientações das ligações entre as partículas. A fase líquida é descrita

como tendo curto alcance posicional e orientacional, a fase sólida possui considerável alcance posicional e longo alcance orientacional, e a fase hexática é um estágio intermediário, tendo curto alcance posicional e quase longo alcance orientacional. Segundo [2], no intervalo de frações de área de  $0,7 \lesssim \phi \lesssim 0,716$  ocorre a transição líquido-hexática, com coexistência de fases. A transição é de primeira ordem, com descontinuidades nas primeiras derivadas da energia livre. Já a transição hexática-sólida é de segunda ordem, ocorrendo continuamente para  $\phi \approx 0,720$ , onde as descontinuidades aparecem nas segundas derivadas da energia livre. Apesar disso, uma análise minuciosa seria necessária para conectar essas variações das medidas aqui apresentadas com os efeitos de diferentes tipos de fases. Isso pois, para valores de fração de área tão próximos, as configurações finais das simulações de EMMC são similares, aquém de flutuações nas posições relativas entre as esferas. Isso é relevante pois para o potencial WCA modificado com  $\lambda_r = 50$  e  $\lambda_a = 49$ , pequenas alterações nas posições das partículas em sistemas mais densos podem significar alterações significativas na energia e, portanto, também nos módulos elásticos e pressão.

# Capítulo V

## Resultados: misturas binárias

Neste capítulo, são apresentados os resultados das medidas de módulos elásticos de cisalhamento  $G$  e volumétrico  $K$ , assim como também a pressão  $p$  e a energia total  $U$ , de configurações de sistemas binários de esferas rígidas quasi-bidimensionais com potencial WCA contínuo de  $\lambda_r = 50$  e  $\lambda_a = 49$  (Eqs.2.18 e 2.19). Os parâmetros de energia que definem as intensidades das interações entre as esferas foram definidos como  $\epsilon^{ll} = \epsilon^{ls} = \epsilon^{ss} = 1 \text{ pN}\mu\text{m} = 10^{-18} \text{ J} = 10^{-3} \text{ fJ}$ . São consideradas apenas contribuições de deformações afins, i.e., o tensor de módulos elásticos é a aproximação de Born-Huang, sem pré-estresses,  $C_{\alpha\beta\gamma\delta} = C_{\alpha\beta\gamma\delta}^A = C_{\alpha\beta\gamma\delta}^B$  (Eq.3.5).

As configurações iniciais dos sistemas passaram por longas simulações de ECMC, como descrito na Subseção 2.3.1, com  $10^{10}$  passos totais de tamanho  $p = 0,10\mu\text{m}$ , em que foram efetuados  $N_M = 10^4$  passos individuais para cada uma das  $N_D = 10^6$  direções aleatórias. As medidas de energia, módulos elásticos e pressão, em relação aos passos de ECMC, foram obtidas a cada 100 direções de simulação, ou seja, a cada  $10^6$  passos individuais, totalizando  $10^4$  pontos. As simulações foram executadas com intuito de se estabilizarem sistemas em alguma das fases possíveis, apontadas pelo diagrama de fases da Figura 1.1 [5].

Em particular, todos esses sistemas analisados tem esferas de raios  $R_l = 3,05\mu\text{m}$  e  $R_s = 1,395\mu\text{m}$ , com razão  $\gamma = R_l/R_s \approx 2,19$ , dimensões  $L_x = L_y = 201,25\mu\text{m}$  e  $L_z = 2R_l = 6,10\mu\text{m}$ , e fração de área total  $\phi_t \approx 0,85$  (exceto o último, em que  $\phi_t \approx 0,81$ ). Para analisar os sistemas em diferentes fases possíveis, usamos  $q = \gamma^{-1} \approx 0,457$ , pois no diagrama de fases na Figura 1.1 este valor intercepta as principais fases de interesse neste estudo das quais os sistemas binários podem se auto-organizar, sendo essas fases aqui definidas em termos da razão entre as frações de área maior e total  $\tau = \phi_l/\phi_t$ , isto é:

1.  $\tau = 0,95$  ( $x_s = 0,20$ ),  $\gamma = 2,19$  ( $q = 0,457$ ),  $\phi_t = 0,85$ : região que pode conter fase cristalina hexagonal dominada por esferas grandes ( $\text{Hex}_L$ );
2.  $\tau = 0,87$  ( $x_s = 0,40$ ),  $\gamma = 2,19$  ( $q = 0,457$ ),  $\phi_t = 0,85$ : região que pode conter fase quasicristalina de ordem 12 ( $\text{QC12}$ );
3.  $\tau = 0,79$  ( $x_s = 0,55$ ),  $\gamma = 2,19$  ( $q = 0,457$ ),  $\phi_t = 0,85$ : região que pode conter fase cristalina quadrada ( $\text{S1}$ );

4.  $\tau = 0,69$  ( $x_s = 0,68$ ),  $\gamma = 2,19$  ( $q = 0,457$ ),  $\phi_t = 0,85$ : região que pode conter fase quasicristalina de ordem 8 (QC8);
5.  $\tau = 0,36$  ( $x_s = 0,89$ ),  $\gamma = 2,19$  ( $q = 0,457$ ),  $\phi_t = 0,81$ : região que pode conter fase cristalina hexagonal dominada por esferas pequenas (Hex<sub>S</sub>).

A escolha de uma fração de área alta,  $\phi_t > 0,80$ , garante que não estamos na fase líquida, além disso, que passamos do ponto de transição de fase líquido-sólido para sistemas de esferas quasi-bidimensionais, que ocorre perto de  $\phi_t > 0,70$  (no caso monodisperso, as transições são líquido-hexática-sólida [2], mas, há evidências de que a fase intermediária hexática não se concretiza no caso de misturas binárias [3]).

O tempo de execução das simulações de ECMC podem ser conferidos na Tabela V.1. Foram realizadas três simulações distintas para cada uma das cinco fases de interesse. Os resultados que serão tratados a seguir se referem a uma das simulações para cada fase, aquela que apresentou melhor concordância com a fase almejada, através da análise dos fatores de estrutura para misturas binárias. Ainda assim, todas as execuções do ECMC atingiram sistemas finais com comportamentos semelhantes para suas respectivas fases almejadas.

Simulações	Hex <sub>L</sub>	QC12	S1	QC8	Hex <sub>S</sub>
	$\tau \approx 0,95$	$\tau \approx 0,87$	$\tau \approx 0,79$	$\tau \approx 0,69$	$\tau \approx 0,36$
1	97 min	449 min	742 min	1330 min	2046 min
2	99 min	592 min	541 min	1330 min	1495 min
3	96 min	503 min	436 min	738 min	1150 min

Tabela V.1: Tabela de tempos das três execuções das simulações realizadas para as diferentes configurações.

## 5.1 Sistemas com diferentes frações de partículas

### 5.1.1 Fase Hex<sub>L</sub>: $\tau \approx 0,95$

A condição inicial do sistema  $\tau \approx 0,95$  (possível fase Hex<sub>L</sub>) foi confeccionada partindo de uma rede hexagonal de partículas grandes, substituindo algumas delas por partículas pequenas, aleatoriamente, numa equivalência em termos de fração de área: a cada uma grande removida, quatro pequenas eram incluídas em seu lugar. Assim como também foram deixadas vacâncias, tal que o número de partículas finais fossem  $N_l = 1120$  e  $N_s = 280$ , totalizando  $N = 1400$ , para que o sistema tivesse  $\phi_t \approx 0,85$  e  $\tau \approx 0,95$ .

Após as simulações de ECMC, o sistema se reconfigurou na forma final apresentada na Figura 5.1(a). Nessa situação o que se vê é o confinamento das partículas menores pelas partículas maiores, em sua maior parte, exatamente como se o grupo de quatro partículas menores, que substituíram as maiores no processo de confecção da configuração inicial, se deslocasse como a partícula maior faria, durante os passos de ECMC. Entretanto,

algumas partículas menores tiveram espaço suficiente para escapar do confinamento das partículas maiores vizinhas, formando certos alinhamentos com outras partículas menores subjacentes. A Figura 5.1(b), do padrão de difração total  $S_{nn}(\mathbf{q})$ , retrata um sistema em fase cristalina hexagonal, de simetria de ordem 6. Os padrões de difração  $S_{ll}(\mathbf{q})$  e  $S_{ls}(\mathbf{q})$ , das Figuras 5.1(c) e 5.1(d), mostram a predominância da influência das partículas maiores, enquanto a Figura 5.1(e), do padrão  $S_{ss}(\mathbf{q})$ , tem um sinal fraco e difuso, uma vez que as partículas menores estão, em sua maioria, aglomeradas em pequenos grupos afastados uns dos outros.

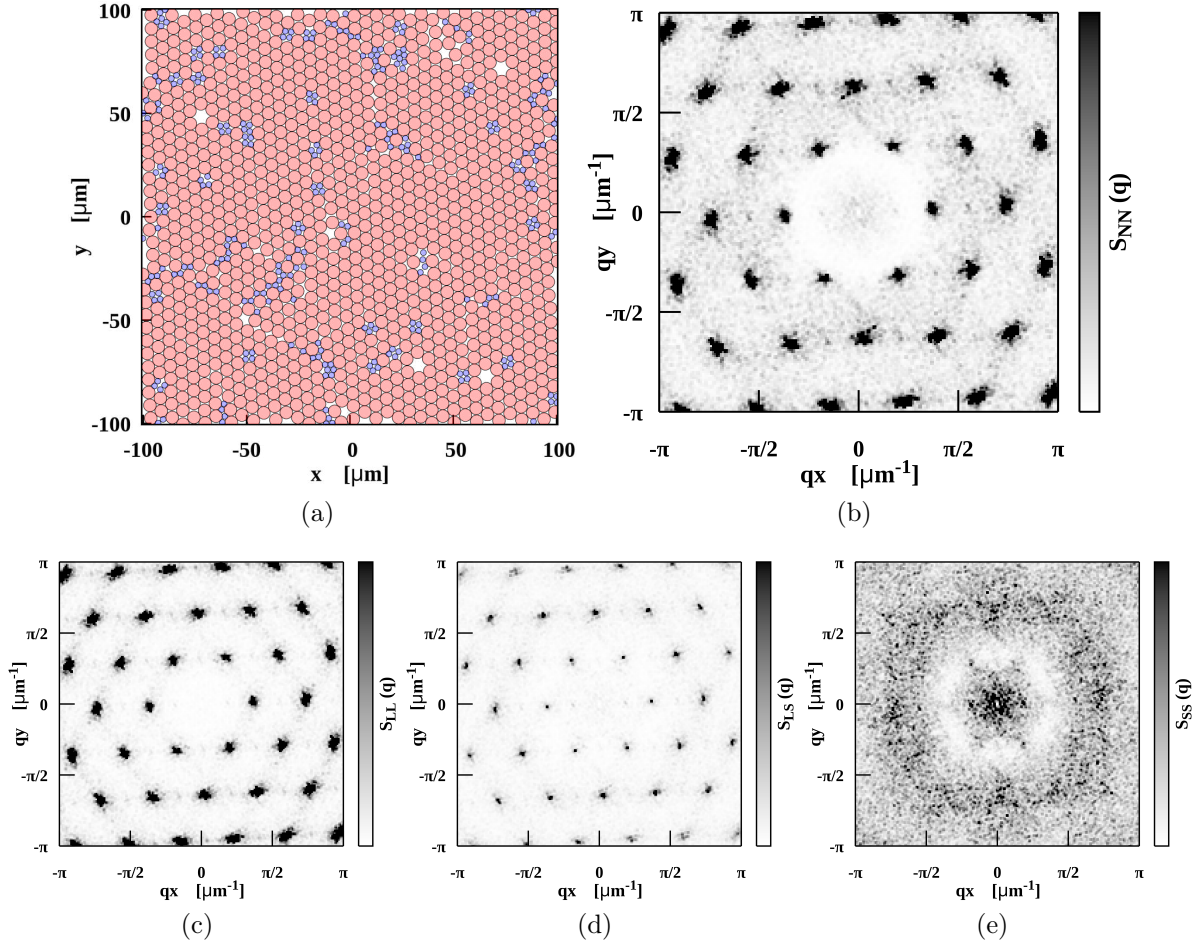


Figura 5.1: (a) Configuração final, após ECMC, de sistema bidisperso quasi-bidimensional, com condições de contorno periódicas, de parâmetros:  $\tau \approx 0,95$ ,  $\gamma \approx 2,19$ ,  $\phi_t \approx 0,85$ ,  $\phi_l \approx 0,81$ ,  $\phi_s \approx 0,04$ . Dimensões:  $L_x = L_y = 201,25\mu\text{m}$  e  $L_z = 2R_l = 6,10\mu\text{m}$ . Raios das esferas:  $R_l = 3,05\mu\text{m}$ ,  $R_s = 1,395\mu\text{m}$ . Número de esferas:  $N_l = 1120$ ,  $N_s = 280$ ,  $N = 1400$ . Esta configuração está na região de sistemas hexagonais dominada por esferas grandes ( $\text{Hex}_L$ ) do diagrama de fases na Figura 1.1, para  $x_s \approx 0,20$  e  $q = \gamma^{-1} \approx 0,457$ . (b) Fator de estrutura  $S_{nn}(\mathbf{q})$  do sistema completo (Eq.2.27). (c) Fator de estrutura por espécie maior  $S_{ll}^e(\mathbf{q})$  (Eq.2.25). (d) Fator de estrutura parcial  $S_{ls}(\mathbf{q})$  (Eq.2.24). (e) Fator de estrutura por espécie menor  $S_{ss}^e(\mathbf{q})$  (Eq.2.25).

As medidas de energia, módulos elásticos e pressão, realizadas para as configurações obtidas durante a simulação de ECMC, estão dispostas na Figura 5.2. Elas mostram a rápida diminuição dos valores em relação à configuração inicial. Isso porque, da condição inicial hexagonal, onde todas as esferas grandes praticamente se tocam, os passos de

ECMC fazem com que as esferas comecem a se afastar, em alguns casos para além do raio de corte do potencial, reduzindo a intensidade das interações. Eventualmente, o sistema se estabiliza, e, assim como no início, a contribuição principal para as medidas são referentes a influência das esferas grandes, entre si.

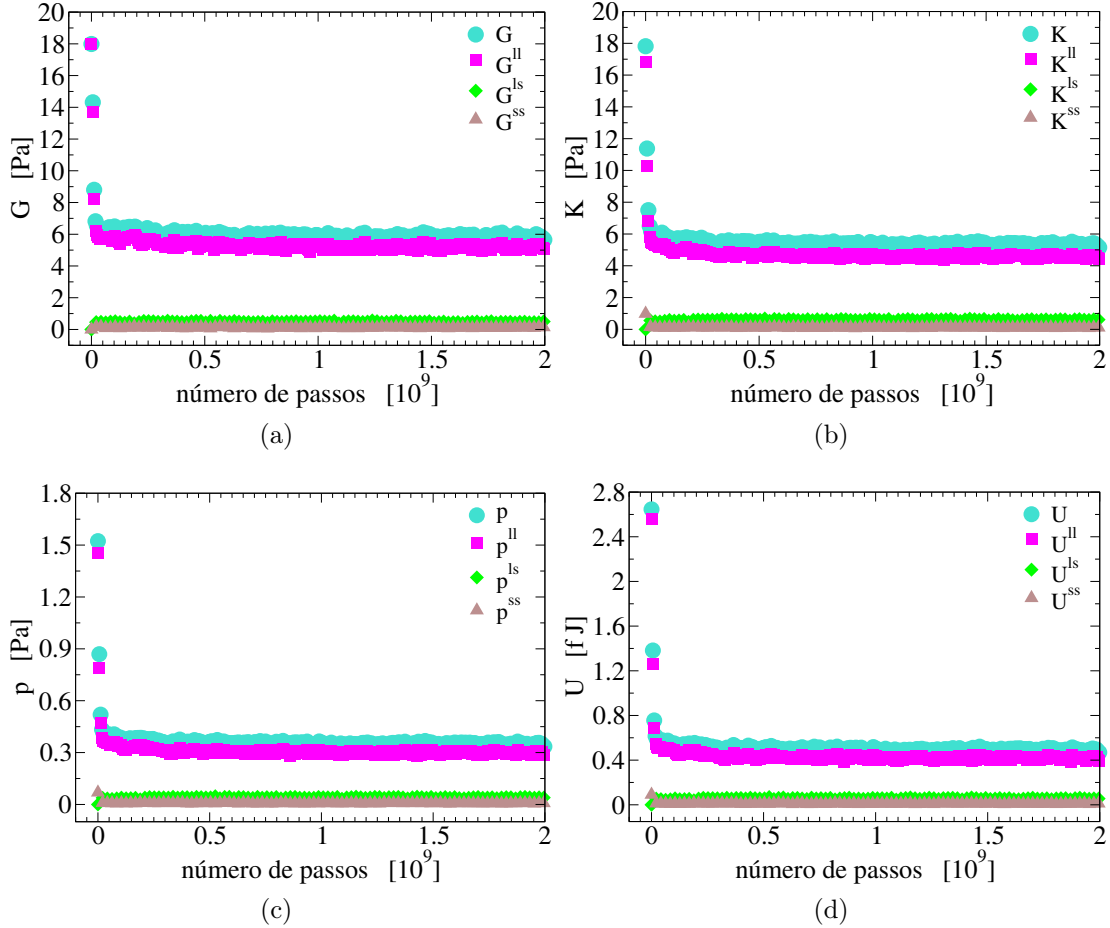


Figura 5.2: Evolução, em número de passos de ECMC, das medidas de (a) módulo de cisalhamento  $G = G^{ll} + G^{ls} + G^{ss}$  (Eq.3.17), (b) módulo volumétrico  $K = K^{ll} + K^{ls} + K^{ss}$  (Eq.3.14), (c) pressão configuracional  $p = p^{ll} + p^{ls} + p^{ss}$  (Eq.3.9) e (d) energia  $U = U^{ll} + U^{ls} + U^{ss}$  (Eq.2.18), para o sistema apresentado na Figura 5.1.

Os resultados das medidas pela orientação da configuração final, Figura 5.3, mostram um certo grau de anisotropia da estrutura, em relação ao módulo de cisalhamento total  $G = G^{ll} + G^{ls} + G^{ss}$ , assim como  $G^{ll}$ , principalmente, Figura 5.3(a), diferentemente do caso da rede hexagonal monodispersa com compactação máxima (Figura 4.1). Enquanto isso, as demais medidas tem comportamento essencialmente constante em relação ao ângulo.

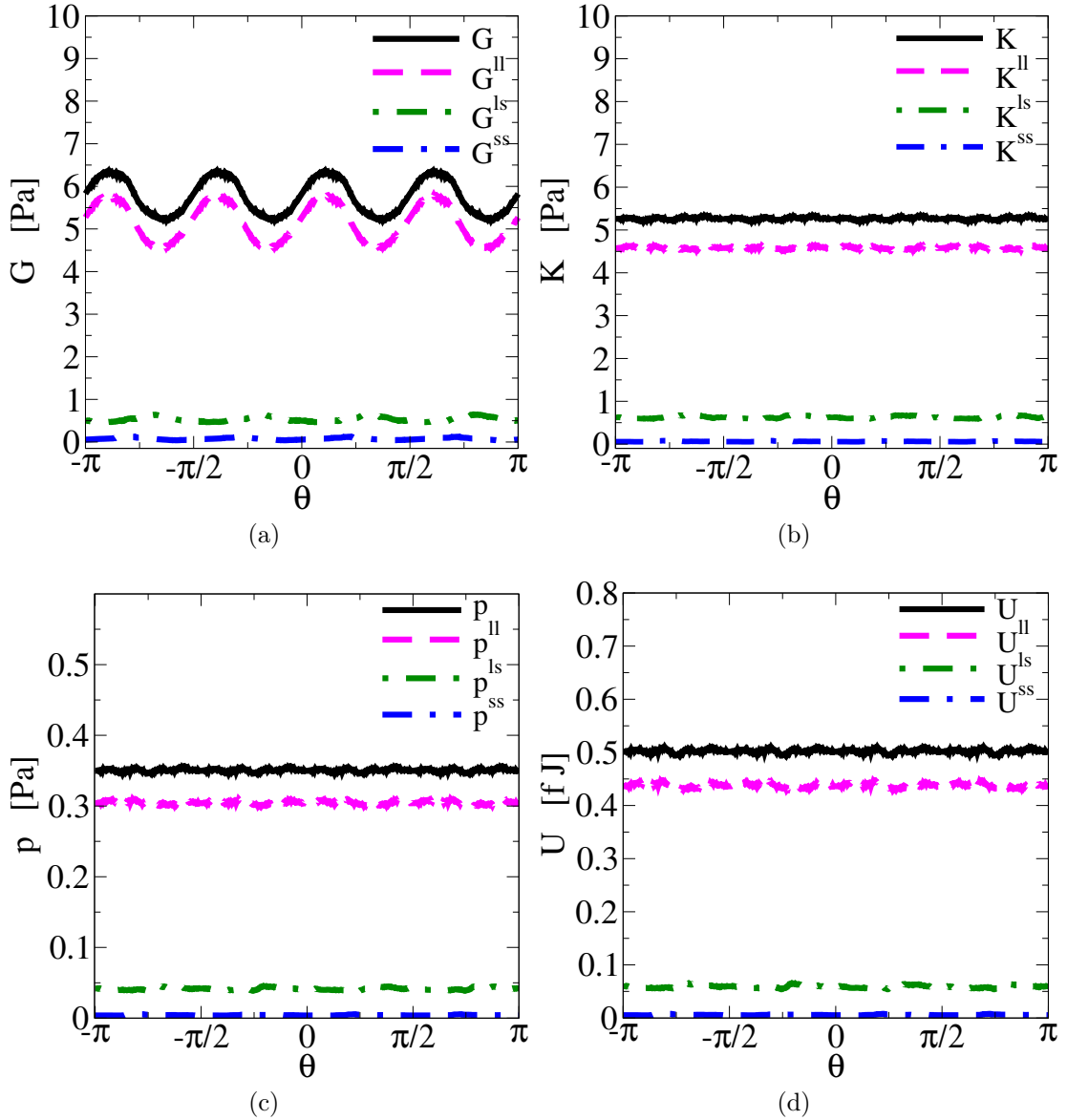


Figura 5.3: Medidas em função da orientação do sistema final, após ECMC, apresentado na Figura 5.1, do (a) módulo de cisalhamento  $G = G^{ll} + G^{ls} + G^{ss}$  (Eq.3.17), (b) módulo volumétrico  $K = K^{ll} + K^{ls} + K^{ss}$  (Eq.3.14), (c) pressão configuracional  $p = p^{ll} + p^{ls} + p^{ss}$  (Eq.3.9) e (d) energia  $U = U^{ll} + U^{ls} + U^{ss}$  (Eq.2.18).

### 5.1.2 Fase QC12: $\tau \approx 0,87$

A condição inicial do sistema  $\tau \approx 0,87$  (possível fase QC12), assim como as condições iniciais do restante dos sistemas (apresentados nas subseções subsequentes), foi confeccionada a partir de uma rede quadrada de esferas grandes, na orientação de  $45^\circ$  em relação aos eixos do plano, em que uma esfera pequena é adicionada no espaço livre entre quatro esferas grandes, que formam quadrados, exatamente como apontam as linhas desenhadas entre esferas na Figura 4.3(a). Além disso, foram removidas esferas grandes, ou substituídas por pequenas, caso necessário, para atingir o valor de fração de área total  $\phi_t \approx 0,85$ , mantendo o respectivo valor de  $\tau \approx 0,87$ . A mudança da estrutura inicial de rede hexagonal, usada na subseção anterior, para rede quadrada, se deve ao fato de que

se torna mais conveniente obter sistemas com as combinações necessárias dos valores de  $\gamma$ ,  $\phi_t$  e  $\tau$  que desejamos analisar a seguir.

