

Wellington Castro Ferreira

Empacotamento de Discos Rígidos em uma Cavityde Bidimensional com Pinos Fixos

Orientador: Marcelo Andrade de Filgueiras Gomes (DF-UFPE)

Coorientador: José Pimentel de Lima (DF - UFPI)

Teresina - PI

Fevereiro de 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ -UFPI
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Empacotamento de Discos Rígidos em uma Cavidade
Bidimensional com Pinos Fixos**

Wellington Castro Ferreira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal do Piauí - UFPI, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física da Matéria Condensada.

Orientador: Marcelo Andrade de Filgueiras Gomes (DF-UFPE)

Coorientador: José Pimentel de Lima (DF-UFPI)

Teresina - PI

Fevereiro de 2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial de Ciências da Natureza - CCN

F383e Ferreira, Wellington Castro.

Empacotamento de discos rígidos em uma cavidade bidimensional com pinos fixos / Wellington Castro Ferreira. – Teresina: 2016.

79 f.: il. color

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-graduação em Física, 2016.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Andrade de Filgueiras Gomes.

Coorientador: Prof. Dr. José Pimentel de Lima

1. Física. 2. Matéria Condensada. 3. Fios Empacotados. 4. Empacotamento Bidimensional. I. Título.

CDD 530.41

Empacotamento de Discos Rígidos em uma Célula Bidimensional com pinos

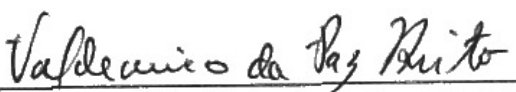
Wellington Castro Ferreira

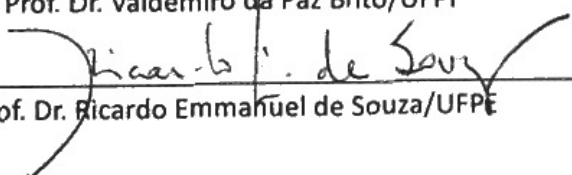
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Natureza-CCN/UFPI.

Comissão Julgadora:


Prof. Dr. José Pimentel de Lima (Co-Orientador)


Prof. Dr. Irismar Gonçalves da Paz/UFPI


Prof. Dr. Valdemiro da Paz Brito/UFPI


Prof. Dr. Ricardo Emmanuel de Souza/UFPE

Aprovada em 18/02/2016

"Aos meus pais, João da Costa Ferreira e Francisca Lima Castro Ferreira, pelo amor, compreensão e todos os esforços que dedicaram no curso da minha vida."

Agradecimentos

A Deus, por ser o arquiteto da natureza, a qual nós cientistas buscamos compreender.

Aos meus pais, pelo amor e por todos os esforços que dedicaram no curso da minha vida.

À minha esposa, pelo companheirismo e compreensão em todos os momentos.

Ao professor Marcelo Gomes, pela orientação do trabalho, e discussões valiosas que foram fundamentais para o desenvolvimento do mesmo.

Ao professor José Pimentel, pela coorientação ao longo deste trabalho, bem como pelas orientações durante minha vida acadêmica.

Ao professor Valdemiro Brito, pela construção do aparato experimental, bem como por todo suporte físico fornecido no LFNE.

Ao professor Manoel de Carvalho Vieira, pela sugestão do trabalho. (*'in memorian'*)

A todos os colegas de mestrado que contribuíram de forma direta e indireta para a realização deste trabalho.

À Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro, além da UFPI, pela estrutura física fornecida.

“ We can imagine that this complicated array of moving things which constitutes “the world” is something like a great chess game being played by the gods, and we are observers of the game. We do not know what the rules of the game are; all we are allowed to do is to watch the playing. Of course, if we watch long enough, we may eventually catch on to a few of the rules. The rules of the game are what we mean by fundamental physics. Even if we knew every rule, however, we might not be able to understand why a particular move is made in the game, merely because it is too complicated and our minds are limited. (Richard Feynman, "Feynman Lectures on Physics", 1963).