A configuração final, após ECMC, não apresentou indícios da presença da fase QC12, como esperado dos resultados da Referência [5], para nenhuma das três execuções das simulações realizadas. Como indicam os fatores de estrutura para a configuração final, dispostos da Figura 5.4, o sistema parece apresentar um comportamento amorfo, onde só observamos anéis difusos concêntricos ao centro da figura de difração.

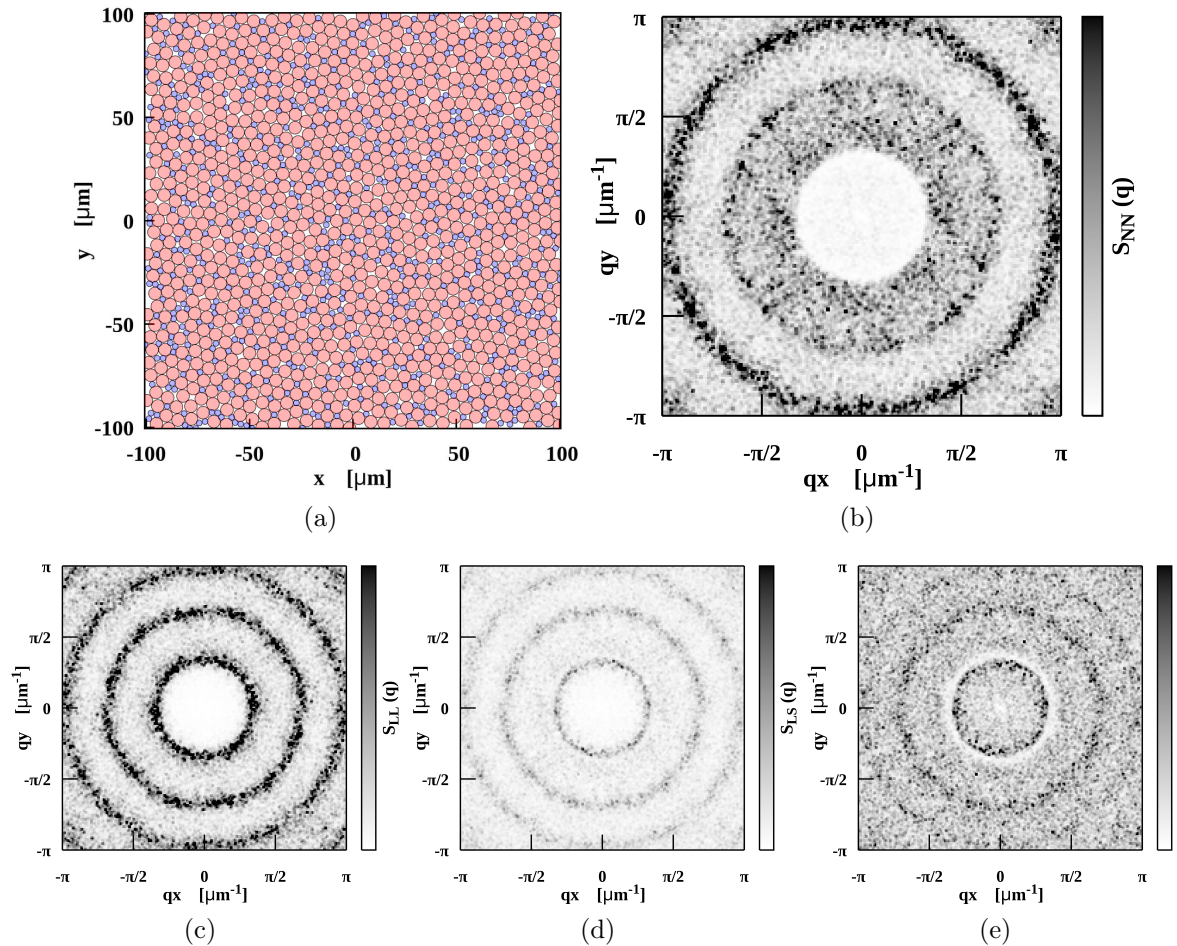


Figura 5.4: (a) Configuração final, após ECMC, de sistema bidisperso quasi-bidimensional, com condições de contorno periódicas, de parâmetros:  $\tau \approx 0,87$ ,  $\gamma \approx 2,19$ ,  $\phi_t \approx 0,85$ ,  $\phi_l \approx 0,75$ ,  $\phi_s \approx 0,10$ . Dimensões:  $L_x = L_y = 201,25\mu\text{m}$  e  $L_z = 2R_l = 6,10\mu\text{m}$ . Raios das esferas:  $R_l = 3,05\mu\text{m}$ ,  $R_s = 1,395\mu\text{m}$ . Número de esferas:  $N_l = 1034$ ,  $N_s = 689$ ,  $N = 1723$ . Esta configuração está na região de sistemas que podem apresentar fase quasicristalina de ordem 12 (QC12) do diagrama de fases na Figura 1.1, para  $x_s \approx 0,40$  e  $q = \gamma^{-1} \approx 0,457$ . (b) Fator de estrutura  $S_{nn}(\mathbf{q})$  do sistema completo (Eq.2.27). (c) Fator de estrutura por espécie maior  $S_{ll}^e(\mathbf{q})$  (Eq.2.25). (d) Fator de estrutura parcial  $S_{ls}(\mathbf{q})$  (Eq.2.24). (e) Fator de estrutura por espécie menor  $S_{ss}^e(\mathbf{q})$  (Eq.2.25).

Os resultados para as medidas efetuadas durante os passos de simulação de ECMC para este sistema, Figura 5.5, mostram que a predominância de interações entre esferas grandes diminui, mas as contribuições entre esferas grandes e pequenas passam de nulas a substanciais, diferentemente do caso anterior.

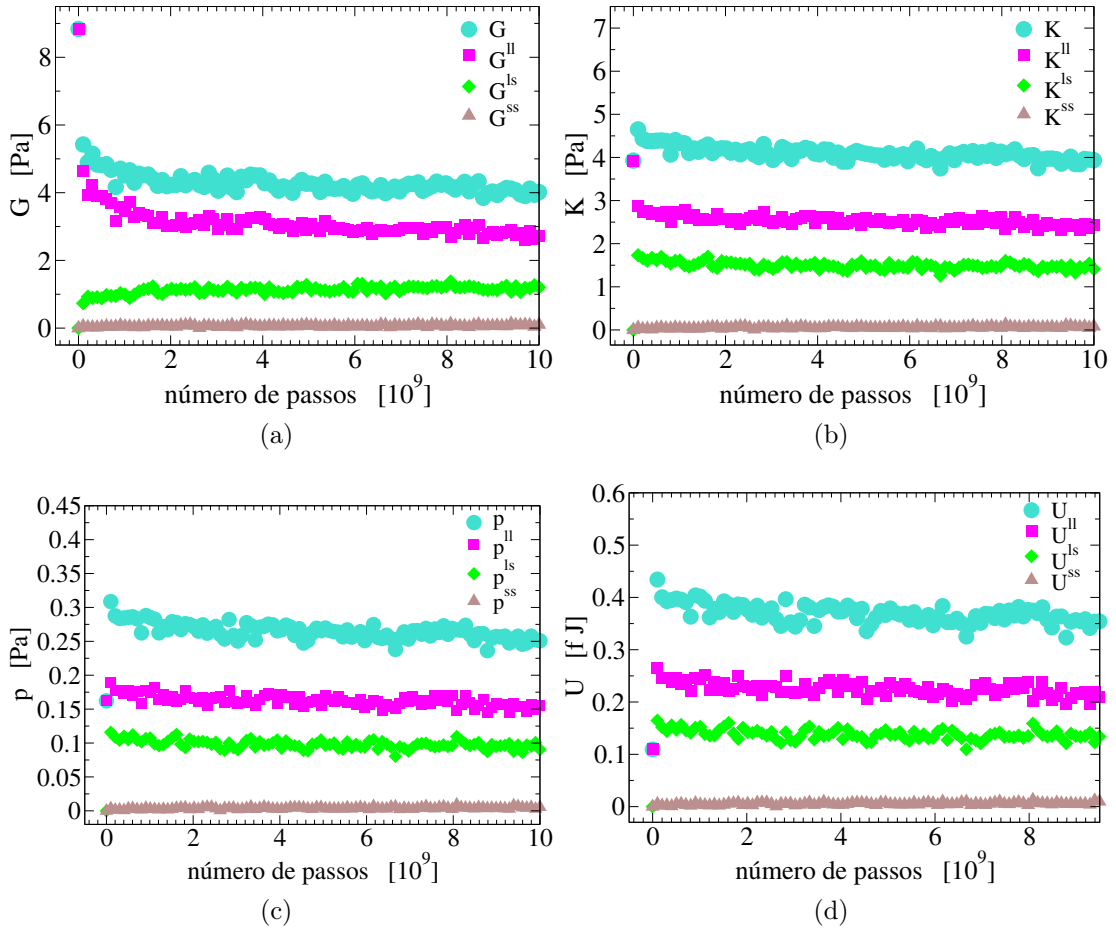


Figura 5.5: Evolução, em número de passos de ECMC, das medidas de (a) módulo de cisalhamento  $G = G^{ll} + G^{ls} + G^{ss}$  (Eq.3.17), (b) módulo volumétrico  $K = K^{ll} + K^{ls} + K^{ss}$  (Eq.3.14), (c) pressão configuracional  $p = p^{ll} + p^{ls} + p^{ss}$  (Eq.3.9) e (d) energia  $U = U^{ll} + U^{ls} + U^{ss}$  (Eq.2.18), para o sistema apresentado na Figura 5.4.

Na Figura 5.6 vê-se o comportamento constante das medidas de módulo volumétrico, pressão e energia total do sistema final, após ECMC, para variação da orientação. Apesar de que se nota também uma pequena flutuação das componentes de interação cruzada das esferas grandes com as pequenas. Esse comportamento parece devido ao processo de giro do sistema, como descrito na Seção 3.3, em que certas interações entre as partículas podem ser perdidas para uma dada orientação.

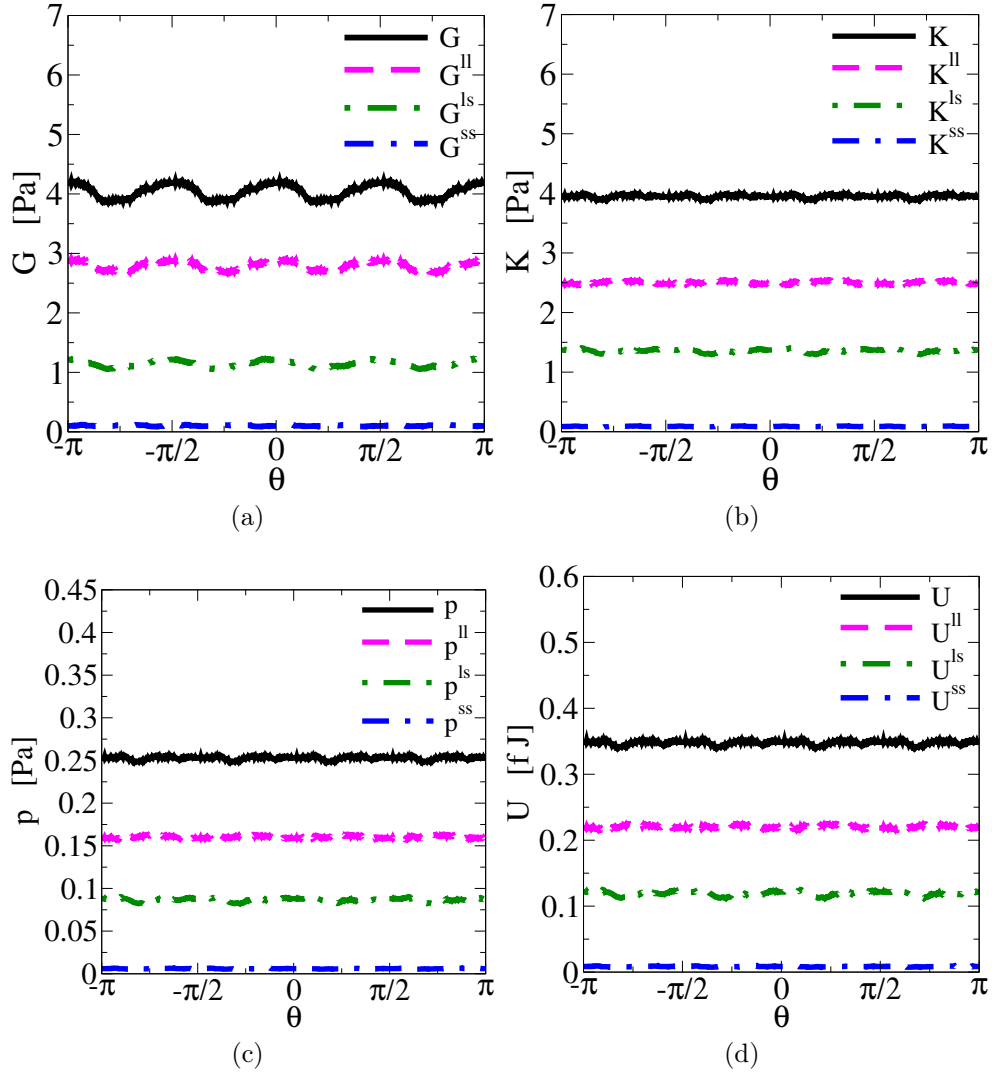


Figura 5.6: Medidas em função da orientação do sistema final, após ECMC, apresentado na Figura 5.4, do (a) módulo de cisalhamento  $G = G^{ll} + G^{ls} + G^{ss}$  (Eq.3.17), (b) módulo volumétrico  $K = K^{ll} + K^{ls} + K^{ss}$  (Eq.3.14), (c) pressão configuracional  $p = p^{ll} + p^{ls} + p^{ss}$  (Eq.3.9) e (d) energia  $U = U^{ll} + U^{ls} + U^{ss}$  (Eq.2.18).

### 5.1.3 Fase S1: $\tau \approx 0,79$

A condição inicial do sistema para  $\tau \approx 0,79$  (possível fase S1) foi obtida de uma rede cristalina quadrada, orientada de  $45^\circ$  em relação ao eixo X, com esferas pequenas ocupando o espaço vazio entre quatro esferas grandes. A configuração final obtida, após a simulação de ECMC, está na Figura 5.7(a). Os padrões de difração apontam a presença de simetria de ordem 4, ainda que não perfeitamente global, como se pode ver pelos picos de intensidade nas Figuras 5.7(b), (c), (d) e (e).

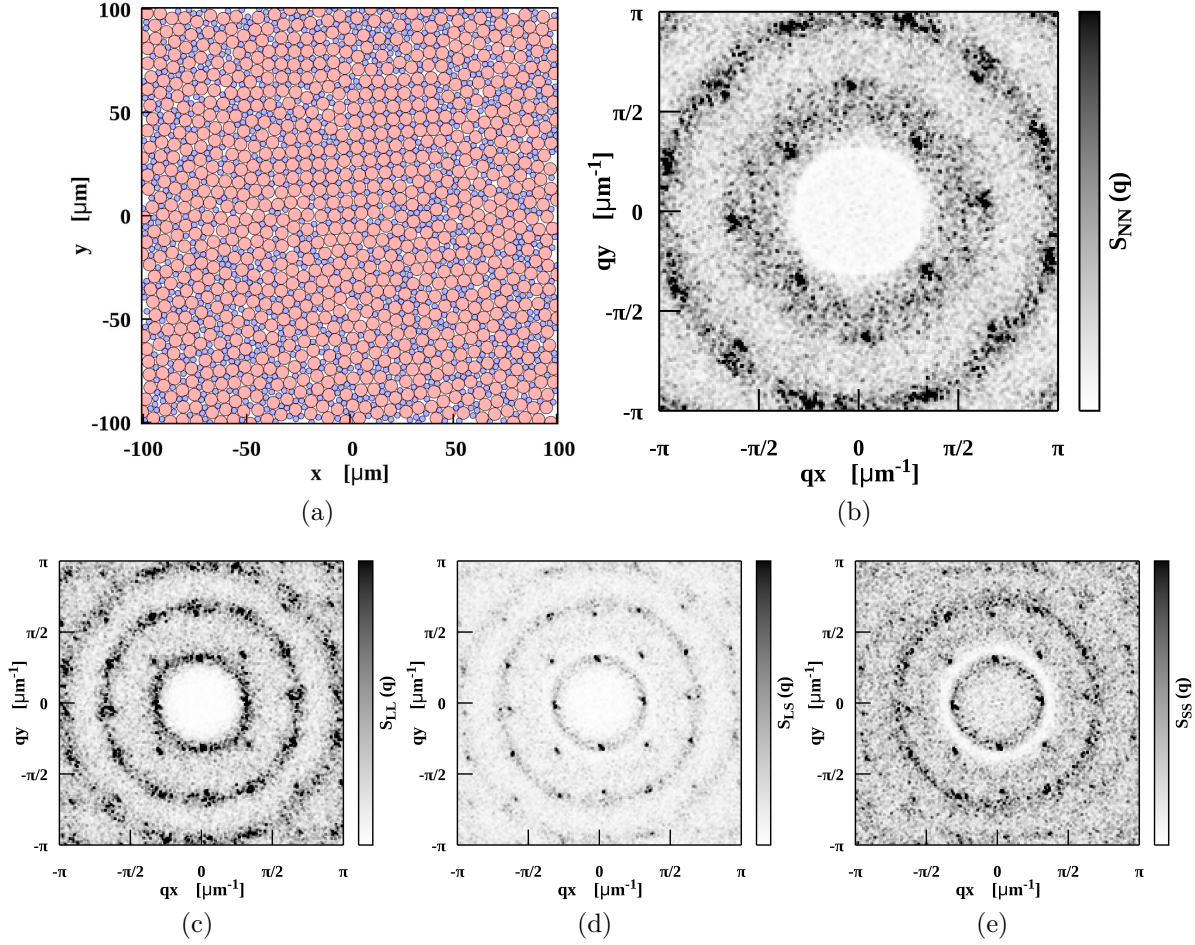


Figura 5.7: (a) Configuração final, após ECMC, de sistema bidisperso quasi-bidimensional, com condições de contorno periódicas, de parâmetros:  $\tau \approx 0,79$ ,  $\gamma \approx 2,19$ ,  $\phi_t \approx 0,85$ ,  $\phi_l \approx 0,68$ ,  $\phi_s \approx 0,17$ . Dimensões:  $L_x = L_y = 201,25\mu\text{m}$  e  $L_z = 2R_l = 6,10\mu\text{m}$ . Raios das esferas:  $R_l = 3,05\mu\text{m}$ ,  $R_s = 1,395\mu\text{m}$ . Número de esferas:  $N_l = 938$ ,  $N_s = 1146$ ,  $N = 2084$ . Esta configuração está na região de sistemas que podem apresentar fase cristalina quadrada, do diagrama de fases na Figura 1.1, para  $x_s \approx 0,55$  e  $q = \gamma^{-1} \approx 0,457$ . (b) Fator de estrutura  $S_{nn}(\mathbf{q})$  do sistema completo (Eq.2.27). (c) Fator de estrutura por espécie maior  $S_{ll}^e(\mathbf{q})$  (Eq.2.25). (d) Fator de estrutura parcial  $S_{ls}(\mathbf{q})$  (Eq.2.24). (e) Fator de estrutura por espécie menor  $S_{ss}^e(\mathbf{q})$  (Eq.2.25).

A Figura 5.8 mostra a evolução da medidas realizadas pelos passos de simulação de ECMC. Desta vez, como o número de esferas grandes e pequenas é parecido,  $N_l = 938$  e  $N_s = 1146$ , as contribuições mais importantes para as medições passam de serem majoritariamente relacionadas as interações entre as esferas grandes, para serem compartilhadas entre as interações das esferas grandes e pequenas, e das grandes com as grandes.

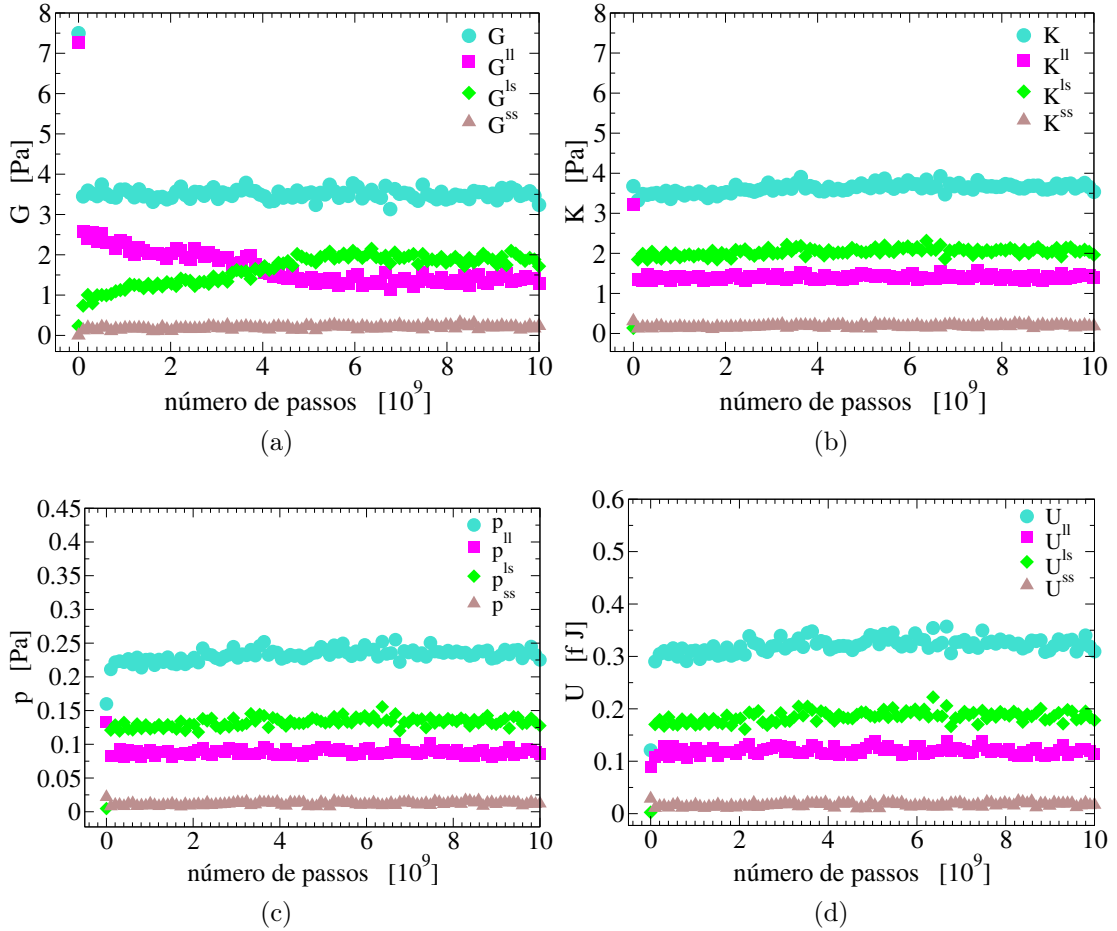


Figura 5.8: Evolução, em número de passos de ECMC, das medidas de (a) módulo de cisalhamento  $G = G^{ll} + G^{ls} + G^{ss}$  (Eq.3.17), (b) módulo volumétrico  $K = K^{ll} + K^{ls} + K^{ss}$  (Eq.3.14), (c) pressão configuracional  $p = p^{ll} + p^{ls} + p^{ss}$  (Eq.3.9) e (d) energia  $U = U^{ll} + U^{ls} + U^{ss}$  (Eq.2.18), para o sistema apresentado na Figura 5.7.

Novamente, as medidas do módulo volumétrico, pressão e energia, em função da rotação do sistema final, após ECMC, foram basicamente constantes em relação ao ângulo de orientação, como se vê na Figura 5.9. Porém, desta vez, a medida do módulo de cisalhamento  $G = G^{ll} + G^{ls} + G^{ss}$  foi também próxima de um comportamento constante, ainda que, as contribuições por partículas,  $G^{ll}$  e  $G^{ls}$ , tenham oscilado, basicamente fora de fase, um em relação ao outro. Isso acontece porque, para certas orientações, planos de esferas grandes alinhadas estarão mais ou menos paralelos, permitindo um deslocamento com menos resistência. Ao mesmo tempo, as esferas pequenas estarão diagonalmente dispostas, em relação aos quadrados de esferas grandes em que estão inclusas, favorecendo o aumento da resistência ao cisalhamento. Como o sistema final não é completamente dominado pela fase cristalina quadrada, esses efeitos não são os únicos presentes, e o valores dos módulos de cisalhamento por partículas  $G^{ll}$  e  $G^{ls}$  não se anulam.

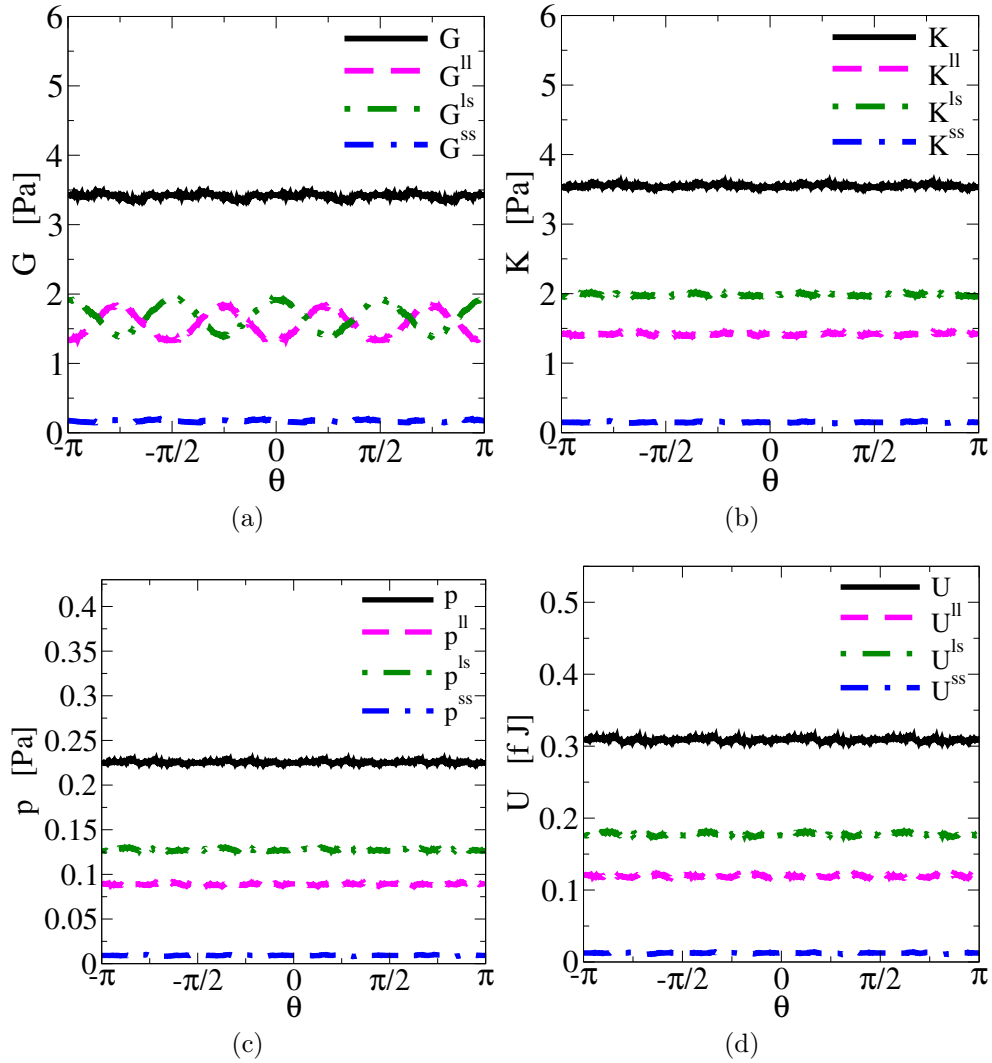


Figura 5.9: Medidas em função da orientação do sistema final, após ECMC, apresentado na Figura 5.7, do (a) módulo de cisalhamento  $G = G^{ll} + G^{ls} + G^{ss}$  (Eq.3.17), (b) módulo volumétrico  $K = K^{ll} + K^{ls} + K^{ss}$  (Eq.3.14), (c) pressão configuracional  $p = p^{ll} + p^{ls} + p^{ss}$  (Eq.3.9) e (d) energia  $U = U^{ll} + U^{ls} + U^{ss}$  (Eq.2.18).

#### 5.1.4 Fase QC8: $\tau \approx 0,69$

O sistema de  $\tau \approx 0,69$  (possível fase QC8) também foi obtida por meio de uma condição inicial cristalina quadrada de mistura de esferas, em que as esferas menores ocupam os interstícios entre as maiores, como descrito nos dois casos anteriores. Após a simulação de ECMC, a configuração final Figura 5.10(a) foi obtida. Os fatores de estrutura nas Figuras 5.10(b), (c), (d) e (e) mostram a presença, ainda que sutil, de quasicristalinidade de ordem 8. A Figura 5.10(d), do fator de estrutura cruzado,  $S_{ls}(\mathbf{q})$ , deixa isso mais claro.

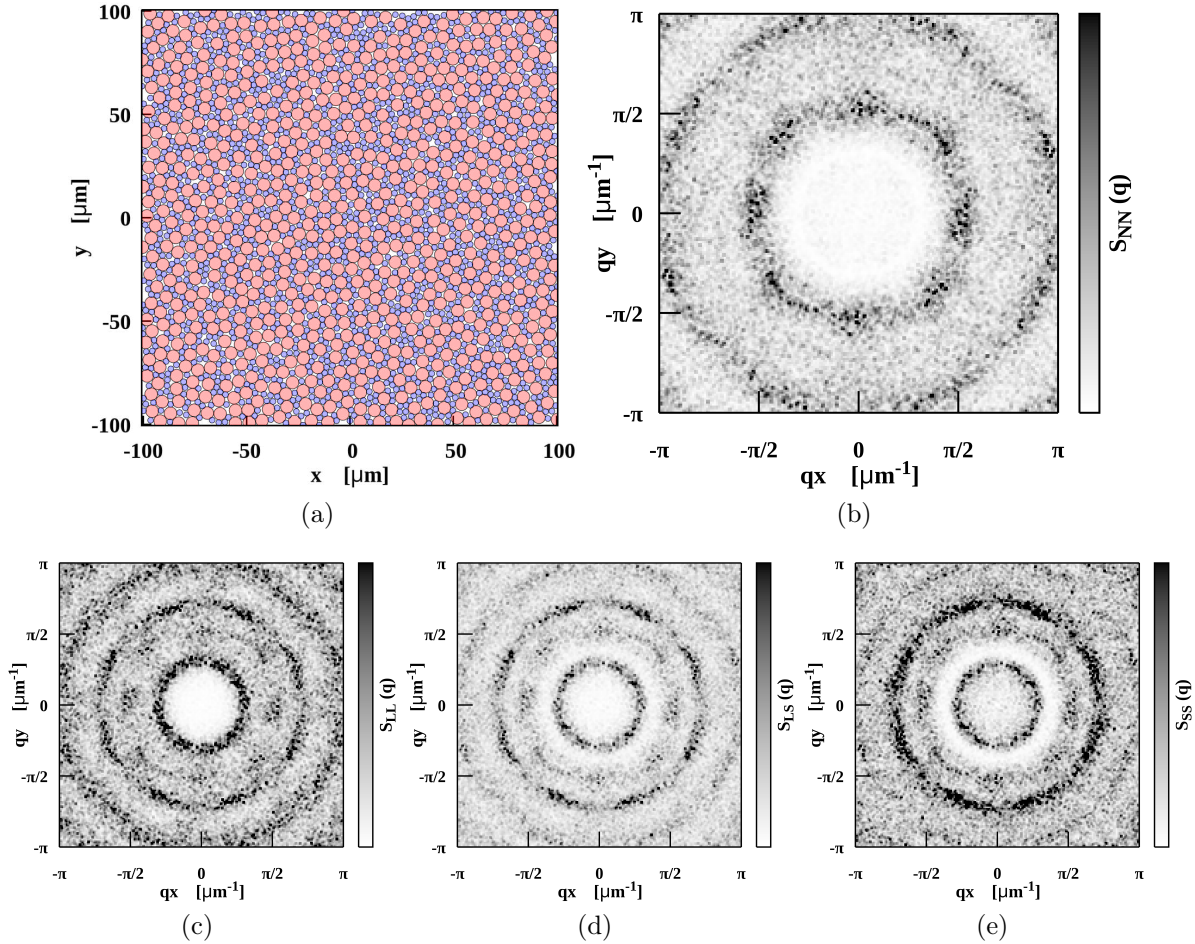


Figura 5.10: (a) Configuração final, após ECMC, de sistema bidisperso quasi-bidimensional, com condições de contorno periódicas, de parâmetros:  $\tau \approx 0,69$ ,  $\gamma \approx 2,19$ ,  $\phi_t \approx 0,85$ ,  $\phi_l \approx 0,59$ ,  $\phi_s \approx 0,26$ . Dimensões:  $L_x = L_y = 201,25\mu\text{m}$  e  $L_z = 2R_l = 6,10\mu\text{m}$ . Raios das esferas:  $R_l = 3,05\mu\text{m}$ ,  $R_s = 1,395\mu\text{m}$ . Número de esferas:  $N_l = 816$ ,  $N_s = 1733$ ,  $N = 2549$ . Esta configuração está na região de sistemas que podem apresentar fase quasicristalina de ordem 8 (QC8), do diagrama de fases na Figura 1.1, para  $x_s \approx 0,68$  e  $q = \gamma^{-1} \approx 0,457$ . (b) Fator de estrutura  $S_{nn}(\mathbf{q})$  do sistema completo (Eq.2.27). (c) Fator de estrutura por espécie maior  $S_{ll}^e(\mathbf{q})$  (Eq.2.25). (d) Fator de estrutura parcial  $S_{ls}(\mathbf{q})$  (Eq.2.24). (e) Fator de estrutura por espécie menor  $S_{ss}^e(\mathbf{q})$  (Eq.2.25).

A Figura 5.11 com as medições dos módulos elásticos, pressão e energia, por passos de ECMC mostram que, rapidamente, as contribuições para essas quantidades passam de serem por interações entre as esferas grandes, para serem predominantemente contribuições cruzadas, das interações entre as esferas grandes e pequenas. Na configuração final, Figura 5.10, nota-se que praticamente todas as esferas grandes e, alinhamentos de esferas grandes, estão intercaladas pelas pequenas, tal que viabiliza o maior número de interações entre elas.

A Figura 5.12 mostra que as medidas em relação a orientação do sistema são praticamente constantes, a não ser pelo efeito de flutuações no número de interações entre esferas.

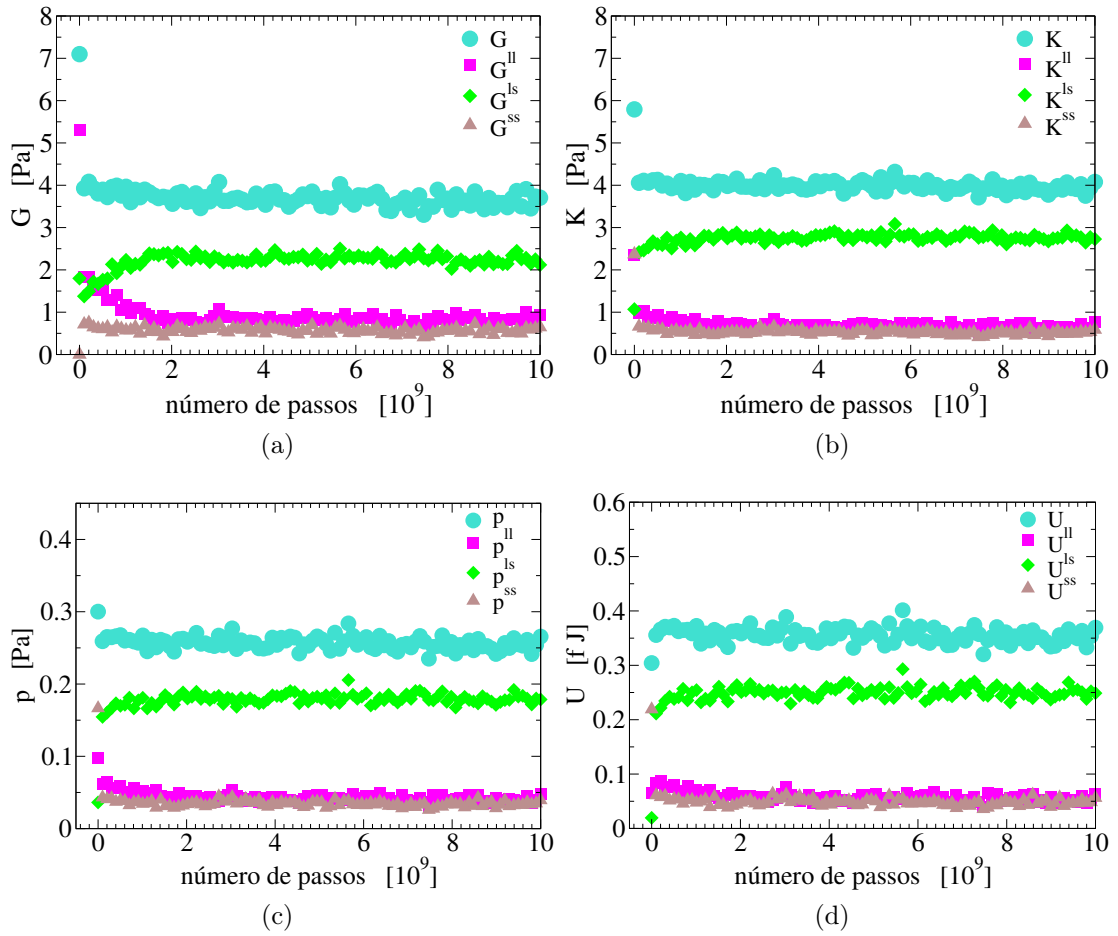


Figura 5.11: Evolução, em número de passos de ECMC, das medidas de (a) módulo de cisalhamento  $G = G^{ll} + G^{ls} + G^{ss}$  (Eq.3.17), (b) módulo volumétrico  $K = K^{ll} + K^{ls} + K^{ss}$  (Eq.3.14), (c) pressão configuracional  $p = p^{ll} + p^{ls} + p^{ss}$  (Eq.3.9) e (d) energia  $U = U^{ll} + U^{ls} + U^{ss}$  (Eq.2.18), para o sistema apresentado na Figura 5.10.

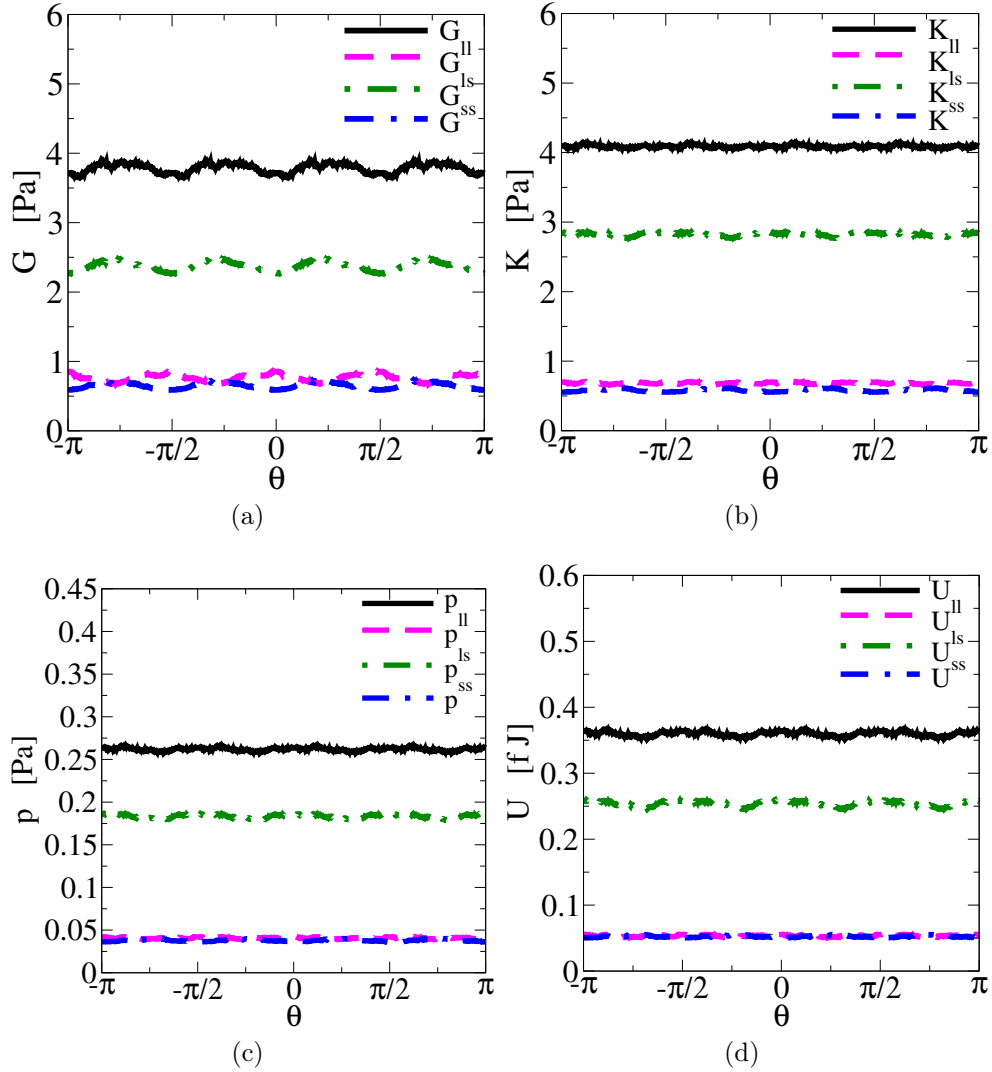


Figura 5.12: Medidas em função da orientação do sistema final, após ECMC, apresentado na Figura 5.10, do (a) módulo de cisalhamento  $G = G^{ll} + G^{ls} + G^{ss}$  (Eq.3.17), (b) módulo volumétrico  $K = K^{ll} + K^{ls} + K^{ss}$  (Eq.3.14), (c) pressão configuracional  $p = p^{ll} + p^{ls} + p^{ss}$  (Eq.3.9) e (d) energia  $U = U^{ll} + U^{ls} + U^{ss}$  (Eq.2.18).

### 5.1.5 Fase Hex<sub>S</sub>: $\tau \approx 0,36$

Para o sistema com  $\tau \approx 0,36$  (Hex<sub>S</sub>), a configuração inicial também foi obtida a partir de um sistema cristalino quadrado bidisperso, com esferas pequenas entre os quadrados formados pelas esferas grandes. Para atingir esse valor de  $\tau$ , esferas grandes foram substituídas, aleatoriamente, por esferas pequenas, sendo este o sistema com o maior número  $N_l$ . Após a simulação de ECMC, a configuração final, Figura 5.13(a), apresenta padrões de difração com um sutil sinal de simetria de ordem 6, como pode ser notado pela presença de seis regiões mais intensas nos fatores de estrutura total  $S_{nn}(\mathbf{q})$ , Figura 5.13(b), e por espécie menor  $S_{ss}^e(\mathbf{q})$ , Figura 5.13(e), principalmente.

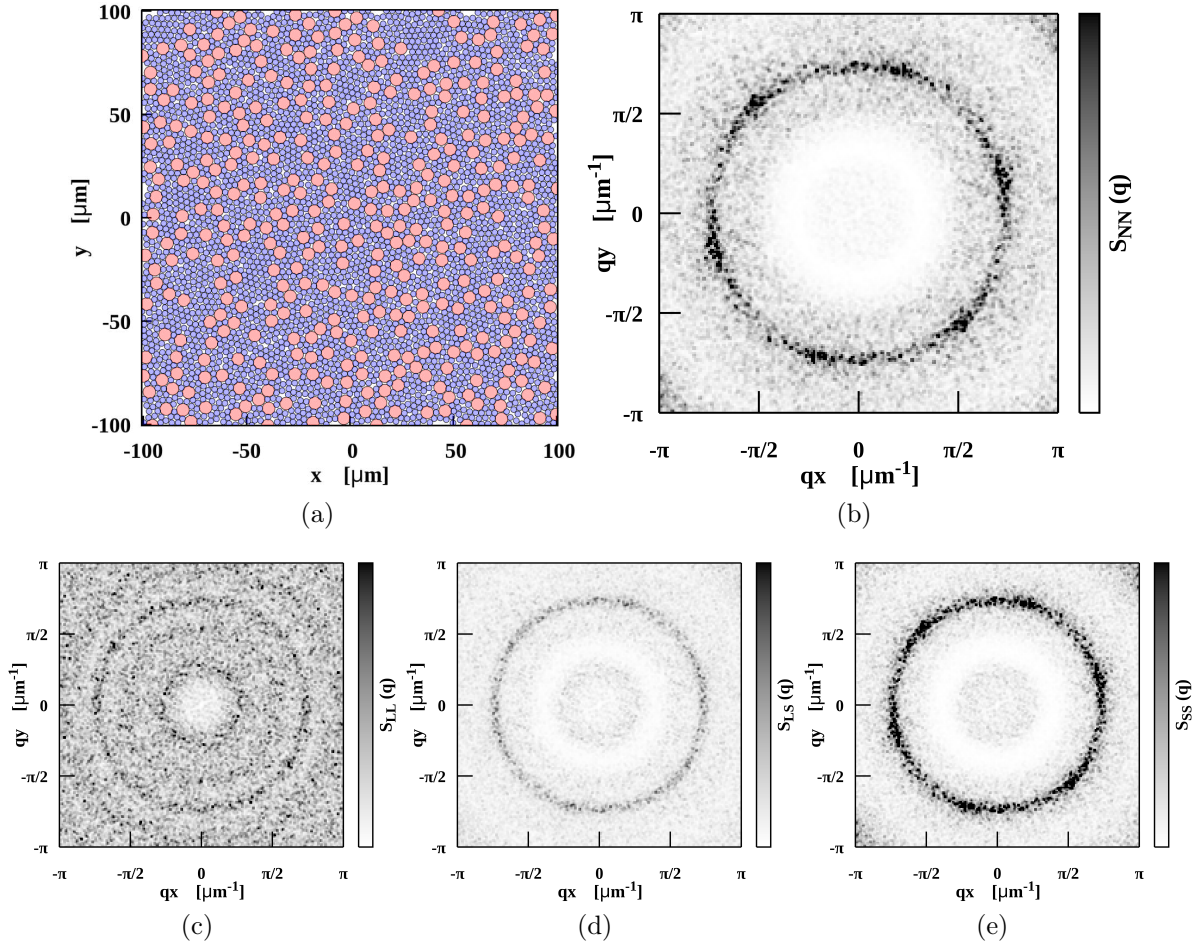


Figura 5.13: (a) Configuração final, após EMMC, de sistema bidisperso quasi-bidimensional, com condições de contorno periódicas, de parâmetros:  $\tau \approx 0,36$ ,  $\gamma \approx 2,19$ ,  $\phi_t \approx 0,81$ ,  $\phi_l \approx 0,29$ ,  $\phi_s \approx 0,51$ . Dimensões:  $L_x = L_y = 201,25\mu\text{m}$  e  $L_z = 2R_l = 6,10\mu\text{m}$ . Raios das esferas:  $R_l = 3,05\mu\text{m}$ ,  $R_s = 1,395\mu\text{m}$ . Número de esferas:  $N_l = 408$ ,  $N_s = 3410$ ,  $N = 3818$ . Esta configuração está na região de sistemas que podem apresentar fase cristalina hexagonal dominada por esferas pequenas ( $\text{Hex}_s$ ), do diagrama de fases na Figura 1.1, para  $x_s \approx 0,89$  e  $q = \gamma^{-1} \approx 0,457$ . (b) Fator de estrutura  $S_{nn}(\mathbf{q})$  do sistema completo (Eq.2.27). (c) Fator de estrutura por espécie maior  $S_{ll}^e(\mathbf{q})$  (Eq.2.25). (d) Fator de estrutura parcial  $S_{ls}(\mathbf{q})$  (Eq.2.24). (e) Fator de estrutura por espécie menor  $S_{ss}^e(\mathbf{q})$  (Eq.2.25).