Resumo

Nesta contribuição é investigado o problema do empacotamento de discos rígidos em uma cavidade bidimensional com pinos cilíndricos fixos, os quais são obstáculos com diâmetro muito menor do que os dos discos. A cavidade consiste de duas lâminas retangulares de acrílico, separadas por uma espessura que permite acomodar somente uma única camada de discos. 176 configurações de tal empacotamento foram analisadas e agrupadas considerando a densidade dos pinos e a natureza de sua distribuição (rede quadrada ou rede aleatória), todas elas obtidas no limite da densidade de empacotamento máximo. Trabalhando com a imagem digitalizada de cada configuração, o centroide de cada disco foi determinado. O empacotamento dos discos foi analisado como função do número de obstáculos e foi representado como configurações das células de Wigner-Seitz (WS). Encontramos que a estrutura celular dos discos empacotados segue uma descrição estatística já descrita por Weaire e Nivier [1], na caracterização parcial de estruturas aleatórias em duas dimensões em vários aspectos como, a distribuição dos ângulos e o número de lados das células de WS. A distribuição dos lados para as células de WS foi analisada e comparada com a hipótese de Shackelford-Masaryk [2], e encontramos também que os argumentos de Buechner *et al.* [3], não se aplicam a este estudo para explicar a distribuição lognormal proposta em [2]. Adicionalmente verificamos uma razoável concordância com a lei de Aboav [4]. A função de correlação de pares foi calculada para os centroides dos discos, e os resultados sugerem a caracterização das propriedades do sistema em regimes periódico, hexático e aleatório, os quais dependem da densidade dos pinos.

Palavras-chave: Empacotamento de discos rígidos, estruturas amassadas, estruturas aleatórias, transições de fases em 2D.

Abstract

In this contribution it is investigated the problem of the packing of hard discs on a two dimensional cavity with fixed cylindrical pins which are obstacles with a much smaller diameter than the disks. The cavity consists of two rectangular sheets of acrylic separated by a thickness that allows to accommodate only a single layer of discs. 176 configurations of such packing were analyzed and grouped by considering the density of pins and the nature of their distribution (square lattice or random lattice), all them obtained in the limit of maximum packing density. Working with the digitized image of each configuration, the centroid of each disk was determined. The packing of disks was analyzed as a function of the number of obstacles and it was represented as configurations of Wigner-Seitz (WS) cells. We found that the cellular structure of packaged discs follows a statistical description already described by Weaire and Rivier [1], in the partial characterization of random structures in two dimensions in several aspects as, the distributions of angles and the number of sides of the WS cells. The distribution of sides for the WS cells was analyzed and compared with the Shackelford-Masaryk hypothesis [2], and we also found that the arguments of Buechner *et al.* [3] do not apply to this study to explain the lognormal distribution proposed in [2]. Additionally we verified a reasonable agreement with the Aboav's law [4]. The pair correlation function was calculated for the centroid of the discs and the results suggest the characterization of the properties of the system in periodic, hexatic and random regimes, which depend of the density of pins.

Keywords: Packing of hard discs, crumpled structures, random structures, phase transitions in 2D.

Sumário

Sumário	vi
Lista de ilustrações	vii
Lista de tabelas	xiii
1 Introdução	1
2 Empacotamento em 2D	4
2.1 Introdução	4
2.2 Empacotamento de um colar de contas em 2D	5
2.3 Estados amassados de um fio em uma cavidade 2D com pinos fixos	7
2.3.1 Função de correlação espacial e comprimento de persistência	11
2.4 Transições de fases em sistemas bidimensionais	13
2.4.1 Experimentos e simulações	15
2.5 Conclusão	19
3 Estruturas Celulares Bidimensionais	20
3.1 Introdução	20
3.2 Padrões Ordenados	20
3.3 Padrões Aleatórios	22
3.4 Modelos Geométricos	23
3.4.1 Lei de Conservação de Euler	24
3.4.2 Processos de Transformação	26
3.5 Estruturas Aleatórias Idealizadas	28
3.5.1 Polígonos de Voronoi	28
3.5.2 Estruturas Aleatórias de Shackelford: Distribuição Lognormal	30
3.6 Estruturas Aleatórias Naturais	33
3.6.1 Espumas de Sabão	33
3.6.2 Estruturas em ciências dos materiais	36
3.7 Conclusão	37
4 Empacotamento de discos rígidos em uma cavidade bidimensional com pinos fixos	38
4.1 Introdução	38
4.2 Fração de empacotamento	41

4.3	Célula de Wigner-Seitz	46
4.3.1	Lei de conservação de Euler e processos de transformação	48
4.4	Distribuição de lados	50
4.5	Distribuição de ângulos	57
4.6	Função de correlação de pares e função de correlação orientacional	61
4.7	Distribuição lognormal	65
4.8	Lei de Aboav-Weaire	68
5	Conclusões	71
	Referências	74