Por ser o sistema com mais esferas pequenas, elas acabam envolvendo as esferas maiores, reduzindo as possíveis interações entre as grandes, enquanto maximiza a possível interação das grandes com as pequenas, já que até nove esferas pequenas podem circundar uma esfera grande. Por esse motivo, as contribuições às medidas totais de módulos elásticos, pressão e energia, são principalmente devidas as interações entre esferas pequenas e as interações cruzadas, entre as pequenas e grandes, como mostra os resultados em termos de passos de simulação, na Figura 5.14.

A Figura 5.15 mostra que as medidas em relação a orientação do sistema são mais afetadas pelas flutuações nas contribuições entre as esferas pequenas. Desta vez, todas as medidas totais mostram pequenas variações em relação orientação do sistema, sendo mais acentuadas na medida do módulo de cisalhamento.

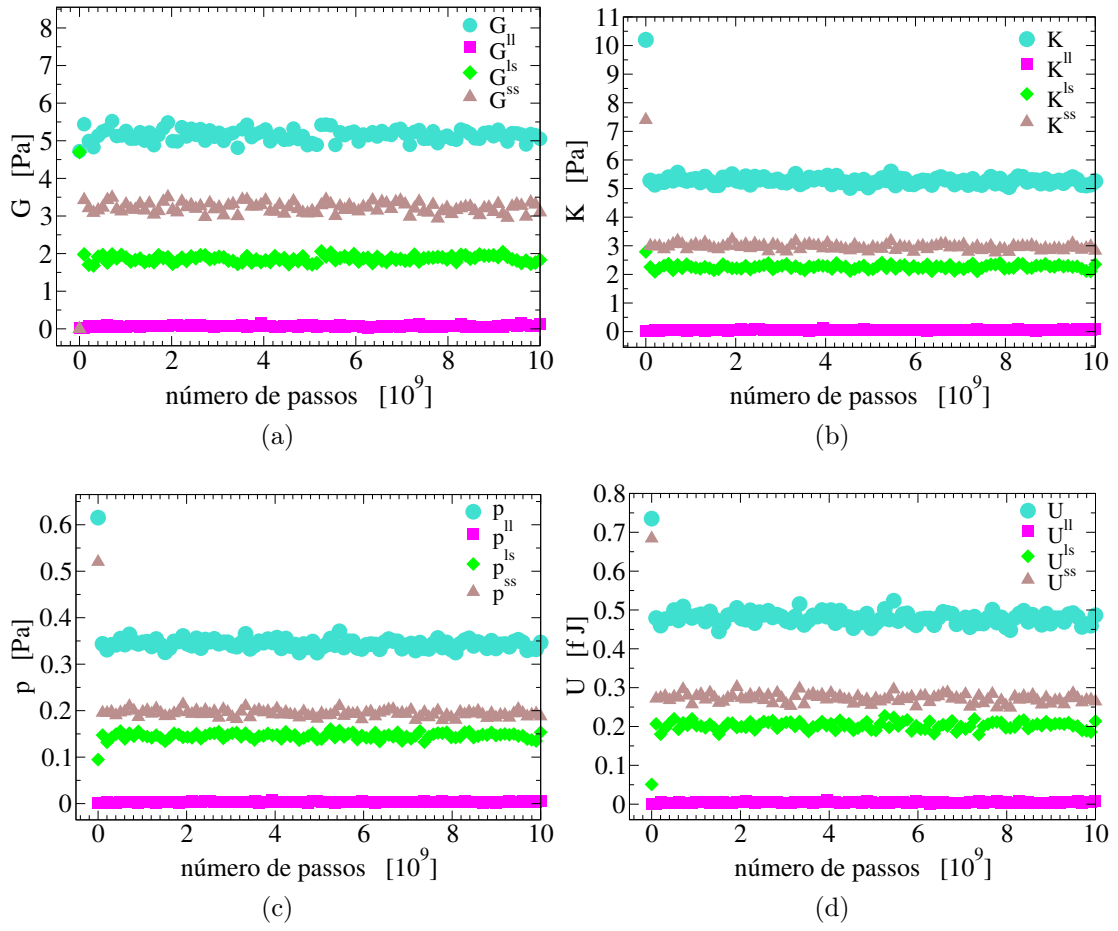


Figura 5.14: Evolução, em número de passos de ECMC, das medidas de (a) módulo de cisalhamento  $G = G^{ll} + G^{ls} + G^{ss}$  (Eq.3.17), (b) módulo volumétrico  $K = K^{ll} + K^{ls} + K^{ss}$  (Eq.3.14), (c) pressão configuracional  $p = p^{ll} + p^{ls} + p^{ss}$  (Eq.3.9) e (d) energia  $U = U^{ll} + U^{ls} + U^{ss}$  (Eq.2.18), para o sistema apresentado na Figura 5.13.

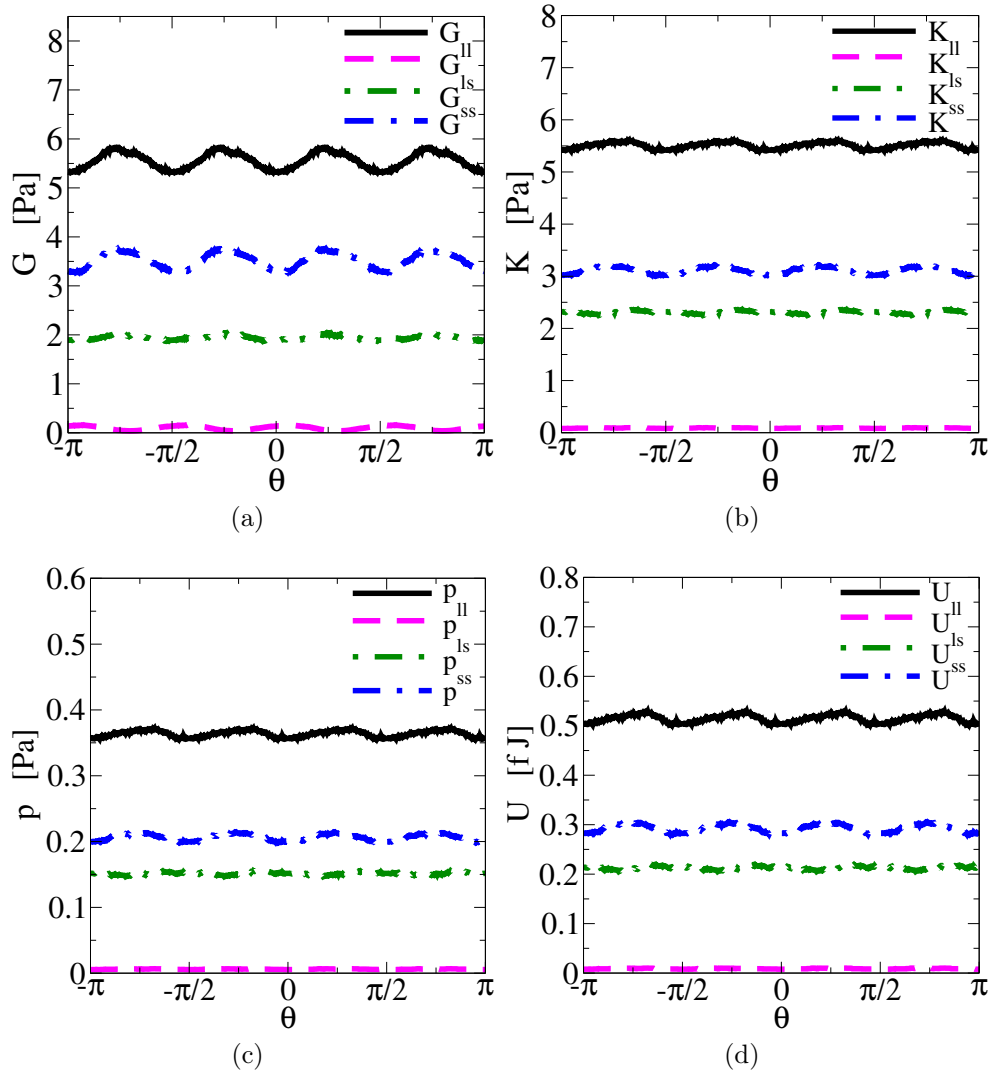


Figura 5.15: Medidas em função da orientação do sistema final, após ECMC, apresentado na Figura 5.13, do (a) módulo de cisalhamento  $G = G^{ll} + G^{ls} + G^{ss}$  (Eq.3.17), (b) módulo volumétrico  $K = K^{ll} + K^{ls} + K^{ss}$  (Eq.3.14), (c) pressão configuracional  $p = p^{ll} + p^{ls} + p^{ss}$  (Eq.3.9) e (d) energia  $U = U^{ll} + U^{ls} + U^{ss}$  (Eq.2.18).

A medida que partimos dos sistemas com  $\tau \approx 0,95$  (Hex<sub>L</sub>) para os com  $\tau \approx 0,36$  (Hex<sub>S</sub>), o número de partículas grandes  $N_l$  diminui tal que aumenta o número de partículas menores  $N_s$ , para manter a fração de área total próxima de  $\phi_t \approx 0,85$ . Nota-se que, para os sistemas Hex<sub>L</sub> ( $N_l = 1120$  e  $N_s = 280$ ) e Hex<sub>S</sub> ( $N_l = 408$  e  $N_s = 3410$ ), ainda que tenham concentrações distintas de partículas, os valores finais totais de suas medidas foram semelhantes, com mostrado na Tabela V.2. Isso parece ser devido ao fato de que a região de influência das esferas grandes é maior que a região de influência das esferas pequenas, i.e., o raio de corte do potencial WCA modificado (Eq.2.18) é  $r_c^{ll} = Bd_{ll} \approx 6,22\mu\text{m}$  para as partículas grandes e  $r_c^{ss} = Bd_{ss} \approx 2,84\mu\text{m}$  para as partículas pequenas, onde  $B(50, 49) \approx 1,02$ . Isso significa um acréscimo de aproximadamente 2% em relação a menor distância possível que configura uma interação, tal que menos interações entre as partículas pequenas são contabilizadas, já que elas precisam estar mais próximas do que as grandes para que haja contribuição na energia total. As medidas elásticas e a pressão dependem da energia total assim como da forma da estrutura, e, nestes dois casos as energias totais finais foram praticamente iguais  $U = U^{ll} + U^{ls} + U^{ss} \approx 0,50$  fJ, tal que as medidas também foram semelhantes, ainda que por razões distintas. As contribuições são diferentes, nos sistemas Hex<sub>L</sub> as contribuições são quase exclusivamente das partículas grandes, enquanto que nos sistemas Hex<sub>S</sub> as contribuições são distribuídas entre interações de partículas pequenas com pequenas e das grandes com as pequenas.

No que diz respeito as resistências à compressão e cisalhamento simples, esses dois tipos de sistemas (Hex<sub>L</sub> e Hex<sub>S</sub>) também apresentaram as maiores medidas, revelando um comportamento similar ao sistema monodisperso hexagonal (com visto na Subseção 4.1.1). O que é razoável de esperar, uma vez que este tipo de sistema empacota as esferas de maneira eficiente, maximizando as interações possíveis entre elas. Por isso, tentar comprimir e/ou cisalhar estes sistemas se torna mais difícil, comparado com os demais, ao menos quando as interações são de mesma ordem de grandeza, i.e.,  $\epsilon^{ll} = \epsilon^{ls} = \epsilon^{ss}$ . Os sistemas com  $\tau \approx 0,87$  (QC12) e  $\tau \approx 0,69$  (QC8) também apresentaram medidas totais semelhantes entre si, enquanto o sistema  $\tau \approx 0,79$  (S1) apresentou os menores valores para todas as medidas. Ainda que as diferenças sejam pequenas, como aponta a Tabela V.2.

Os valores medidos são baixos, no geral, pois os sistemas são de pequenas dimensões e as interações, representadas em termos do potencial WCA modificado, são apenas repulsivas, fracas e de curtíssimo alcance. Esse comportamento é esperado para sistemas tipo coloidais. Enquanto isso, sistemas com ligações mais fortes, como covalentes, iônicas ou metálicas, tem medidas de módulos elásticos da ordem de MPa e GPa, para materiais reais em condições normais de temperatura e pressão.

medidas	Hex <sub>L</sub> $\tau \approx 0,95$	QC12 $\tau \approx 0,87$	S1 $\tau \approx 0,79$	QC8 $\tau \approx 0,69$	Hex <sub>S</sub> $\tau \approx 0,36$
G [Pa]	5,83	4,19	3,42	3,71	5,32
$G^{ll}$	5,27	2,87	1,33	0,85	0,14
$G^{ls}$	0,50	1,22	1,91	2,27	1,90
$G^{ss}$	0,06	0,10	0,18	0,59	3,29
K [Pa]	5,26	3,94	3,53	4,09	5,42
$K^{ll}$	4,58	2,48	1,42	0,70	0,08
$K^{ls}$	0,62	1,37	1,96	2,84	2,32
$K^{ss}$	0,06	0,09	0,15	0,55	3,02
p [Pa]	0,35	0,25	0,22	0,26	0,36
$p^{ll}$	0,30	0,16	0,09	0,04	0,005
$p^{ls}$	0,04	0,09	0,13	0,19	0,15
$p^{ss}$	0,009	0,006	0,009	0,04	0,20
U [fJ]	0,50	0,35	0,31	0,36	0,50
$U^{ll}$	0,43	0,22	0,12	0,06	0,01
$U^{ls}$	0,06	0,12	0,18	0,26	0,21
$U^{ss}$	0,005	0,01	0,01	0,05	0,28

Tabela V.2: Tabela com os valores aproximados das medidas feitas para as configurações finais, após ECMC, para os sistemas analisados:  $\tau \approx 0,95$  (Hex<sub>L</sub>, Figuras 5.1 e 5.2),  $\tau \approx 0,87$  (QC12, Figuras 5.4 e 5.5),  $\tau \approx 0,79$  (S1, Figuras 5.7 e 5.8),  $\tau \approx 0,69$  (QC8, Figuras 5.10 e 5.11) e  $\tau \approx 0,36$  (Hex<sub>S</sub>, Figuras 5.13 e 5.14).

# Capítulo VI

## Considerações finais

Neste trabalho foram investigadas as propriedades mecânicas de sistemas quasi-bidimensionais de esferas rígidas, tanto monodispersos quanto bidispersos. Utilizando a formulação “microscópica” da teoria da elasticidade, em termos do tensor de módulos elásticos  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ , numa situação sem pré-estresses e sem contribuições não-afins, foram introduzidas fórmulas para se calcular as propriedades mecânicas dos sistemas em termos das posições das partículas e das interações entre elas. O sistema de esferas rígidas foi tratado em termos de um potencial de interação de pares, o potencial WCA modificado, que aproxima-se do comportamento do potencial de esfera rígida, e o estende a situação de funções diferenciáveis. Os parâmetros  $\lambda_r = 50$  e  $\lambda_r = 49$  são usados como uma boa aproximação do potencial de esfera rígida, como informa [29], e o parâmetro de energia é definido como  $\epsilon = \epsilon^{ll} = \epsilon^{ls} = \epsilon^{ss} = 1\text{pN}\mu\text{m} = 10^{-3}\text{fJ}$ , para todos os tipos de sistemas.

Para sistemas monodispersos, os resultados mostraram que a organização cristalina regular, como nas redes hexagonais e quadradas, levaram aos maiores valores dos módulos elásticos volumétrico ( $K$ ) e de cisalhamento ( $G$ ), refletindo a alta resistência à compressão e a forças cisalhantes. A rede hexagonal, em particular, apresentou a maior resistência, com  $K \approx 23,0\text{ Pa}$  e  $G \approx 25,9\text{ Pa}$ , devido ao empacotamento eficiente e ao alto número de coordenação ( $z_c = 6$ ). Ainda assim, as redes quadrada e triangular alongada analisadas, que apresentam anisotropia da medida de módulo de cisalhamento, podem ficar orientadas de tal maneira que o módulo  $G$  será maior do que o da rede hexagonal, sendo, portanto, mais resistentes em certas condições. Enquanto isso, a rede quadrada snub atinge um valor máximo de  $G$  que é pouco menor do que o da rede hexagonal.

Por outro lado, sistemas desordenados monodispersos, obtidos a partir de simulações de *event-chain* Monte Carlo, exibiram propriedades mecânicas significativamente reduzidas, com valores de  $K$  e  $G$  próximos de zero. Isso reflete a perda de ordenamento de longo alcance e a maior facilidade de deformação destes sistemas amorfos. A transição de sistemas ordenados para desordenados, está associada à diminuição da energia total e da pressão, onde ocorre uma reorganização das partículas para uma configuração mais esparsa.

No caso de sistemas bidispersos, submetidos a longas simulações de EMMC, a concentração de partículas,  $\tau(x_s, \gamma)$ , e a razão do tamanho entre as esferas,  $\gamma$ , são parâmetros

importantes para a estabilização de fases complexas, como quasicristais de ordens 8 e 12. Em particular, sistemas com alta fração de área ( $\phi_t \approx 0,85$ ) e organização quasicristalina exibiram propriedades mecânicas intermediárias entre cristais ordenados e sistemas desordenados. Por exemplo, o sistema de  $\tau \approx 0,69$ , que pode apresentar uma fase quasicristalina de ordem 8, apresentou os valores de  $K \approx 4,09$  Pa e  $G \approx 3,71$  Pa. Enquanto que, sistemas com fases hexagonais dominadas por esferas grandes ( $\text{Hex}_L$ ) ou pequenas ( $\text{Hex}_S$ ) apresentaram as maiores medidas de  $K$  e  $G$ , da ordem de  $\sim 5$  Pa, destacando a importância do empacotamento eficiente na maximização das interações entre partículas, para o potencial WCA modificado. No entanto, as contribuições para as propriedades mecânicas variaram significativamente entre esses sistemas. Enquanto que para  $\tau \approx 0,95$  ( $\text{Hex}_L$ ) as contribuições das interações entre partículas grandes dominaram as medidas, em  $\tau \approx 0,36$  ( $\text{Hex}_S$ ) as contribuições foram distribuídas entre interações das partículas pequenas e interações cruzadas entre partículas grandes e pequenas.

A utilização do potencial WCA modificado, permitiu uma descrição ainda realista das interações entre as esferas rígidas, sem alterar a sua natureza. No entanto, os valores de  $G$ ,  $K$ ,  $p$  e  $U$  foram limitados à escalas relativamente baixas, refletindo a natureza de curto alcance do potencial, em particular, também fracamente repulsiva. Em materiais reais, como metais e cerâmicas, as ligações são mais fortes (covalentes, iônicas ou metálicas) e resultam em módulos elásticos da ordem de MPa e GPa, refletindo a maior resistência às deformações.

Como perspectiva imediata deste trabalho fica a investigação das contribuições não-afins para o tensor de módulos elásticos,  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}^N$  (Eq.3.10), e seus efeitos nas propriedades mecânicas de sistemas coloidais, mas que levam em consideração o efeito do meio em que estão dispersos. Para sistemas como os analisados no Capítulo V, heterogeneidades locais das estruturas podem permitir respostas não-afins, mesmo que reduzidas, pois as partículas se reorganizam para minimizar a energia localmente [7]. Uma avaliação numérica seria ideal para averiguar se haverá efeito de deslocamentos não-afins. Assim como estudar comportamentos viscoelásticos em sistemas com amortecimento [7]. O Apêndice A, em particular a seção A.2, é o primeiro passo para descrever como obter as frequências de oscilação normais necessárias para encontrar  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}^N$  [8, 38].

# Referências

- [1] W. Krauth. *Statistical Mechanics: Algorithms and Computations*. Oxford University Press, Oxford, 1st edition, 2006.
- [2] W. Krauth and E. P. Bernard. Two-step melting in two dimensions: First-order liquid-hexatic transition. *Physical Review Letters*, 107(15):155704, Oct 2011.
- [3] J. Russo and N. B. Wilding. Disappearance of the hexatic phase in a binary mixture of hard disks. *Physical Review Letters*, 119(11):115702, Sep 2017.
- [4] M. Dijkstra, G. M. Coli, E. Boattini, and L. Filion. Inverse design of soft materials via a deep learning-based evolutionary strategy. *Science Advances*, 8(3), Jan 2022.
- [5] E. Fayen, M. Impérator-Clerc, L. Filion, G. Foffi, and F. Smalenburg. Self-assembly of dodecagonal and octagonal quasicrystals in hard spheres on a plane. 2022.
- [6] E. A. Bedolla-Montiel, J. T. Lange, A. Pérez de Alba Ortíz, and M. Dijkstra. Inverse design of crystals and quasicrystals in a non-additive binary mixture of hard disks. *The Journal of Chemical Physics*, 160(24), Jun 2024.
- [7] A. Lemaître and C. Maloney. Sum rules for the quasi-static and visco-elastic response of disordered solids at zero temperature. *Journal of Statistical Physics*, 123(2):415–453, Apr 2006.
- [8] H. Mizuno, M. Hachiya, and A. Ikeda. Structural, mechanical, and vibrational properties of particulate physical gels. *The Journal of Chemical Physics*, 155(23), Dez 2021.
- [9] A. Zaccane. *Theory of Disordered Solids*. Lecture notes in Physics. Springer Cham, Switzerland, 1st edition, 2023.
- [10] K. Zhao, M. Baggioli, W.-S. Xu, J. F. Douglas, and Y.-J. Wang. Quasicrystals as an intermediate form of matter between crystalline and amorphous solids. 2024.
- [11] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1st edition, 1995.
- [12] M. Senechal. *Quasicrystals and Geometry*. Cambridge University Press, Cambridge, New York, Melbourne, 1st edition, 1995.

- [13] J. Kepler. *The Six-Cornered Snowflake*. Oxford Classic Texts in the Physical Sciences. Oxford University Press, Oxford, 1st edition, 1966.
- [14] T. Hales, M. Adams, G. Bauer, T. D. Dang, J. Harrison, L. T. Hoang, C. Kaliszyk, V. Magron, S. McLaughlin, T. T. Nguyen, and et al. A formal proof of the kepler conjecture. *Forum of Mathematics, Pi*, 5:e2, 2017.
- [15] M. Gardner. *Penrose Tiles to Trapdoor Ciphers*. MAA Spectrum. The Mathematical Association of America, Washington, D.C., rev. ed. edition, 1997.
- [16] D. Gratias and M. Quiquandon. Discovery of quasicrystals: The early days. *Comptes Rendus Physique*, 20(7):803–816, 2019.
- [17] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 53:1951–1953, Nov 1984.
- [18] E. Fayen. *Auto-assemblage de quasicristaux dans des mélanges 2D de sphères dures*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, nov 2022. Thèse de doctorat en Physique, soutenue à l’Université Paris-Saclay. Version HAL v1.
- [19] D. Levine and P. J. Steinhardt. Quasicrystals: A new class of ordered structures. *Phys. Rev. Lett.*, 53:2477–2480, Dec 1984.
- [20] L. Bindi, P. J. Steinhardt, N. Yao, and P. J. Lu. Natural quasicrystals. *Science*, 324(5932):1306–1309, 2009.
- [21] Royal Swedish Academy of Sciences. Scientific background on the nobel prize in chemistry 2011: The discovery of quasicrystals, 2011.
- [22] Jean-Marie Dubois. Properties- and applications of quasicrystals and complex metallic alloys. *Chem. Soc. Rev.*, 41(20):6760–6777, 2012.
- [23] D. Smith, J. S. Myers, C. S. Kaplan, and C. Goodman-Strauss. An aperiodic monotile. *Combinatorial Theory*, 4(1), jul 2024.
- [24] D. Smith, J. S. Myers, C. S. Kaplan, and C. Goodman-Strauss. A chiral aperiodic monotile. *Combinatorial Theory*, 4(2), sep 2024.
- [25] D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, M. I. Bodnarchuk, X. Ye, J. Chen, and C. B. Murray. Quasicrystalline order in self-assembled binary nanoparticle superlattices. *Nature*, 461(7266):964–967, 2009.
- [26] Uyen Tu Lieu and Natsuhiko Yoshinaga. Formation and fluctuation of two-dimensional dodecagonal quasicrystals. *The Royal Society of Chemistry*, 18:7497–7509, 2022.
- [27] A. Plati, R. Maire, E. Fayen, F. Boulogne, F. Restagno, F. Smallenburg, and G. Foffi. Quasi-crystalline order in vibrated granular matter. 2023.

- [28] J. Jover, A. J. Haslam, A. Galindo, G. Jackson, and E. A. Müller. Pseudo hard-sphere potential for use in continuous molecular-dynamics simulation of spherical and chain molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 137(14):144505, 10 2012.
- [29] C. A. Báez, A. Torres-Carbajal, R. Castañeda-Priego, A. Villada-Balbuena, J. M. Méndez-Alcaraz, and S. Herrera-Velarde. Using the second virial coefficient as physical criterion to map the hard-sphere potential onto a continuous potential. *The Journal of Chemical Physics*, 149(16):164907, Oct 2018.
- [30] J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 54(12):5237–5247, Jun 1971.
- [31] A. Zacccone and E. Scossa-Romano. Approximate analytical description of the nonaffine response of amorphous solids. *Physical Review B*, 83(18), May 2011.
- [32] A. L. Thorneywork, S. K. Schnyder, D. G. A. L. Aarts, J. Horbach, R. Roth, and R. P. A. Dullens. Structure factors in a two-dimensional binary colloidal hard sphere system. *Molecular Physics*, 116(21-22):3245–3257, 2018.
- [33] M. G. Noro and D. Frenkel. Extended corresponding-states behavior for particles with variable range attractions. *The Journal of Chemical Physics*, 113(8):2941–2944, aug 2000.
- [34] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Brooks/Cole, 1st edition, 1976.
- [35] E. P. Bernard, W. Krauth, and D. B. Wilson. Event-chain monte carlo algorithms for hard-sphere systems. *Phys. Rev. E*, 80:056704, Nov 2009.
- [36] T. A. Kampmann, D. Müller, L. P. Weise, C. F. Vorsmann, and J. Kierfeld. Event-chain monte-carlo simulations of dense soft matter systems. *Frontiers in Physics*, 9, Apr 2021.
- [37] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, Oxford, 2nd edition, 2017.
- [38] M. A. Ramos. *Low-Temperature Thermal and Vibrational Properties of Disordered Solids*. World Scientific, 1st edition, 2022.
- [39] K. Shi, E. Smith, E. E. Santiso, and K. E. Gubbins. A perspective on the microscopic pressure (stress) tensor: history, current understanding, and future challenges. 2022.
- [40] H. Goldstein, C. Poole, and J. Safko. *Classical Mechanics*. Pearson, 3rd edition, 2001.
- [41] N. A. Lemos. *Analytical Mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 2018.

# Apêndice A

## Elasticidade e vibrações discretas

### A.1 Sistema massa mola

Primeiramente, vamos retornar ao caso clássico do oscilador harmônico para discutir a natureza do comportamento elástico em seu exemplo mais simples. Antes de tudo, a interação elástica é representada pela *lei de Hooke*:

$$F_{\text{el}} = -\frac{dU_{\text{el}}}{dx} = -k(x - x_0) = -k \Delta x , \quad (\text{A.1})$$

onde  $F_{\text{el}}$  e  $U_{\text{el}}$  são a força e a energia elástica,  $k$  é a constante de mola que representa a rigidez do sistema e  $\Delta x$  a deformação do objeto, em relação a sua posição de equilíbrio  $x_0$ . Entretanto, a real natureza da interação elástica e, de uma maneira geral, de todas as interações, é mais abrangente do que isso:

$$F_{\text{el}} = -k \Delta x + c_2 \Delta x^2 + c_3 \Delta x^3 + \dots , \quad (\text{A.2})$$

assim como:

$$U_{\text{el}} = U_{\text{el}}(x_0) + \frac{k}{2} \Delta x^2 + \bar{c}_2 \Delta x^3 + \bar{c}_3 \Delta x^4 + \dots , \quad (\text{A.3})$$

em que  $U_{\text{el}}(x_0)$  é constante. Isso significa que a lei de Hooke representa uma aproximação de primeira ordem, sendo uma *força restauradora linear* que tende a retornar o sistema a sua posição original de equilíbrio, válida para pequenos deslocamentos.

Por questões de generalidade, vamos abordar o problema completo do oscilador harmônico (amortecido e forçado) . Considere um sistema unidimensional de uma partícula de massa  $m$ , ligada a uma mola de constante elástica  $k$ , imersa num meio viscoso de coeficiente de arraste  $\zeta = m\gamma$ , onde  $\gamma$  é a taxa de arraste do meio, e sujeita a uma força externa dependente do tempo  $F(t)$ . A resultante das forças sobre este sistema fornece a equação de movimento:

$$m \ddot{x} = -\zeta \dot{x} - k x + F(t) , \quad (\text{A.4})$$

onde  $x = x(t)$  é a função representando a posição da partícula com o tempo, sendo  $x_0 = 0$ . Rearranjando a equação, temos:

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = f(t), \quad (\text{A.5})$$

onde  $\zeta/m = \gamma$  e  $k/m = \omega_0^2$ , i.e., a frequência de oscilação natural do sistema massa-mola.

### A.1.1 Método de Euler

Para o caso amortecido e não forçado, onde  $F(t)/m = f(t) = 0$ , temos uma equação diferencial linear de segunda ordem homogênea com equação característica obtida pelo *ansatz* exponencial  $x(t) = e^{\lambda t}$ :

$$\lambda^2 + \gamma \lambda + \omega_0^2 = 0 \quad (\text{A.6})$$

$$\lambda_{1,2} = -\frac{\gamma}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 - \omega_0^2}, \quad (\text{A.7})$$

tal que a solução geral da equação diferencial homogênea é dada por:

$$x_h(t) = C_1 e^{\lambda_1 t} + C_2 e^{\lambda_2 t}, \quad (\text{A.8})$$

onde as constantes  $C_1$  e  $C_2$  são definidas através das condições iniciais do problema.

Temos três situações possíveis que qualificam o regime de amortecimento, dependendo dos valores da taxa de arraste do meio  $\gamma$  e da frequência natural de oscilação  $\omega_0$ :

$$\frac{\gamma}{2} < \omega_0 \Rightarrow \lambda_{1,2} = -\frac{\gamma}{2} \pm i \sqrt{\omega_0^2 - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \quad (\text{subamortecimento}), \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{\gamma}{2} = \omega_0 \Rightarrow \lambda = -\frac{\gamma}{2} \quad (\text{amortecimento crítico}), \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\gamma}{2} > \omega_0 \Rightarrow \lambda_{1,2} = -\frac{\gamma}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 - \omega_0^2} \quad (\text{superamortecimento}), \quad (\text{A.11})$$

tal que as soluções se tornam:

$$\frac{\gamma}{2} < \omega_0 \Rightarrow x_h(t) = e^{-\gamma t/2} \left( C_1 e^{+i \sqrt{\omega_0^2 - (\gamma/2)^2} t} + C_2 e^{-i \sqrt{\omega_0^2 - (\gamma/2)^2} t} \right), \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{\gamma}{2} = \omega_0 \Rightarrow x_h(t) = e^{-\gamma t/2} (C_1 + C_2 t), \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{\gamma}{2} > \omega_0 \Rightarrow x_h(t) = e^{-\gamma t/2} \left( C_1 e^{+\sqrt{(\gamma/2)^2 - \omega_0^2} t} + C_2 e^{-\sqrt{(\gamma/2)^2 - \omega_0^2} t} \right), \quad (\text{A.14})$$

quando  $\gamma/2 < \omega_0$  as raízes da equação característica são complexas tal que o movimento do sistema tem comportamento oscilatório, devido a parte imaginária, enquanto a amplitude do movimento decai exponencialmente com o tempo, devido a parte real das raízes. Note que podemos reescrever a solução Eq.(A.12) como ( $\omega_1 = \sqrt{\omega_0^2 - (\gamma/2)^2}$ ):

$$\begin{aligned} x_h(t) &= e^{-\gamma t/2} (C_1 e^{+i \omega_1 t} + C_2 e^{-i \omega_1 t}) \\ &= e^{-\gamma t/2} [(C_1 + C_2) \cos(\omega_1 t) + i(C_1 - C_2) \sin(\omega_1 t)] \\ &= e^{-\gamma t/2} [B_1 \cos(\omega_1 t) + B_2 \sin(\omega_1 t)] \\ &= A e^{-\gamma t/2} [\cos(\omega_1 t) \cos(\phi) - \sin(\omega_1 t) \sin(\phi)] \\ &= A e^{-\gamma t/2} \cos(\omega_1 t + \phi), \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

onde se evidencia um movimento harmônico simples de frequência  $\omega_1$  (menor que  $\omega_0$ ), com uma fase  $\phi = -\arctan\left[\frac{B_2}{B_1}\right] = -\arctan\left[\frac{i(C_1-C_2)}{C_1+C_2}\right]$ , e com amplitude  $A = \sqrt{B_1^2 + B_2^2} = 2\sqrt{C_1 C_2}$ , que decresce exponencialmente,  $Ae^{-\gamma t/2}$ . Já, quando  $\gamma/2 > \omega_0$  o movimento é tão amortecido que não ocorre oscilação. O caso particular  $\gamma/2 = \omega_0$  de amortecimento crítico é importante em situações em que oscilações devem desaparecer rapidamente, como em estabilizadores mecânicos [40].

### A.1.2 Método da transformada de Fourier

Um oscilador por si só, como o que acabamos de descrever, irá parar de se mover, eventualmente, devido a influência das forças de amortecimento que dissiparão toda a energia do sistema. Para que as oscilações continuem é necessária a atuação da força externa,  $f(t) \neq 0$ . O oscilador amortecido e forçado pode ser resolvido utilizando a técnica das funções de Green e transformada de Fourier. Da equação Eq.(A.5) definimos um operador diferencial:

$$\hat{Y} = \frac{d^2}{dt^2} + \gamma \frac{d}{dt} + \omega_0^2, \quad (\text{A.16})$$

tal que a equação de movimento fica:

$$\hat{Y}x = f(t), \quad (\text{A.17})$$

se considerarmos que a força externa é um pulso  $f(t) = \delta(t - \tau)$ , então a solução da equação é a função de Green do operador  $\hat{Y}$ :

$$\hat{Y}\mathcal{G}(t, \tau) = \delta(t - \tau), \quad (\text{A.18})$$

note que o operador  $\hat{Y}$  atua apenas na variável  $t$ , enquanto a função de Green  $\mathcal{G}(t, \tau)$  depende das duas variáveis  $t$  e  $\tau$ . Para uma  $f(t)$  qualquer a solução específica pode ser encontrada uma vez que conhecemos a função de Green do operador, tal que tem a forma particular:

$$x_p(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau f(\tau)\mathcal{G}(t, \tau), \quad (\text{A.19})$$

essa expressão reflete o princípio de superposição contido nas funções de Green. O oscilador realiza um movimento guiado pela força motriz externa, porém, o valor de  $x_p(t)$  no instante  $\tau$  não depende apenas de  $f(t)$  neste instante, mas sim de todo o comportamento de  $f(t)$  em todos os tempos anteriores  $t < \tau$ . Podemos então decompor a função  $f(t)$  numa superposição de pulsos descritos por distribuições delta de Dirac centradas em diferentes instantes de tempo  $\tau_i$ . Dessa maneira, a solução  $x_p(t)$  é uma superposição das oscilações produzidas pelos pulsos individuais.

Utilizando a transformada de Fourier podemos encontrar a forma da função de Green do problema. Definimos a transformada de Fourier direta, do domínio temporal para o domínio das frequências, como:

$$\tilde{h}(\omega, \tau) = \mathcal{F}\{h(t, \tau); \omega\} = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} h(t, \tau), \quad (\text{A.20})$$

já a transformada de Fourier inversa é:

$$h(t, \tau) = \mathcal{F}^{-1}\{\tilde{h}(\omega, \tau); t\} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} \tilde{h}(\omega, \tau). \quad (\text{A.21})$$

Assumindo que a transformada de Fourier de  $\mathcal{G}(t, \tau)$  em função da variável  $t$  é convergente, temos que:

$$\tilde{\mathcal{G}}(\omega, \tau) = \mathcal{F}\{\mathcal{G}(t, \tau); \omega\} = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \mathcal{G}(t, \tau), \quad (\text{A.22})$$

aplicando a transformada de Fourier na equação Eq.(A.18) temos:

$$\mathcal{F}\{\hat{Y}\mathcal{G}(t, \tau); \omega\} = \mathcal{F}\{\delta(t - \tau); \omega\} \quad (\text{A.23a})$$

$$[-\omega^2 - i\gamma\omega + \omega_0^2] \tilde{\mathcal{G}}(\omega, \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \delta(t - \tau) \quad (\text{A.23b})$$

$$\tilde{\mathcal{G}}(\omega, \tau) = -\frac{e^{i\omega\tau}}{\omega^2 + i\gamma\omega - \omega_0^2}, \quad (\text{A.23c})$$

tal que a equação diferencial foi convertida numa equação algébrica para a transformada da função de Green. Da transformada de Fourier inversa recobramos a função de Green no domínio temporal:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(t, \tau) &= \mathcal{F}^{-1}\{\tilde{\mathcal{G}}(\omega, \tau); t\} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} \tilde{\mathcal{G}}(\omega, \tau) \\ &= -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega(t-\tau)}}{\omega^2 + i\gamma\omega - \omega_0^2}, \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

podemos reescrever o denominador do integrando em termos de suas raízes, tal que a integral fica:

$$\mathcal{G}(t, \tau) = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega(t-\tau)}}{(\omega - \omega_+)(\omega - \omega_-)}, \quad (\text{A.25})$$

onde,

$$\omega_{\pm} = -i\frac{\gamma}{2} \pm \sqrt{\omega_0^2 - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}. \quad (\text{A.26})$$

A função de Green Eq.(A.25) pode ser avaliada por integração no plano complexo. O integrando possui dois pólos simples que ocorrem nas frequências dadas em Eq.(A.26), sendo ambas localizadas na região negativa do plano complexo. Para  $t < \tau$ , o contorno de integração se faz sobre o semiplano superior, onde não há pólos, tal que a integral é nula. Já, para  $t > \tau$ , o contorno de integração é realizado sobre o semiplano inferior, envolvendo ambos os pólos. Há três cenários possíveis para os valores dos pólos que classificam regimes distintos, dependendo da relação entre a taxa de arraste  $\gamma$  e da frequência de oscilação  $\omega_0$ , sendo eles:

$$\frac{\gamma}{2} < \omega_0 \Rightarrow \omega_{\pm} = -i \frac{\gamma}{2} \pm \sqrt{\omega_0^2 - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \quad (\text{subamortecimento}), \quad (\text{A.27})$$

$$\frac{\gamma}{2} = \omega_0 \Rightarrow \omega_{\pm} = -i \frac{\gamma}{2} \quad (\text{amortecimento crítico}), \quad (\text{A.28})$$

$$\frac{\gamma}{2} > \omega_0 \Rightarrow \omega_{\pm} = -i \frac{\gamma}{2} \pm i \sqrt{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 - \omega_0^2} \quad (\text{superamortecimento}), \quad (\text{A.29})$$

para os casos de amortecimento não crítico ( $\frac{\gamma}{2} \neq \omega_0$ ), o resultado da Eq.(A.25) é:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(t, \tau) &= i \Theta(t - \tau) \left[ \frac{e^{-i\omega_+(t-\tau)}}{\omega_+ - \omega_-} + \frac{e^{-i\omega_-(t-\tau)}}{\omega_- - \omega_+} \right] \\ &= \Theta(t - \tau) e^{-\frac{\gamma}{2}(t-\tau)} \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\omega_0^2 - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}} \text{sen} \left[ \sqrt{\omega_0^2 - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} (t - \tau) \right], \frac{\gamma}{2} < \omega_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 - \omega_0^2}} \text{senh} \left[ \sqrt{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 - \omega_0^2} (t - \tau) \right], \frac{\gamma}{2} > \omega_0 \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

já, para o amortecimento crítico, a expressão é:

$$\mathcal{G}(t, \tau) = \Theta(t - \tau) e^{-\frac{\gamma}{2}(t-\tau)} (t - \tau), \quad \frac{\gamma}{2} = \omega_0 \quad (\text{A.31})$$

onde  $\Theta(t - \tau)$  é a função theta de Heaviside:

$$\Theta(t - \tau) = \begin{cases} 1, & \text{se } t > \tau \\ 0, & \text{se } t < \tau \end{cases}. \quad (\text{A.32})$$

Para concluir a abordagem, a solução particular do problema será dada pela expressão Eq.(A.19), i.e., uma convolução da função de Green  $\mathcal{G}(t, \tau)$  com a força externa  $f(t)$ . Por essa razão é necessário conhecer a forma da função  $f(t)$  para se obter a expressão que descreve o movimento do sistema. A convolução de duas funções,  $h(t)$  e  $g(t)$ , é definida como:

$$(h * g)(t) := \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau h(\tau) g(t - \tau), \quad (\text{A.33})$$

mas, convoluções de duas ou mais funções, definidas para  $t > 0$ , são mais simples de lidar usando transformadas de Laplace. Definimos a transformada de Laplace como:

$$\check{h}(s) = \mathcal{L}\{h(t); s\} = \int_0^{+\infty} dt e^{-st} h(t), \quad \text{Re}(s) > 0, \quad (\text{A.34})$$

e a transformada de Laplace inversa (integral de Bromwich):

$$h(t) = \mathcal{L}^{-1}\{\check{h}(s); t\} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} ds e^{st} \check{h}(s), \quad (\text{A.35})$$

onde  $s$  é complexo ( $s = \sigma + i\omega$ ) e  $\gamma$  é um parâmetro real que posiciona o contorno de integração à direita de todas as singularidades da função analítica  $\check{h}(s)$ , assim, a convolução é avaliada da seguinte maneira:

$$\mathcal{L}\{(h * g)(t), s\} = \mathcal{L}\{h(t), s\}\mathcal{L}\{g(t), s\} \quad (\text{A.36a})$$

$$(h * g)(t) = \mathcal{L}^{-1}\{\check{h}(s)\check{g}(s), t\}, \quad (\text{A.36b})$$

este é o teorema da convolução, desde que as funções sejam contínuas por partes no intervalo  $[0, \infty)$ . Uma expressão análoga pode ser usada para a transformada de Fourier, assim como para outros tipos de transformadas integrais.

Como é muito comum que forças externas aplicadas sejam senoidais, supomos uma força externa dada pela forma:

$$f(t) = A(\omega)\{\mathcal{G}'(\omega) \sin[\omega(t - t_0)] + \mathcal{G}''(\omega) \cos[\omega(t - t_0)]\}\Theta(t - t_0), \quad (\text{A.37})$$

onde  $t_0$  é o momento em que a força é acionada,  $A(\omega)$  é a amplitude da força,  $\mathcal{G}'(\omega)$  e  $\mathcal{G}''(\omega)$  são componentes que modulam a amplitude em fase e fora de fase com o movimento do sistema. Então, para cada caso, a solução particular será:

1) Subamortecido ( $\frac{\gamma}{2} < \omega_0$ ):

$$\begin{aligned} x_p(t) &= A(\omega)\mathcal{G}'(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(t - \tau) \frac{e^{-\frac{\gamma}{2}(t-\tau)}}{\omega_1} \sin[\omega_1(t - \tau)] \Theta(\tau - t_0) \sin[\omega(\tau - t_0)] d\tau \\ &\quad + A(\omega)\mathcal{G}''(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(t - \tau) \frac{e^{-\frac{\gamma}{2}(t-\tau)}}{\omega_1} \sin[\omega_1(t - \tau)] \Theta(\tau - t_0) \cos[\omega(\tau - t_0)] d\tau \\ &= \frac{A(\omega)\mathcal{G}'(\omega)\Theta(t - t_0)}{\omega_1 [(\frac{\gamma}{2})^2 + (\omega - \omega_1)^2] [(\frac{\gamma}{2})^2 + (\omega + \omega_1)^2]} \left\{ -\gamma\omega\omega_1 \cos[\omega(t - t_0)] + [(\frac{\gamma}{2})^2 - \omega^2 + \omega_1^2] \omega_1 \sin[\omega(t - t_0)] \right. \\ &\quad \left. + e^{-\frac{\gamma}{2}(t-t_0)} \left\{ \gamma\omega\omega_1 \cos[\omega_1(t - t_0)] + [(\frac{\gamma}{2})^2 + \omega^2 - \omega_1^2] \omega \sin[\omega_1(t - t_0)] \right\} \right\} \\ &\quad + \frac{A(\omega)\mathcal{G}''(\omega)\Theta(t - t_0)}{\omega_1 [(\frac{\gamma}{2})^2 + (\omega - \omega_1)^2] [(\frac{\gamma}{2})^2 + (\omega + \omega_1)^2]} \left\{ [(\frac{\gamma}{2})^2 - \omega^2 + \omega_1^2] \omega_1 \cos[\omega(t - t_0)] + \gamma\omega\omega_1 \sin[\omega(t - t_0)] \right. \\ &\quad \left. - e^{-\frac{\gamma}{2}(t-t_0)} \left\{ [(\frac{\gamma}{2})^2 - \omega^2 + \omega_1^2] \omega_1 \cos[\omega_1(t - t_0)] + [(\frac{\gamma}{2})^2 + \omega^2 + \omega_1^2] (\frac{\gamma}{2}) \sin[\omega_1(t - t_0)] \right\} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

onde  $\omega_1 = \sqrt{\omega_0^2 - (\frac{\gamma}{2})^2}$ .

2) Amortecimento crítico ( $\frac{\gamma}{2} = \omega_0$ ):

$$\begin{aligned} x_p(t) &= A(\omega)\mathcal{G}'(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(t - \tau) e^{-\frac{\gamma}{2}(t-\tau)} (t - \tau) \Theta(\tau - t_0) \sin[\omega(\tau - t_0)] d\tau \\ &\quad + A(\omega)\mathcal{G}''(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(t - \tau) e^{-\frac{\gamma}{2}(t-\tau)} (t - \tau) \Theta(\tau - t_0) \cos[\omega(\tau - t_0)] d\tau \\ &= \frac{A(\omega)\mathcal{G}'(\omega)\Theta(t - t_0)}{[(\frac{\gamma}{2})^2 + \omega^2]^2} \left\{ -\gamma\omega \cos[\omega(t - t_0)] + [(\frac{\gamma}{2})^2 - \omega^2] \sin[\omega(t - t_0)] \right. \\ &\quad \left. + e^{-\frac{\gamma}{2}(t-t_0)} \left\{ \gamma\omega + [(\frac{\gamma}{2})^2 + \omega^2] \omega(t - t_0) \right\} \right\} \\ &\quad + \frac{A(\omega)\mathcal{G}''(\omega)\Theta(t - t_0)}{[(\frac{\gamma}{2})^2 + \omega^2]^2} \left\{ [(\frac{\gamma}{2})^2 - \omega^2] \cos[\omega(t - t_0)] + \gamma\omega \sin[\omega(t - t_0)] \right. \\ &\quad \left. - e^{-\frac{\gamma}{2}(t-t_0)} \left\{ [(\frac{\gamma}{2})^2 - \omega^2] + [(\frac{\gamma}{2})^2 + \omega^2] (\frac{\gamma}{2})(t - t_0) \right\} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

3) Superamortecido ( $\frac{\gamma}{2} > \omega_0$ ):

$$\begin{aligned}
x_p(t) &= A(\omega) \mathcal{G}'(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(t-\tau) \frac{e^{-\frac{\gamma}{2}(t-\tau)}}{\omega_1} \sinh[\omega_1(t-\tau)] \Theta(\tau-t_0) \sin[\omega(\tau-t_0)] d\tau \\
&\quad + A(\omega) \mathcal{G}''(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(t-\tau) \frac{e^{-\frac{\gamma}{2}(t-\tau)}}{\omega_1} \sinh[\omega_1(t-\tau)] \Theta(\tau-t_0) \cos[\omega(\tau-t_0)] d\tau \\
&= \frac{A(\omega) \mathcal{G}'(\omega) \Theta(t-t_0)}{\omega_1 [\omega^2 + (\frac{\gamma}{2} - \omega_1)^2] [\omega^2 + (\frac{\gamma}{2} + \omega_1)^2]} \left\{ -\gamma\omega\omega_1 \cos[\omega(t-t_0)] + [(\frac{\gamma}{2})^2 - \omega^2 - \omega_1^2] \omega_1 \sin[\omega(t-t_0)] \right. \\
&\quad \left. + e^{-\frac{\gamma}{2}(t-t_0)} \left\{ \gamma\omega\omega_1 \cosh[\omega_1(t-t_0)] + [(\frac{\gamma}{2})^2 + \omega^2 + \omega_1^2] \omega \sinh[\omega_1(t-t_0)] \right\} \right\} \\
&\quad + \frac{A(\omega) \mathcal{G}''(\omega) \Theta(t-t_0)}{\omega_1 [\omega^2 + (\frac{\gamma}{2} - \omega_1)^2] [\omega^2 + (\frac{\gamma}{2} + \omega_1)^2]} \left\{ [(\frac{\gamma}{2})^2 - \omega^2 - \omega_1^2] \omega_1 \cos[\omega(t-t_0)] + \gamma\omega\omega_1 \sin[\omega(t-t_0)] \right. \\
&\quad \left. - e^{-\frac{\gamma}{2}(t-t_0)} \left\{ [(\frac{\gamma}{2})^2 - \omega^2 - \omega_1^2] \omega_1 \cosh[\omega_1(t-t_0)] + [(\frac{\gamma}{2})^2 + \omega^2 - \omega_1^2] (\frac{\gamma}{2}) \sinh[\omega_1(t-t_0)] \right\} \right\}, \tag{A.40}
\end{aligned}$$

onde  $\omega_1 = \sqrt{(\frac{\gamma}{2})^2 - \omega_0^2}$ .

A abordagem do *ansatz*, usada para encontrar a solução do sistema massa-mola amortecido e não forçado, fornece a resposta da situação homogênea, em que o movimento irá cessar após um período de tempo a partir do início da dinâmica. Esse intervalo de tempo depende das condições iniciais e das características físicas do sistema. Entretanto, no caso forçado, num primeiro momento, o movimento pode ser mais complicado devido a combinação das respostas homogênea e particular. O comportamento que o sistema descreve nessas condições, entre um estado inicial fora do equilíbrio até o momento em que apenas a influência externa guia seu movimento, é chamado de *período transiente*. Ao intervalo de tempo até que o período transiente cesse, dá-se o nome de *tempo de relaxação*. No contexto do sistema massa-mola, seria o tempo transcorrido para que as perturbações devidas às condições iniciais combinadas à efeitos da força aplicada, como por exemplo os termos com dependência exponencial  $e^{-\frac{\gamma}{2}(t-t_0)}$  nas Eq.(A.38), Eq.(A.39) e Eq.(A.40), terminem.

### A.1.3 Método da transformada de Laplace

Diferente da técnica de Fourier, a técnica de transformada de Laplace é capaz de fornecer a resposta completa do movimento simultaneamente. Aplicando a transformada de Laplace na Eq.(A.5) temos:

$$\mathcal{L}\{\ddot{x}(t) + \gamma \dot{x}(t) + \omega_0^2 x(t); s\} = \mathcal{L}\{f(t); s\} \tag{A.41a}$$

$$\begin{aligned}
[s^2 \mathcal{L}\{x(t); s\} - s x(0^+) - \dot{x}(0^+)] + \gamma [s \mathcal{L}\{x(t); s\} - x(0^+)] \\
+ \omega_0^2 \mathcal{L}\{x(t); s\} = \mathcal{L}\{f(t); s\} \tag{A.41b}
\end{aligned}$$

$$\mathcal{L}\{x(t); s\} = \frac{\mathcal{L}\{f(t); s\}}{s^2 + \gamma s + \omega_0^2} + \frac{(\gamma + s)x(0^+) + \dot{x}(0^+)}{s^2 + \gamma s + \omega_0^2}, \tag{A.41c}$$

note que podemos reescrever o denominador completando o quadrado perfeito, assim a expressão para  $\tilde{x}(s) = \mathcal{L}\{x(t); s\}$  se torna:

$$\tilde{x}(s) = \frac{\tilde{f}(s)}{\left(s + \frac{\gamma}{2}\right)^2 + [\omega_0^2 - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2]} + \frac{(\gamma + s)x(0^+) + \dot{x}(0^+)}{\left(s + \frac{\gamma}{2}\right)^2 + [\omega_0^2 - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2]}, \quad (\text{A.42})$$

o primeiro termo depende da forma da força aplicada  $f(t)$ , já o segundo termo pode ser avaliado imediatamente. As quantidades  $x(0)$  e  $\dot{x}(0)$  são constantes para uma dada configuração inicial, assim, podemos reescrever o segundo termo na Eq.(A.42) da seguinte forma:

$$\frac{\frac{\gamma}{2}x(0) + \dot{x}(0)}{\left(s + \frac{\gamma}{2}\right)^2 + [\omega_0^2 - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2]} + \frac{(s + \frac{\gamma}{2})x(0)}{\left(s + \frac{\gamma}{2}\right)^2 + [\omega_0^2 - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2]}, \quad (\text{A.43})$$

aplicando a transformada de Laplace inversa encontramos a parte homogênea do termo transiente da solução do oscilador amortecido e forçado. Como o numerador do primeiro termo na Eq.(A.43) é uma constante, temos que:

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{1}{\left(s + \frac{\gamma}{2}\right)^2 + [\omega_0^2 - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2]}; t\right\} = \begin{cases} e^{-\frac{\gamma}{2}t} \frac{\sin\left[\sqrt{\omega_0^2 - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} t\right]}{\sqrt{\omega_0^2 - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}}, & \frac{\gamma}{2} < \omega_0 \\ t e^{-\frac{\gamma}{2}t}, & \frac{\gamma}{2} = \omega_0 \\ e^{-\frac{\gamma}{2}t} \frac{\sinh\left[\sqrt{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 - \omega_0^2} t\right]}{\sqrt{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 - \omega_0^2}}, & \frac{\gamma}{2} > \omega_0 \end{cases}, \quad (\text{A.44})$$

já o segundo termo da Eq.(A.43), sem estar multiplicado pela constante  $x(0)$ , tem transformada de Laplace inversa igual a:

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{(s + \frac{\gamma}{2})}{\left(s + \frac{\gamma}{2}\right)^2 + [\omega_0^2 - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2]}; t\right\} = \begin{cases} e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos\left[\sqrt{\omega_0^2 - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} t\right], & \frac{\gamma}{2} < \omega_0 \\ e^{-\frac{\gamma}{2}t}, & \frac{\gamma}{2} = \omega_0 \\ e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cosh\left[\sqrt{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 - \omega_0^2} t\right], & \frac{\gamma}{2} > \omega_0 \end{cases}. \quad (\text{A.45})$$

Dessa maneira, obtemos a solução do problema aplicando a transformada de Laplace inversa na expressão Eq.(A.42):

$$x(t) = \mathcal{L}^{-1}\{\tilde{x}(s); t\} = x_p(t) + x_h(t), \quad (\text{A.46})$$

a solução particular  $x_p$  é obtida uma vez que conhecemos a forma da força aplicada, que, por convolução, já conhecemos; e a solução homogênea  $x_h$  é dada por:

$$x_h(t) = \begin{cases} e^{-\frac{\gamma}{2}t} \left\{ \left[ \frac{\gamma}{2}x(0) + \dot{x}(0) \right] \frac{1}{\omega_1} \sin(\omega_1 t) + x(0) \cos(\omega_1 t) \right\}, & \frac{\gamma}{2} < \omega_0 \\ e^{-\frac{\gamma}{2}t} \left\{ \left[ \frac{\gamma}{2}x(0) + \dot{x}(0) \right] t + x(0) \right\}, & \frac{\gamma}{2} = \omega_0 \\ e^{-\frac{\gamma}{2}t} \left\{ \left[ \frac{\gamma}{2}x(0) + \dot{x}(0) \right] \frac{1}{\omega_1^*} \sinh(\omega_1^* t) + x(0) \cosh(\omega_1^* t) \right\}, & \frac{\gamma}{2} > \omega_0 \end{cases}, \quad (\text{A.47})$$

onde  $\omega_1 = \sqrt{\omega_0^2 - (\frac{\gamma}{2})^2}$  e  $\omega_1^* = \sqrt{(\frac{\gamma}{2})^2 - \omega_0^2}$ , de acordo com as soluções encontradas usando o método de Euler dos *ansatzs*, Eq.(A.12), Eq.(A.13) e Eq.(A.14), onde podemos identificar a forma das constantes  $C_1$  e  $C_2$  em termos das condições iniciais. Considerando uma força externa da forma Eq.(A.37), as Figuras A.1, A.2 e A.3 mostram o comportamento da solução  $x(t) = x_h(t) + x_p(t)$  para cada um dos três casos possíveis, com as soluções particulares Eqs.(A.38), (A.39) e (A.40), respectivamente.

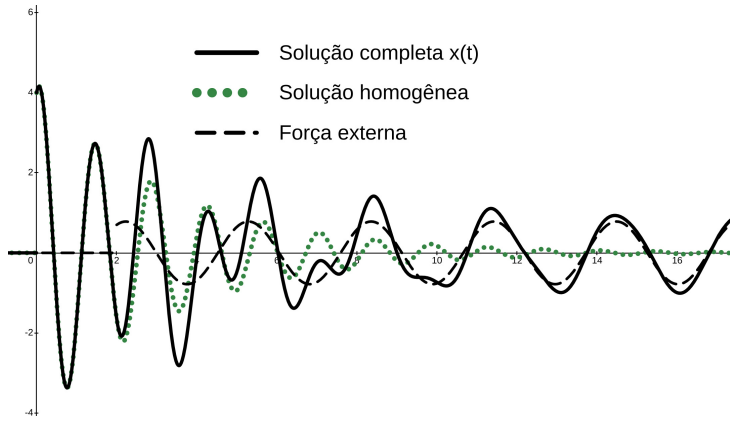


Figura A.1: Gráfico da solução do oscilador subamortecido e forçado em função do tempo, com solução particular Eq.(A.38). Foram usados:  $\omega_0 = 4,5$ ,  $x_0 = 4,0$ ,  $v_0 = 5,2$ ,  $\gamma = 0,6$ ,  $\omega = 2,05$ ,  $A = 0,7$ ,  $g' = 0,5$  e  $g'' = 1,0$  (unidades arbitrárias).

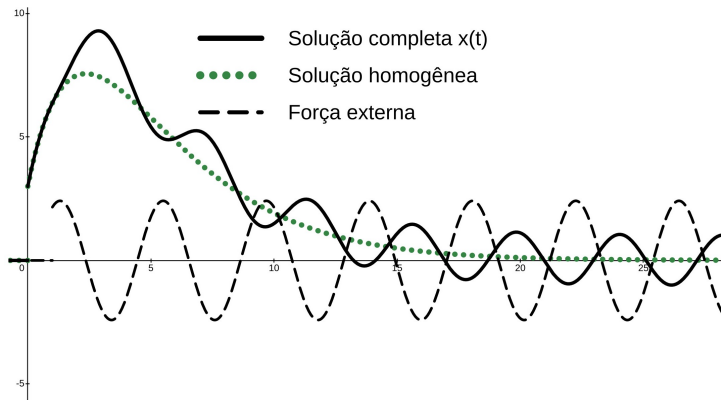


Figura A.2: Gráfico da solução do oscilador com amortecimento crítico e forçado em função do tempo, com solução particular Eq.(A.39). Foram usados:  $\omega_0 = 0,8$ ,  $x_0 = 3,0$ ,  $v_0 = 5,0$ ,  $\gamma = 0,7$ ,  $\omega = 1,5$ ,  $A = 1,2$ ,  $g' = 0,9$  e  $g'' = 1,8$  (unidades arbitrárias).

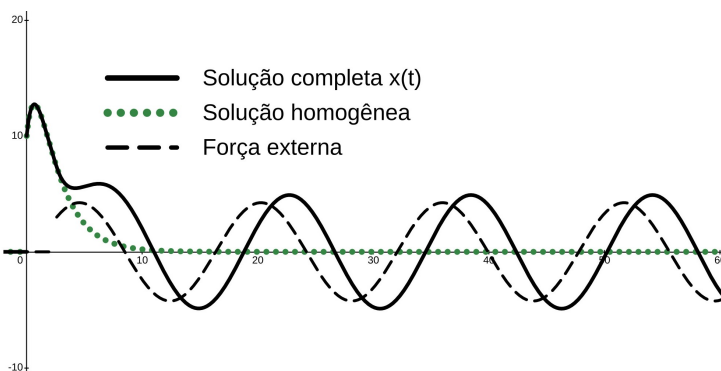


Figura A.3: Gráfico da solução do oscilador superamortecido e forçado em função do tempo, com solução particular Eq.(A.40). Foram usados:  $\omega_0 = 0,8$ ,  $x_0 = 10,0$ ,  $v_0 = 10,0$ ,  $\gamma = 1,8$ ,  $\omega = 0,4$ ,  $A = 3,0$ ,  $g' = 1,0$  e  $g'' = 1,0$  (unidades arbitrárias).

## A.2 Pequenas oscilações de sistemas discretos

Considere um sistema discreto composto de  $N$  partículas em  $d$  dimensões espaciais, tal que existem  $n = d \times N$  graus de liberdade (desconsiderando possíveis vínculos ou simetrias que reduzam esse número). As partículas possuem massas  $m_i$  e, numa situação de equilíbrio, o sistema se encontra disposto conforme sua estrutura inerente, descrita pelo conjunto de vetores posição:

$$\{\mathbf{r}_0\} = \{\mathbf{r}_0^1, \dots, \mathbf{r}_0^N\}, \quad (\text{A.48})$$

que localizam as partículas:

$$\mathbf{r}_0^i = \sum_{\alpha=1}^d r_{0,\alpha}^i \hat{e}_\alpha, \quad (\text{A.49})$$

quando as partículas são deslocadas de suas posições de referência, temos que sua nova posição é dada por:

$$\mathbf{r}^i = \mathbf{r}_0^i + \mathbf{u}^i = \sum_{\alpha=1}^d r_\alpha^i \hat{e}_\alpha, \quad (\text{A.50})$$

onde,

$$\mathbf{u}^i = \sum_{\alpha=1}^d u_\alpha^i \hat{e}_\alpha, \quad (\text{A.51})$$

são os deslocamentos para cada partícula. A posição relativa entre partículas é dada por:

$$\mathbf{r}^{ij} = \mathbf{r}^j - \mathbf{r}^i = \mathbf{r}_0^{ij} + \mathbf{u}^{ij}. \quad (\text{A.52})$$

A análise que faremos sobre a situação do sistema utiliza a formulação Lagrangiana da mecânica. A função Lagrangiana é definida como:

$$L = T - U \quad (\text{A.53})$$

onde,  $T$  é a energia cinética total e  $U$  a energia potencial total do sistema. A energia cinética é descrita como:

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i (\dot{\mathbf{r}}^i)^2, \quad (\text{A.54})$$

onde  $\dot{\mathbf{r}}^i$  são as velocidades das partículas. Note que podemos expressar um sistema qualquer em termos de coordenadas generalizadas  $\mathbf{q}^i$ :

$$\mathbf{q}^i = \mathbf{q}^i(\mathbf{r}^1, \mathbf{r}^2, \dots, \mathbf{r}^N, t), \quad (\text{A.55})$$

sobre as quais podemos definir uma transformação de coordenadas, passando de  $\mathbf{r}^i$  para  $\mathbf{q}^i$ , da forma:

$$\mathbf{r}^i = \mathbf{r}^i(\mathbf{q}^1, \mathbf{q}^2, \dots, \mathbf{q}^N, t), \quad (\text{A.56})$$

onde se assumem  $n = d \times N$  coordenadas independentes e o tempo. Assim, podemos escrever  $\dot{\mathbf{r}}^i$  em termos das coordenadas generalizadas:

$$\dot{\mathbf{r}}^i = \frac{d\mathbf{r}^i}{dt} = \sum_{\alpha=1}^d \sum_{j=1}^N \frac{\partial \mathbf{r}^i}{\partial q_{\alpha}^j} \dot{q}_{\alpha}^j + \frac{\partial \mathbf{r}^i}{\partial t}, \quad (\text{A.57})$$

substituindo na Eq.(A.54), temos que:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \left( \sum_{\alpha=1}^d \sum_{j=1}^N \frac{\partial \mathbf{r}^i}{\partial q_{\alpha}^j} \dot{q}_{\alpha}^j + \frac{\partial \mathbf{r}^i}{\partial t} \right) \cdot \left( \sum_{\beta=1}^d \sum_{k=1}^N \frac{\partial \mathbf{r}^i}{\partial q_{\beta}^k} \dot{q}_{\beta}^k + \frac{\partial \mathbf{r}^i}{\partial t} \right) \quad (\text{A.58a})$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \left( \frac{\partial \mathbf{r}^i}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^d \sum_{j=1}^N \left( 2 \sum_{i=1}^N m_i \frac{\partial \mathbf{r}^i}{\partial t} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}^i}{\partial q_{\alpha}^j} \right) \dot{q}_{\alpha}^j \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^d \sum_{j,k=1}^N \left( \sum_{i=1}^N m_i \frac{\partial \mathbf{r}^i}{\partial q_{\alpha}^j} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}^i}{\partial q_{\beta}^k} \right) \dot{q}_{\alpha}^j \dot{q}_{\beta}^k \end{aligned} \quad (\text{A.58b})$$

$$= M_0 + \sum_{\alpha=1}^d \sum_{j=1}^N M_{\alpha}^j \dot{q}_{\alpha}^j + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^d \sum_{j,k=1}^N M_{\alpha\beta}^{jk} \dot{q}_{\alpha}^j \dot{q}_{\beta}^k \quad (\text{A.58c})$$

tal que a energia cinética fica escrita como uma soma de funções homogêneas das velocidades generalizadas. O primeiro termo  $M_0$  independe das velocidades, já o segundo termo tem dependência linear e o terceiro tem dependência quadrática. No cenário onde as equações de transformação Eq.(A.56) não dependem explicitamente do tempo, apenas o último termo é não nulo, e a energia cinética será uma forma quadrática das velocidades generalizadas. Uma situação como essa ocorre quando os vínculos são independentes do tempo (vínculos esclerônomos).

A configuração de equilíbrio do sistema é descrita, em termos das coordenadas generalizadas, como o conjunto:

$$\{q_0\} = \{\mathbf{q}_0^1, \dots, \mathbf{q}_0^N\}, \quad (\text{A.59})$$

tal que as coordenadas deslocadas a partir dessa configuração são dadas por:

$$\mathbf{q}^i = \mathbf{q}_0^i + \mathbf{a}^i, \quad (\text{A.60})$$

onde  $\mathbf{a}^i$  são deslocamentos generalizados. Assim, a energia cinética enquanto forma quadrática nas velocidades generalizadas fica escrita da seguinte maneira:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^d \sum_{i,j=1}^N M_{\alpha\beta}^{ij} \dot{a}_{\alpha}^i \dot{a}_{\beta}^j, \quad (\text{A.61})$$

onde os coeficientes  $M_{\alpha\beta}^{ij}$  são simétricos e, no geral, funções das coordenadas generalizadas, tal que podemos expandi-los entorno das posições de equilíbrio:

$$M_{\alpha\beta}^{ij} = M_{\alpha\beta}^{ij}(\mathbf{q}_0^1, \dots, \mathbf{q}_0^N) + \sum_{\mu=1}^d \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial M_{\alpha\beta}^{ij}}{\partial q_{\mu}^k} \right)_{\{q_0\}} a_{\mu}^k + \dots, \quad (\text{A.62})$$

a menor aproximação não-nula da energia cinética, que já é quadrática nas velocidades generalizadas, é obtida utilizando apenas o primeiro termo da expansão de  $M_{\alpha\beta}^{ij}$ . Denotando os valores constantes das funções  $M_{\alpha\beta}^{ij}$  no equilíbrio por:

$$\mathcal{M}_{\alpha\beta}^{ij} := M_{\alpha\beta}^{ij}(\{q_0\}), \quad (\text{A.63})$$

temos que:

$$T \approx \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^d \sum_{i, j=1}^N \mathcal{M}_{\alpha\beta}^{ij} \dot{a}_{\alpha}^i \dot{a}_{\beta}^j, \quad (\text{A.64})$$

onde os coeficientes constantes  $\mathcal{M}_{\alpha\beta}^{ij}$  também são simétricos nos índices  $i, j$  e  $\alpha, \beta$ .

Numa situação de equilíbrio do sistema, estamos num valor de mínimo da energia potencial  $U(\{q_0\})$ . A primeira derivada da energia potencial em relação a cada coordenada da configuração de equilíbrio  $\{q_0\}$  é nula:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial q_{\alpha}^i} \right)_{\{q_0\}} = 0, \quad \begin{cases} i = 1, \dots, N \\ \alpha = 1, \dots, d \end{cases}, \quad (\text{A.65})$$

fazendo uma expansão em série do potencial, levando em consideração até termos de segunda ordem nos pequenos deslocamentos, teremos uma aproximação da forma:

$$U = U(\{q_0\}) + \sum_{\alpha=1}^d \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial U}{\partial q_{\alpha}^i} \right)_{\{q_0\}} a_{\alpha}^i + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^d \sum_{i, j=1}^N \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_{\alpha}^i \partial q_{\beta}^j} \right)_{\{q_0\}} a_{\alpha}^i a_{\beta}^j + \dots, \quad (\text{A.66})$$

onde o primeiro termo é constante, o segundo termo é nulo devido a Eq.(A.65), restando apenas o terceiro termo, tal que obtemos a energia potencial na forma quadrática nos deslocamentos generalizados:

$$U \approx \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^d \sum_{i, j=1}^N \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{ij} a_{\alpha}^i a_{\beta}^j, \quad (\text{A.67})$$

onde:

$$\mathcal{H}_{\alpha\beta}^{ij} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_{\alpha}^i \partial q_{\beta}^j} \right)_{\{q_0\}}, \quad (\text{A.68})$$

são os elementos da matriz hessiana  $\mathcal{H}$  da função multivariada da energia potencial. Esses coeficientes são constantes e simétricos nos índices  $(i, \alpha)$  e  $(j, \beta)$ . A matriz hessiana é um objeto matemático que descreve a curvatura local de uma função de muitas variáveis. Fisicamente, as derivadas segundas da energia potencial, em relação as coordenadas  $\mathbf{r}^i$ , compõem os elementos da matriz de constantes de força  $\Phi$ , um outro nome para a matriz hessiana neste contexto:

$$\Phi_{\alpha\beta}^{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial r_\alpha^i \partial r_\beta^j} = - \frac{\partial F_\alpha^i}{\partial r_\beta^j}, \quad (\text{A.69})$$

para forças conservativas. Essa matriz representa todas as “constantes de mola” efetivas entre as partículas, ou, doutra forma, as taxas de variação nas forças atuando nas partículas devido ao deslocamento de uma delas. Na literatura, a matriz hessiana da energia potencial é também tratada como a matriz dinâmica  $\mathcal{D}$ , que pode ser definida como:

$$\mathcal{D} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{M}}} \left[ \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r_\alpha^i \partial r_\beta^j} \right)_{\{r_0\}} \right] \frac{1}{\sqrt{\mathcal{M}}}, \quad (\text{A.70})$$

cujos elementos são da forma:

$$\mathcal{D}_{\alpha\beta}^{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \left[ \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r_\alpha^i \partial r_\beta^j} \right)_{\{r_0\}} \right], \quad (\text{A.71})$$

porém, esta definição é promovida em conjunto com a escolha dos deslocamentos reais como sendo  $\mathbf{u} := \sqrt{\mathcal{M}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ , em que estes vetores tem  $n = d \times N$  dimensões [8, 38]. Ainda que seja comum associar o nome matriz dinâmica à transformada de Fourier da matriz hessiana, convenção usada em física do estado sólido [9].

Dessa forma, reescrevemos a Lagrangiana do sistema para descrever pequenas oscilações ao redor da configuração de equilíbrio  $\{q_0\}$  utilizando Eq.(A.64) e Eq.(A.67):

$$L = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^d \sum_{i,j=1}^N \mathcal{M}_{\alpha\beta}^{ij} \dot{a}_\alpha^i \dot{a}_\beta^j - \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^d \sum_{i,j=1}^N \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{ij} a_\alpha^i a_\beta^j, \quad (\text{A.72})$$

que pode ser escrita em forma matricial:

$$L = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{a}}^T \mathcal{M} \dot{\mathbf{a}} - \frac{1}{2} \mathbf{a}^T \mathcal{H} \mathbf{a}, \quad (\text{A.73})$$

onde as matrizes quadradas são  $n$  por  $n$ , em que  $n = d \times N$ , e as matrizes coluna, ou vetores, são  $n$  por 1. As equações de movimento que podemos extrair da Lagrangiana são dadas pelas equações de Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{a}_\mu^k} \right) - \frac{\partial L}{\partial a_\mu^k} = 0, \quad \begin{cases} k = 1, \dots, N \\ \mu = 1, \dots, d \end{cases} \quad (\text{A.74})$$

tal que teremos uma equação para cada coordenada  $a_\alpha^i$ , que são da forma:

$$\sum_{\alpha=1}^d \sum_{i=1}^N (\mathcal{M}_{\alpha\mu}^{ik} \ddot{a}_\alpha^i + \mathcal{H}_{\alpha\mu}^{ik} a_\alpha^i) = 0, \quad \begin{cases} k = 1, \dots, N \\ \mu = 1, \dots, d \end{cases} \quad (\text{A.75})$$

ou, podemos escrever esse sistema de  $d \times N$  equações acopladas na forma matricial:

$$\mathcal{M} \ddot{\mathbf{a}} + \mathcal{H} \mathbf{a} = 0. \quad (\text{A.76})$$

Dâ-se o nome de *modos normais de vibração* para as pequenas oscilações que ocorrem em torno da configuração de equilíbrio, em que todas as coordenadas independentes vibram com a mesma frequência [41]. É conveniente substituir as funções reais  $a_\alpha^i(t)$  por funções complexas:

$$\operatorname{Re}\{z_\alpha^i(t)\} = a_\alpha^i(t) , \quad (\text{A.77})$$

onde:

$$z_\alpha^i(t) = z_\alpha^{i(0)} e^{i\omega t} , \quad (\text{A.78})$$

é a solução proposta, em que todas as coordenadas vibram com mesma frequência  $\omega$  e,  $z_\alpha^{i(0)}$  é uma amplitude complexa constante. Substituindo esse ansatz no sistema de equações diferenciais, teremos:

$$\sum_{\alpha=1}^d \sum_{i=1}^N (\mathcal{H}_{\alpha\mu}^{ik} - \omega^2 \mathcal{M}_{\alpha\mu}^{ik}) z_\alpha^{i(0)} = 0 , \quad \begin{cases} k = 1, \dots, N \\ \mu = 1, \dots, d \end{cases} \quad (\text{A.79})$$

ou, na forma matricial:

$$(\mathcal{H} - \omega^2 \mathcal{M}) \mathbf{z}^{(0)} = 0 , \quad (\text{A.80})$$

para as quais só há soluções não-triviais para  $\mathbf{z}^{(0)}$  se a matriz  $(\mathcal{H} - \omega^2 \mathcal{M})$  for singular, isto é, se:

$$\det(\mathcal{H} - \omega^2 \mathcal{M}) = 0 , \quad (\text{A.81})$$

o que é a equação secular, ou, característica, do sistema, uma equação de grau  $n = d \times N$  na quantidade  $\omega^2$ . As raízes desta equação, que são as autofrequências, são todas reais e positivas,  $(\omega_\rho^s)^2 > 0$ ,  $s = 1, \dots, N$  e  $\rho = 1, \dots, d$ , neste caso. Já os autovetores associados,  $\mathbf{h}_{(\rho)}^{(s)}$ , também são reais e positivos, e cada um deles satisfaz a uma das equações:

$$[\mathcal{H} - (\omega_\rho^s)^2 \mathcal{M}] \mathbf{h}_{(\rho)}^{(s)} = 0 , \quad \begin{cases} s = 1, \dots, N \\ \rho = 1, \dots, d \end{cases} . \quad (\text{A.82})$$

Existe um conjunto de  $n = d \times N$  autovetores linearmente independentes para a Eq.(A.80), e mesmo quando há degenerescência, i.e., autofrequências iguais, é possível construir um conjunto de autovetores todos independentes. Dada essa propriedade, a solução completa da equação de movimento do sistema é a combinação linear de todos os modos normais de vibração, um para cada autofrequência:

$$\mathbf{z}_{(\rho)}^{(s)}(t) = \mathbf{h}_{(\rho)}^{(s)} e^{i\omega_\rho^s t} , \quad \begin{cases} s = 1, \dots, N \\ \rho = 1, \dots, d \end{cases} , \quad (\text{A.83})$$

tal que a solução geral é:

$$\mathbf{z}(t) = \sum_{\rho=1}^d \sum_{s=1}^N C_{(\rho)}^{(s)} \mathbf{z}_{(\rho)}^{(s)}(t) = \sum_{\rho=1}^d \sum_{s=1}^N C_{(\rho)}^{(s)} \mathbf{h}_{(\rho)}^{(s)} e^{i\omega_\rho^s t} , \quad (\text{A.84})$$

em que os coeficientes  $C_{(\rho)}^{(s)}$  são complexos. Escrevendo-os na forma polar,  $C_{(\rho)}^{(s)} = c_{(\rho)}^{(s)} e^{i\phi_{\rho}^s}$ , onde  $c_{(\rho)}^{(s)}$  e  $\phi_{\rho}^s$  são reais e definidos pelas condições iniciais, a solução real é:

$$\mathbf{a}(t) = \text{Re}\{\mathbf{z}(t)\} = \sum_{\rho=1}^d \sum_{s=1}^N c_{(\rho)}^{(s)} \mathbf{h}_{(\rho)}^{(s)} \cos(\omega_{\rho}^s t + \phi_{\rho}^s). \quad (\text{A.85})$$

Repare que, como temos um modo normal de vibração para cada autofrequência, é plausível que o conjunto de equações diferenciais seja equivalente a uma coleção de osciladores harmônicos independentes. Portanto, espera-se que haja um conjunto de coordenadas que transforme a Lagrangiana do sistema em uma soma de Lagrangianas de osciladores desacoplados, cada um associado a uma das autofrequências. Essas coordenadas são chamadas de coordenadas normais,  $g_{\alpha}^i(t)$ . A conexão entre as coordenadas se dá por meio da transformação:

$$\mathbf{a}(t) = \mathcal{A} \mathbf{g}(t), \quad (\text{A.86})$$

em que  $\mathcal{A}$  é uma matriz de termos constantes, chamada de matriz modal.

Para que a Lagrangiana Eq.(A.73) seja desacoplada, a matriz modal que transforma as coordenadas deve diagonalizar ambas matrizes,  $\mathcal{H}$  e  $\mathcal{M}$ , simultaneamente. Isso pode ser alcançado definindo-se um produto escalar no espaço dos vetores de  $n = d \times N$  componentes:

$$(\mathbf{a}, \mathbf{w}) = \sum_{\alpha, \beta=1}^d \sum_{i, j=1}^N \mathcal{M}_{\alpha\beta}^{ij} a_{\alpha}^i w_{\beta}^j, \quad (\text{A.87})$$

onde  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{w}$  são dois vetores quaisquer deste espaço.

Note que, se todas as  $n = d \times N$  autofrequências encontradas na Eq.(A.81) são distintas, os autovetores associados já serão todos ortogonais, mesmo sobre o produto escalar Eq.(A.87). Mas, se houver degenerescência, podemos construir um conjunto de autovetores todos ortogonais entre si através de combinações lineares (análogo ao método de ortogonalização de Gram-Schmidt). Esse conjunto terá vetores linearmente independentes, mas, se também são normalizados tal que satisfazem o produto escalar Eq.(A.87), podemos definir a matriz modal como:

$$\mathcal{A} = \begin{bmatrix} \mathbf{h}_{1(1)}^{1(1)} & \mathbf{h}_{1(2)}^{1(1)} & \cdots & \mathbf{h}_{1(d)}^{1(N)} \\ \mathbf{h}_{2(1)}^{1(1)} & \mathbf{h}_{2(2)}^{1(1)} & \cdots & \mathbf{h}_{2(d)}^{1(N)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{h}_{d(1)}^{N(1)} & \mathbf{h}_{d(2)}^{N(1)} & \cdots & \mathbf{h}_{d(d)}^{N(N)} \end{bmatrix}, \quad (\text{A.88})$$

tal que seus elementos são da forma:

$$\mathcal{A}_{\alpha\rho}^{is} = \mathbf{h}_{\alpha(\rho)}^{i(s)}, \quad (\text{A.89})$$

onde  $(i, \alpha)$  indicam a linha,  $(s, \rho)$  indicam a coluna na matriz e  $\mathbf{h}_{\alpha}^i$  são as componentes dos vetores  $\mathbf{h}$  normalizados. Assim, podemos verificar a condição de ortonormalidade:

$$\left( \mathbf{h}_{(\xi)}^{(r)}, \mathbf{h}_{(\rho)}^{(s)} \right) = \left( \mathbf{h}_{(\xi)}^{(r)} \right)^T \mathcal{M} \mathbf{h}_{(\rho)}^{(s)} = \delta_{\xi\rho}^{rs}, \quad (\text{A.90})$$

por meio da aplicação direta do produto escalar Eq.(A.87):

$$\begin{aligned} \left( \mathbf{h}_{(\xi)}^{(r)}, \mathbf{h}_{(\rho)}^{(s)} \right) &= \sum_{\alpha,\beta=1}^d \sum_{i,j=1}^N \mathcal{M}_{\alpha\beta}^{ij} \mathbf{h}_{\alpha(\xi)}^{i(r)} \mathbf{h}_{\beta(\rho)}^{j(s)} = \sum_{\alpha,\beta=1}^d \sum_{i,j=1}^N \mathcal{A}_{\alpha\xi}^{ir} \mathcal{M}_{\alpha\beta}^{ij} \mathcal{A}_{\beta\rho}^{js} \\ &= \sum_{\alpha=1}^d \sum_{i=1}^N \mathcal{A}_{\alpha\xi}^{ir} (\mathcal{M}\mathcal{A})_{\alpha\rho}^{is} = \sum_{\alpha=1}^d \sum_{i=1}^N (\mathcal{A}^T)_{\xi\alpha}^{ri} (\mathcal{M}\mathcal{A})_{\alpha\rho}^{is} \\ &= (\mathcal{A}^T \mathcal{M} \mathcal{A})_{\xi\rho}^{rs} = (\mathcal{I})_{\xi\rho}^{rs}, \end{aligned} \quad (\text{A.91})$$

que representa a chamada transformação de congruência que diagonaliza  $\mathcal{M}$ , tornando-a uma matriz identidade  $n$  por  $n$ :

$$\mathcal{A}^T \mathcal{M} \mathcal{A} = \mathcal{I}_{n \times n}. \quad (\text{A.92})$$

Como os autovetores normalizados  $\mathbf{h}_{(\rho)}^{(s)}$  também são soluções da equação característica:

$$[\mathcal{H} - (\omega_\rho^s)^2 \mathcal{M}] \mathbf{h}_{(\rho)}^{(s)} = 0, \quad \begin{cases} s = 1, \dots, N \\ \rho = 1, \dots, d \end{cases}, \quad (\text{A.93})$$

temos que:

$$\sum_{\nu=1}^d \sum_{\ell=1}^N \left[ \mathcal{H}_{\mu\nu}^{k\ell} \mathbf{h}_{\nu(\rho)}^{\ell(s)} - (\omega_\rho^s)^2 \mathcal{M}_{\mu\nu}^{k\ell} \mathbf{h}_{\nu(\rho)}^{\ell(s)} \right] = 0, \quad (\text{A.94a})$$

$$\sum_{\nu=1}^d \sum_{\ell=1}^N \mathcal{H}_{\mu\nu}^{k\ell} \mathcal{A}_{\nu\rho}^{\ell s} = (\omega_\rho^s)^2 \sum_{\nu=1}^d \sum_{\ell=1}^N \mathcal{M}_{\mu\nu}^{k\ell} \mathcal{A}_{\nu\rho}^{\ell s}, \quad (\text{A.94b})$$

$$(\mathcal{H}\mathcal{A})_{\mu\rho}^{ks} = (\omega_\rho^s)^2 (\mathcal{M}\mathcal{A})_{\mu\rho}^{ks}, \quad (\text{A.94c})$$

onde  $k = 1, \dots, N$  e  $\mu = 1, \dots, d$ , assim:

$$\mathcal{A}^T \mathcal{H} \mathcal{A} = (\omega_\rho^s)^2 \mathcal{A}^T \mathcal{M} \mathcal{A} \quad (\text{A.95a})$$

$$\mathcal{A}^T \mathcal{H} \mathcal{A} = (\omega_\rho^s)^2 \mathcal{I}, \quad (\text{A.95b})$$

logo, ambas matrizes,  $\mathcal{M}$  e  $\mathcal{H}$ , são diagonalizadas pela matriz modal  $\mathcal{A}$ .

Assim, usando a transformação Eq.(A.86) substituímos as coordenadas dos deslocamentos (generalizados)  $\mathbf{a}$ , na Lagrangiana Eq.(A.73), pelas coordenadas normais:

$$L = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{g}}^T \mathcal{A}^T \mathcal{M} \mathcal{A} \dot{\mathbf{g}} - \frac{1}{2} \mathbf{g}^T \mathcal{A}^T \mathcal{H} \mathcal{A} \mathbf{g} \quad (\text{A.96a})$$

$$= \frac{1}{2} [\dot{\mathbf{g}}^T \dot{\mathbf{g}} - (\omega_\alpha^i)^2 \mathbf{g}^T \mathbf{g}] \quad (\text{A.96b})$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^d \sum_{i=1}^N [(\dot{g}_\alpha^i)^2 - (\omega_\alpha^i)^2 (g_\alpha^i)^2], \quad (\text{A.96c})$$

tal que as equações de movimento são:

$$\ddot{g}_\mu^k + (\omega_\mu^k)^2 g_\mu^k = 0, \quad \begin{cases} k = 1, \dots, N \\ \mu = 1, \dots, d \end{cases}, \quad (\text{A.97})$$

cujas soluções são da forma:

$$g_\mu^k(t) = \bar{c}_\mu^k \cos(\omega_\mu^k t + \phi_\mu^k). \quad (\text{A.98})$$

Em coordenadas normais, um modo normal de vibração é a solução em que apenas uma das coordenadas oscila com uma das autofrequências possíveis e as outras coordenadas são identicamente nulas. Para obter a solução em termos das coordenadas originais, basta aplicar a transformação Eq.(A.86), tal que um modo normal envolverá o movimento de todas as coordenadas com uma mesma frequência.

### A.2.1 Modelo triatômico

Como um exemplo de sistema discreto, considere um sistema formado por três massas (pontuais) conectadas por três molas (ideais) cuja configuração de equilíbrio é a de um triângulo equilátero. O referencial tem origem no centro de massa do sistema, o baricentro do triângulo. Por simplicidade, as massas,  $m^i = m$ , e as constantes de forças das molas,  $k^{ij} = k^{ji} = k$ , são todas iguais para os respectivos elementos, como mostra a Figura A.4. As molas tem comprimento de equilíbrio  $\ell^{ij} = \ell^{ji} = \ell$ . Ademais, a vibração do sistema dá-se inteiramente no plano.

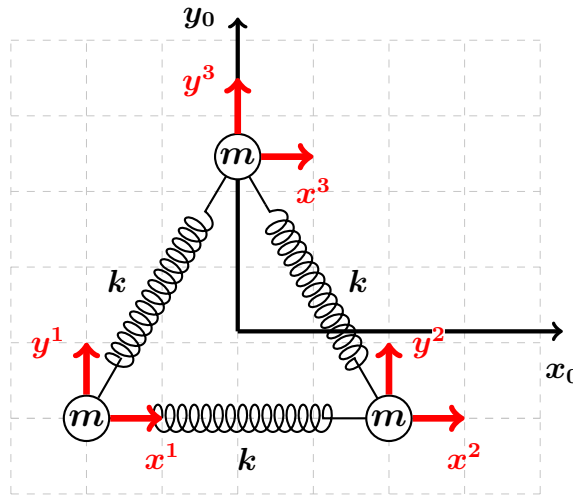


Figura A.4: Sistema de três massas e molas ideais em sua configuração de equilíbrio na forma de um triângulo equilátero.

As coordenadas das partículas no referencial representado na Figura A.4 são dadas pela expressão Eq.(A.50), tal que:

$$\begin{aligned}
\mathbf{r}^1 &= \mathbf{r}_0^1 + \mathbf{u}^1 = (r_{0,1}^1, r_{0,2}^1) + (u_1^1, u_2^1) = \left(-\frac{\ell}{2}, -\frac{\sqrt{3}\ell}{6}\right) + (x^1, y^1) \\
\mathbf{r}^2 &= \mathbf{r}_0^2 + \mathbf{u}^2 = (r_{0,1}^2, r_{0,2}^2) + (u_1^2, u_2^2) = \left(+\frac{\ell}{2}, -\frac{\sqrt{3}\ell}{6}\right) + (x^2, y^2) \\
\mathbf{r}^3 &= \mathbf{r}_0^3 + \mathbf{u}^3 = (r_{0,1}^3, r_{0,2}^3) + (u_1^3, u_2^3) = \left(0, \frac{\sqrt{3}\ell}{3}\right) + (x^3, y^3).
\end{aligned} \tag{A.99}$$

A energia potencial elástica do sistema é não-nula quando as molas estão estendidas ou comprimidas. Ela é dada pela soma de três termos do tipo  $u_{\text{el}}^{ij}(r^{ij})$ , das interações das massas e molas, em nosso caso, dados pela primeira aproximação na Eq.(A.3), assim:

$$U = \sum_{\langle ij \rangle} u_{\text{el}}^{ij}(r^{ij}) \approx \sum_{\langle ij \rangle} \frac{k^{ij}}{2} (|\mathbf{r}^{ij}| - \ell^{ij})^2 = \sum_{\langle ij \rangle} \frac{k}{2} (|\mathbf{r}^j - \mathbf{r}^i| - \ell)^2, \tag{A.100}$$

da primeira contribuição temos que:

$$\begin{aligned}
|\mathbf{r}^{12}| &= |\mathbf{r}^2 - \mathbf{r}^1| \\
&= \left| \left( \frac{\ell}{2} + x^2, -\frac{\sqrt{3}\ell}{6} + y^2 \right) - \left( -\frac{\ell}{2} + x^1, -\frac{\sqrt{3}\ell}{6} + y^1 \right) \right| \\
&= \sqrt{(\ell + x^2 - x^1)^2 + (y^2 - y^1)^2} \\
&= \sqrt{\ell^2 + 2\ell(x^2 - x^1) + (x^2 - x^1)^2 + (y^2 - y^1)^2} \\
&= \ell \sqrt{1 + \frac{2}{\ell}(x^2 - x^1) + \frac{1}{\ell^2}[(x^2 - x^1)^2 + (y^2 - y^1)^2]},
\end{aligned} \tag{A.101}$$

como estamos lidando com pequenos deslocamentos,  $x^i, y^i \ll \ell$ , desconsideramos os termos quadrados e fazemos uma aproximação de primeira ordem da raiz,  $\sqrt{1+w} \approx 1 + (1/2)w$ , onde  $w \ll 1$ , tal que:

$$\begin{aligned}
|\mathbf{r}^{12}| &= \ell \left[ 1 + \frac{1}{\ell}(x^2 - x^1) + \mathcal{O}(2) \right] \\
&\approx \ell + (x^2 - x^1),
\end{aligned} \tag{A.102}$$

portanto:

$$u_{\text{el}}^{12} \approx \frac{k}{2} (x^2 - x^1)^2, \tag{A.103}$$

e as demais componentes da energia elástica do sistema são obtidas de maneira similar. Assim, a energia potencial total é:

$$\begin{aligned}
U \approx \frac{k}{2} \left\{ (x^2 - x^1)^2 + \left[ \frac{1}{2}(x^3 - x^1) + \frac{\sqrt{3}}{2}(y^3 - y^1) \right]^2 \right. \\
\left. + \left[ \frac{1}{2}(x^2 - x^3) + \frac{\sqrt{3}}{2}(y^3 - y^2) \right]^2 \right\}.
\end{aligned} \tag{A.104}$$

Dessa maneira evidenciamos que a energia potencial apenas depende dos deslocamentos. Podemos definir um vetor de coordenadas generalizadas usando os vetores de

deslocamento  $\mathbf{u}^i$ , de forma que teremos  $\mathbf{a} = [\mathbf{u}^1, \mathbf{u}^2, \mathbf{u}^3] = [x^1, y^1, x^2, y^2, x^3, y^3]$ , como os deslocamentos generalizados em  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0 + \mathbf{a}$ . Portanto, a matriz hessiana  $\mathcal{H}$  (Eq.A.68), tem a forma:

$$\mathcal{H} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_\alpha^i \partial q_\beta^j} \right)_{\{q_0\}} = k \begin{bmatrix} \frac{5}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & -1 & 0 & -\frac{1}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{3}{4} & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{3}{4} \\ -1 & 0 & \frac{5}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{3}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{3}{4} \\ -\frac{1}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{3}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{3}{4} & 0 & \frac{3}{2} \end{bmatrix}, \quad (\text{A.105})$$

onde  $i, j = 1, 2, 3$  são as massas e  $\alpha, \beta = x, y$  são as dimensões. Já, a matriz das massas  $\mathcal{M}$ , é:

$$\mathcal{M} = m \mathcal{I}_{6 \times 6}, \quad (\text{A.106})$$

logo, como a equação secular do sistema é dada por  $\det(\mathcal{H} - \lambda \mathcal{M}) = 0$ , encontramos:

$$m^3 \lambda^3 (2\lambda m - 3k)^2 (\lambda m - 3k) = 0, \quad (\text{A.107})$$

e os autovalores obtidos são:

$$\begin{aligned} \lambda_1 = \lambda_1^1 = \frac{3k}{m} & & \lambda_3 = \lambda_1^2 = \frac{3k}{2m} & & \lambda_5 = \lambda_1^3 = 0 \\ \lambda_2 = \lambda_2^1 = \frac{3k}{2m} & & \lambda_4 = \lambda_2^2 = 0 & & \lambda_6 = \lambda_2^3 = 0, \end{aligned} \quad (\text{A.108})$$

tal que os autovetores associados (ainda não ortonormalizados segundo Eq.A.87) são:

$$\begin{aligned} \mathbf{h}^{(1)} = \mathbf{h}_{(1)}^{(1)} &= \left[ -\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0, 1 \right] & \mathbf{h}^{(4)} = \mathbf{h}_{(2)}^{(2)} &= \left[ \frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, -1, 0 \right] \\ \mathbf{h}^{(2)} = \mathbf{h}_{(2)}^{(1)} &= \left[ -\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0, -1 \right] & \mathbf{h}^{(5)} = \mathbf{h}_{(1)}^{(3)} &= [1, 0, 1, 0, 1, 0] \\ \mathbf{h}^{(3)} = \mathbf{h}_{(1)}^{(2)} &= \left[ -\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 1, 0 \right] & \mathbf{h}^{(6)} = \mathbf{h}_{(2)}^{(3)} &= [0, 1, 0, 1, 0, 1]. \end{aligned} \quad (\text{A.109})$$

Para cada uma das autofrequências ( $\omega = \sqrt{\lambda}$ ) podemos representar as subcomponentes dos autovetores como vetores bidimensionais (unitários, neste caso), um para cada uma das partículas do sistema, que indicam a direção de movimento da partícula no modo normal em questão. A Figura A.5 retrata os modos possíveis. Repare que, se tomamos os vetores sobre o centro de massa do sistema (o baricentro do triângulo), a soma  $\sum_i \mathbf{h}^{i(S)}$  é nula para os modos  $\omega_{1,2,3,4}$  e não-nula para os demais. Isso mostra que os modos de vibração  $\omega_{1,2,3}$  não representam uma movimentação do centro de massa do sistema, assim como o modo  $\omega_4$ , de rotação (rígida). Já os modos  $\omega_{5,6}$  são de translação (rígida).

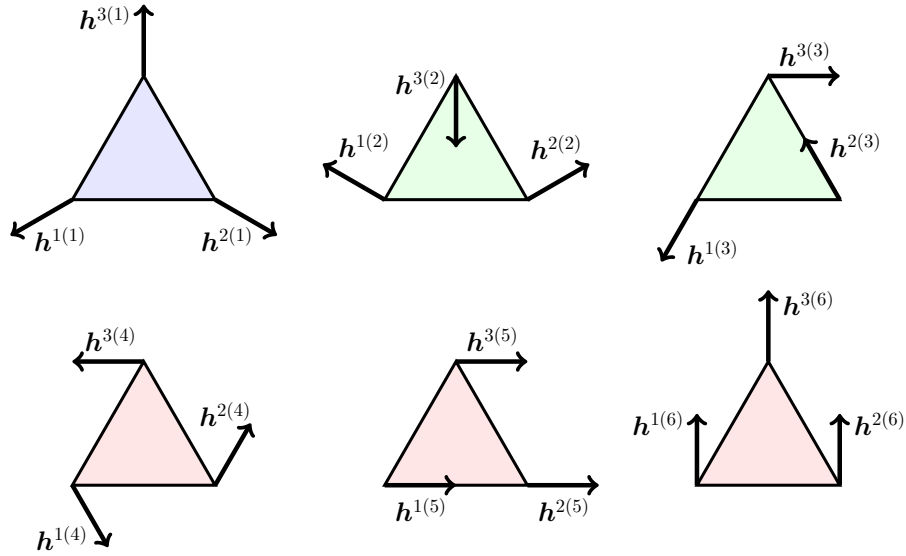


Figura A.5: Representação dos modos normais de vibração do sistema de três massas e molas ideais. Para cada autofrequência ( $\omega_S = \sqrt{\lambda_S}$ ) do sistema o deslocamento das partículas ( $i = 1, \dots, N$ ) é indicado por um vetor  $\mathbf{h}^{i(S)}$ , uma subcomponente dos autovetores  $\mathbf{h}^{(S)} = [\mathbf{h}^{1(S)}, \mathbf{h}^{2(S)}, \dots, \mathbf{h}^{i(S)}]$  (Eq.A.109) da hessiana  $\mathcal{H}$  do sistema (Eq.A.105).

A matriz modal, cujas colunas são  $\mathbf{h}^{(S)}$ , os autovetores (Eq.A.109) ortonormalizados segundo o produto escalar Eq.(A.87), é:

$$\mathcal{A} = \frac{1}{\sqrt{m}} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ -\frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{2\sqrt{3}} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ -\frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{bmatrix}, \quad (\text{A.110})$$

assim, as matrizes de massas (Eq.A.106) e hessiana (Eq.A.105) são diagonalizadas simultaneamente:

$$\mathcal{A}^T \mathcal{M} \mathcal{A} = \mathcal{I}_{6 \times 6}, \quad \mathcal{A}^T \mathcal{H} \mathcal{A} = \begin{bmatrix} \frac{3k}{m} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3k}{2m} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3k}{2m} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (\text{A.111})$$

e, também, podemos escrever as coordenadas normais:

$$\mathbf{g} = \mathcal{A}^T \mathcal{M} \mathbf{a}, \quad (\text{A.112})$$

$$\begin{aligned}
g^1 = g_1^1 &= -\frac{\sqrt{m}}{6} \left[ 3(x^1 - x^2) + \sqrt{3}(y^1 + y^2 - 2y^3) \right] \\
g^2 = g_2^1 &= \frac{\sqrt{m}}{6} \left[ -3(x^1 - x^2) + \sqrt{3}(y^1 + y^2 - 2y^3) \right] \\
g^3 = g_1^2 &= -\frac{\sqrt{m}}{6} \left[ \sqrt{3}(x^1 + x^2 - 2x^3) + 3(y^1 - y^2) \right] \\
g^4 = g_2^2 &= \frac{\sqrt{m}}{6} \left[ \sqrt{3}(x^1 + x^2 - 2x^3) - 3(y^1 - y^2) \right] \\
g^5 = g_1^3 &= \sqrt{\frac{m}{3}} (x^1 + x^2 + x^3) = \sqrt{3m} x_{\text{CM}} \\
g^6 = g_2^3 &= \sqrt{\frac{m}{3}} (y^1 + y^2 + y^3) = \sqrt{3m} y_{\text{CM}},
\end{aligned} \tag{A.113}$$

onde  $\mathbf{r}_{\text{CM}} = (\sum_i m^i \mathbf{r}^i) / (\sum_i m^i)$  são as coordenadas do centro de massa. Quando são definidas condições iniciais para o sistema, como as posições das partículas e suas velocidades, a solução real completa  $\mathbf{a}(t)$  pode ser escrita usando a Eq.(A.85) com os autovetores Eq.(A.109), ou a partir da transformação modal Eq.(A.86) das coordenadas normais  $\mathbf{g}(t)$  dadas por Eq.(A.98).

## A.2.2 Modelo tetratômico

Agora, considere um sistema formado por quatro massas (pontuais) conectadas por cinco molas (ideais) cuja configuração de equilíbrio está representada na Figura A.6. O referencial tem origem no centro de massa do sistema. Assim como no exemplo anterior, as massas,  $m^i = m$ , e as constantes de mola,  $k^{ij} = k^{ji} = k$ , são todas iguais para os respectivos elementos. As molas tem comprimento de equilíbrio  $\ell^{ij} = \ell^{ji} = \ell$ . A vibração do sistema ocorre apenas no plano.

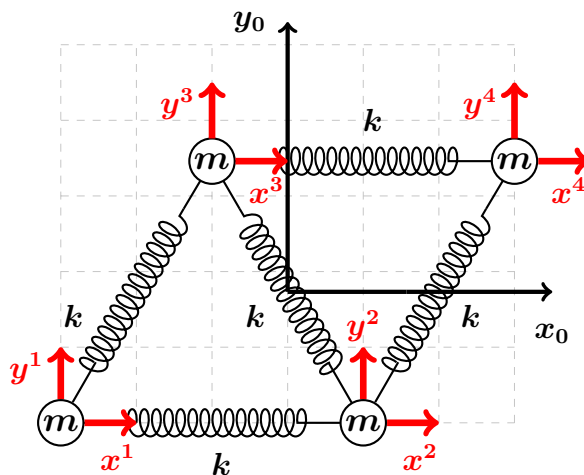


Figura A.6: Sistema de quatro massas e cinco molas ideais em sua configuração de equilíbrio.

As coordenadas das partículas em relação ao referencial (Figura A.6) são dadas por (Eq.A.50):

$$\begin{aligned}
\mathbf{r}^1 &= \mathbf{r}_0^1 + \mathbf{u}^1 = (r_{0,1}^1, r_{0,2}^1) + (u_1^1, u_2^1) = \left( -\frac{3\ell}{4}, -\frac{\sqrt{3}\ell}{4} \right) + (x^1, y^1) \\
\mathbf{r}^2 &= \mathbf{r}_0^2 + \mathbf{u}^2 = (r_{0,1}^2, r_{0,2}^2) + (u_1^2, u_2^2) = \left( +\frac{\ell}{4}, -\frac{\sqrt{3}\ell}{4} \right) + (x^2, y^2) \\
\mathbf{r}^3 &= \mathbf{r}_0^3 + \mathbf{u}^3 = (r_{0,1}^3, r_{0,2}^3) + (u_1^3, u_2^3) = \left( -\frac{\ell}{4}, +\frac{\sqrt{3}\ell}{4} \right) + (x^3, y^3) \\
\mathbf{r}^4 &= \mathbf{r}_0^4 + \mathbf{u}^4 = (r_{0,1}^4, r_{0,2}^4) + (u_1^4, u_2^4) = \left( +\frac{3\ell}{4}, +\frac{\sqrt{3}\ell}{4} \right) + (x^4, y^4).
\end{aligned} \tag{A.114}$$

A energia potencial elástica do sistema em termos das posições das partículas e deformações das molas é, novamente, dada pela Eq.(A.100). A energia potencial total, obtida da mesma maneira como fizemos no exemplo triatômico na Subseção A.2.1, tem a forma:

$$\begin{aligned}
U \approx \frac{k}{2} \left\{ (x^2 - x^1)^2 + \left[ \frac{1}{2}(x^3 - x^1) + \frac{\sqrt{3}}{2}(y^3 - y^1) \right]^2 + \left[ \frac{1}{2}(x^2 - x^3) + \frac{\sqrt{3}}{2}(y^3 - y^2) \right]^2 \right. \\
\left. + \left[ \frac{1}{2}(x^4 - x^2) + \frac{\sqrt{3}}{2}(y^4 - y^2) \right]^2 + (x^4 - x^3)^2 \right\},
\end{aligned} \tag{A.115}$$

assim, a matriz hessiana  $\mathcal{H}$  (Eq.A.68) é da forma:

$$\mathcal{H} = k \begin{bmatrix} \frac{5}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & -1 & 0 & -\frac{1}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{3}{4} & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{3}{4} & 0 & 0 \\ -1 & 0 & \frac{3}{2} & 0 & -\frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2} & \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{3}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{3}{4} \\ -\frac{1}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{3}{2} & 0 & -1 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{3}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{3}{4} & 0 & \frac{3}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & -1 & 0 & \frac{5}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{3}{4} & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{3}{4} \end{bmatrix}, \tag{A.116}$$

então, como a equação característica do sistema é dada por  $\det(\mathcal{H} - \lambda \mathcal{M}) = 0$ , temos:

$$m^3 \lambda^3 (\lambda m - k)^2 (\lambda m - 2k) (\lambda m - 3k)^2 = 0, \tag{A.117}$$

e os autovalores obtidos são:

$$\begin{aligned}
\lambda_1 &= \lambda_1^1 = \frac{3k}{m} & \lambda_3 &= \lambda_1^2 = \frac{2k}{m} & \lambda_5 &= \lambda_1^3 = \frac{k}{m} & \lambda_7 &= \lambda_1^4 = 0 \\
\lambda_2 &= \lambda_2^1 = \frac{3k}{m} & \lambda_4 &= \lambda_2^2 = \frac{k}{m} & \lambda_6 &= \lambda_2^3 = 0 & \lambda_8 &= \lambda_2^4 = 0,
\end{aligned} \tag{A.118}$$

tal que os autovetores associados (ainda não ortonormalizados segundo Eq.A.87) são:

$$\begin{aligned}
\mathbf{h}^{(1)} = \mathbf{h}_{(1)}^{(1)} &= \frac{1}{4\sqrt{2}} \left[ -\sqrt{3}, -1, \sqrt{3}, -3, -\sqrt{3}, 3, \sqrt{3}, 1 \right] \\
\mathbf{h}^{(2)} = \mathbf{h}_{(2)}^{(1)} &= \frac{1}{4} \left[ \sqrt{3}, 1, -\sqrt{3}, -1, -\sqrt{3}, -1, \sqrt{3}, 1 \right] \\
\mathbf{h}^{(3)} = \mathbf{h}_{(1)}^{(2)} &= \frac{1}{4\sqrt{2}} \left[ -1, \sqrt{3}, 3, \sqrt{3}, -3, -\sqrt{3}, 1, -\sqrt{3} \right] \\
\mathbf{h}^{(4)} = \mathbf{h}_{(2)}^{(2)} &= \frac{1}{4\sqrt{2}} \left[ -3, -\sqrt{3}, -1, \sqrt{3}, 1, -\sqrt{3}, 3, \sqrt{3} \right] \\
\mathbf{h}^{(5)} = \mathbf{h}_{(1)}^{(3)} &= \frac{1}{4} \left[ 1, -\sqrt{3}, -1, \sqrt{3}, -1, \sqrt{3}, 1, -\sqrt{3} \right] \\
\mathbf{h}^{(6)} = \mathbf{h}_{(2)}^{(3)} &= \frac{1}{4\sqrt{2}} \left[ \sqrt{3}, -3, \sqrt{3}, 1, -\sqrt{3}, -1, -\sqrt{3}, 3 \right] \\
\mathbf{h}^{(7)} = \mathbf{h}_{(1)}^{(4)} &= \frac{1}{2} \left[ 1, 0, 1, 0, 1, 0, 1, 0 \right] \\
\mathbf{h}^{(8)} = \mathbf{h}_{(2)}^{(4)} &= \frac{1}{2} \left[ 0, 1, 0, 1, 0, 1, 0, 1 \right],
\end{aligned} \tag{A.119}$$

e os modos normais associados estão representados na Figura A.7.

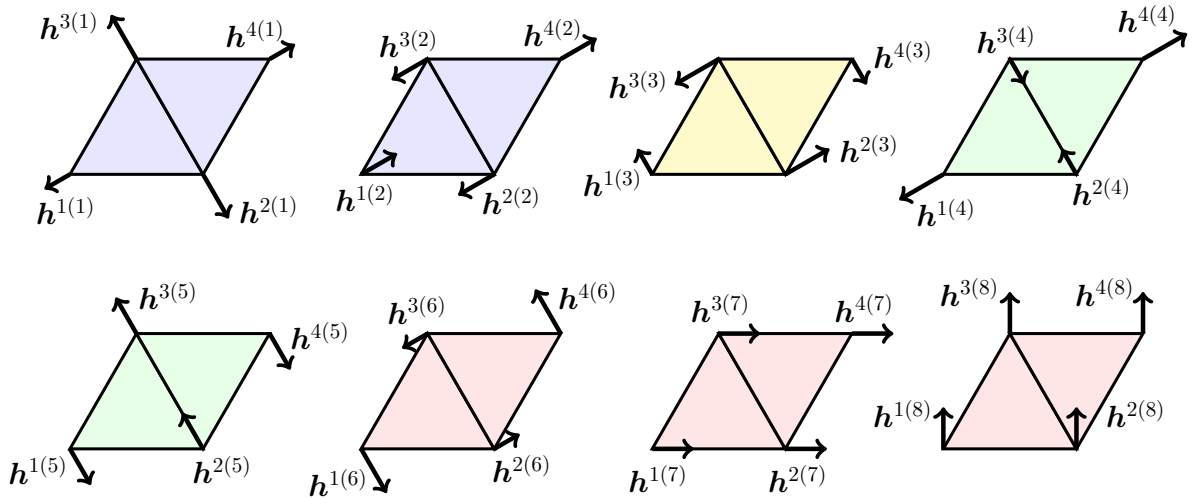


Figura A.7: Representação dos modos normais de vibração do sistema com quatro massas e cinco molas ideais. Para cada autofrequência ( $\omega_S = \sqrt{\lambda_S}$ ) do sistema o deslocamento das partículas ( $i = 1, \dots, N$ ) é indicado por um vetor  $\mathbf{h}^{i(S)}$ , uma subcomponente dos autovetores  $\mathbf{h}^{(S)} = [\mathbf{h}^{1(S)}, \mathbf{h}^{2(S)}, \dots, \mathbf{h}^{i(S)}]$  (Eq.A.119) da hessiana  $\mathcal{H}$  do sistema (Eq.A.116).

A matriz modal, constituída pelos autovetores (Eq.A.119) ortonormalizados segundo o produto escalar Eq.(A.87), que neste caso são  $\hat{\mathbf{h}}^{(S)} = \frac{1}{\sqrt{m}}\mathbf{h}^{(S)}$ , é:

$$\mathcal{A} = \frac{1}{\sqrt{m}} \left[ \mathbf{h}^{(1)} \quad \mathbf{h}^{(2)} \quad \mathbf{h}^{(3)} \quad \mathbf{h}^{(4)} \quad \mathbf{h}^{(5)} \quad \mathbf{h}^{(6)} \quad \mathbf{h}^{(7)} \quad \mathbf{h}^{(8)} \right], \tag{A.120}$$

e ela diagonaliza as matrizes de massas  $\mathcal{M} = m\mathcal{I}_{8 \times 8}$  e a hessiana  $\mathcal{H}$  do sistema (Eq.A.116), analogamente ao caso da Subseção A.2.1. Podemos, então, escrever as coordenadas nor-

mais em termos das coordenadas dos deslocamentos, por meio de  $\mathbf{g} = \mathcal{A}^T \mathcal{M} \mathbf{a}$ , tal que:

$$\begin{aligned}
g^1 = g_1^1 &= \frac{\sqrt{m}}{4\sqrt{2}} \left[ \sqrt{3}(-x^1 + x^2 - x^3 + x^4) + (-y^1 - 3y^2 + 3y^3 + y^4) \right] \\
g^2 = g_2^1 &= \frac{\sqrt{m}}{4} \left[ \sqrt{3}(x^1 - x^2 - x^3 + x^4) + (y^1 - y^2 - y^3 + y^4) \right] \\
g^3 = g_1^2 &= \frac{\sqrt{m}}{4\sqrt{2}} \left[ (-x^1 + 3x^2 - 3x^3 + x^4) + \sqrt{3}(y^1 + y^2 - y^3 - y^4) \right] \\
g^4 = g_2^2 &= \frac{\sqrt{m}}{4\sqrt{2}} \left[ (-3x^1 - x^2 + x^3 + 3x^4) + \sqrt{3}(-y^1 + y^2 - y^3 + y^4) \right] \\
g^5 = g_1^3 &= \frac{\sqrt{m}}{4} \left[ (x^1 - x^2 - x^3 + x^4) + \sqrt{3}(-y^1 + y^2 + y^3 - y^4) \right] \\
g^6 = g_2^3 &= \frac{\sqrt{m}}{4\sqrt{2}} \left[ \sqrt{3}(x^1 + x^2 - x^3 - x^4) + (-3y^1 + y^2 - y^3 + 3y^4) \right] \\
g^7 = g_1^4 &= \frac{\sqrt{m}}{2} (x^1 + x^2 + x^3 + x^4) = 2\sqrt{m} x_{\text{CM}} \\
g^8 = g_2^4 &= \frac{\sqrt{m}}{2} (y^1 + y^2 + y^3 + y^4) = 2\sqrt{m} y_{\text{CM}} .
\end{aligned} \tag{A.121}$$

Novamente, uma vez definidas condições iniciais para o sistema (posições e velocidades), a solução real completa  $\mathbf{a}(t)$  pode ser escrita por meio da Eq.(A.85) com os autovetores Eq.(A.119), ou a partir da transformação modal Eq.(A.86) das coordenadas normais  $\mathbf{g}(t)$  dadas por Eq.(A.98).