Lista de ilustrações

Figura 1	– Imagem ilustrando a configuração de uma única camada de colar-de-contas com diâmetro $D = 1,80$ cm, em uma cavidade quasi-2D. (a) $p = 0,561; \delta = 0,974$, e (b) $p = 0,784; \delta = 0,933$. Os três eixos indicados em (b) formam ângulos de $60^\circ \pm 1^\circ$ e estão associados com a ordem hexática [5, 6]. [Fonte: Brito <i>et al.</i> [7]]	5
Figura 2	– Gráfico da fração de empacotamento p como função de δ para um colar-de-contas, com contas de diâmetro $D = 3,80$ (■); $1,80$ (●); $1,20$ (×) e $0,57$ (▼) cm. Para comparação, as quatro linhas tracejadas ilustram a densidade de empacotamento para discos em rede quadrada e triangular, bem como o intervalo de variação da densidade de empacotamento observada no <i>random close packing</i> . A linha vertical em $\delta = 0,688$ especifica o valor máximo da fração de empacotamento das contas ao longo do fio, no qual é esperado que o valor de p seja igual ao valor de saturação, independente de D . [Fonte: Brito (2004) [7]]	6
Figura 3	– Largura $\Delta \equiv \delta_c - \delta_0$ ilustrada no <i>inset</i> como função da razão D/L . O melhor ajuste linear dado pela linha reta mostra que $\Delta \sim (D/L)^2$. [Fonte: Brito (2004) [7]]	7
Figura 4	– Cavidade quadrada utilizada no empacotamento de fios de $Pb_{0,40}Sn_{0,60}$ na presença de pinos fixo. (a) Parte inferior, (b) parte superior. [Fonte: Sousa <i>et al.</i> (2011) [8]]	8
Figura 5	– Morfologia típica de configurações de um fio de $Pb_{0,40}Sn_{0,60}$ com diâmetro $1,5$ mm injetado em uma cavidade quasi-2D no limite máximo de empacotamento e com os seguintes números de pinos: (a) $n = 1$, (b) $n = 4$, (c) $n = 9$, (d) $n = 16$, (e) $n = 25$, (f) $n = 36$, (g) $n = 64$, (h) $n = 144$ e (i) $n = 196$. [Fonte: Gomes <i>et al.</i> (2010) [9]]	9

Figura 6 – Número de laços como função do número de pinos, $N(n)$, para o fio de $Pb_{0,40}Sn_{0,60}$ injetado em uma cavidade quasi-2D na presença de pinos fixos, no limite de empacotamento máximo. Os valores de $N(n)$ são médias em dez experimentos. O <i>inset</i> mostra em escala log-log o decaimento em lei de potência de $N(n)$ para $n \geq 16$, e a linha contínua representa o melhor ajuste linear para os dados de $N(n) \sim n^{-1/2}$. [Fonte: Gomes <i>et al.</i> (2010) [9]]	10
Figura 7 – Gráfico log-log para a fração de empacotamento $p(n)$ do fio de $Pb_{0,40}Sn_{0,60}$ injetado em uma cavidade quasi-2D na presença de pinos fixos, no limite de empacotamento máximo. Os valores de $p(n)$ são médias em dez experimentos. O Gráfico mostra que $p(n)$ decai como uma lei de escala para $16 \leq n \leq 196$. [Fonte: Gomes <i>et al.</i> (2010) [9]]	10
Figura 8 – Ilustração de como calcular a correlação espacial em um filamento. [Fonte: Sousa <i>et al.</i> (2011) [8]]	11
Figura 9 – Curvas da correlação espacial em função da distância x para todas as distribuições de pinos estudadas em [9]. [Fonte: Sousa <i>et al.</i> (2011) [8]]	12
Figura 10 – Comprimento de persistência como função do número de pinos n . [Fonte: Sousa <i>et al.</i> (2011) [8]]	12
Figura 11 – Intervalo de vizinhos mais próximo empregado para o cálculo de $ \langle g_6(r)g_6(0) \rangle $. [Fonte: C.F. Schreck <i>et al</i> [10]].	14
Figura 12 – A densidade local de partículas, $\langle n(r) \rangle_{excl}$, é definida como sendo o número de partículas com centro dentro do elemento de volume esférico $dV = 4\pi r^2 dr$, localizados a uma distância r da partícula central, dividido pelo próprio elemento de volume. [Fonte: D.L Sidebottom [11]] . . .	14
Figura 13 – Função distribuição de pares, $g(r)$, para (a) um líquido (b) sistema de pequenos objetos engarrafados (c) sistema cristalino. [Fonte: C.F. Schreck and C.S. O’Hern (2010) [10]].	15
Figura 14 – (a) Imagem microscópica de um cristal coloidal 2D, (b) gráfico log-log da função de correlação orientacional g_6 para diferentes valores de temperaturas Γ . As curvas (\square azul), (\circ vermelho) e (\diamond verde) mostram a fase cristalina com ordem orientacional de longo alcance, as curvas (\square azul semi cheio) e (\circ vermelho semi cheio) mostram a fase hexática com ordem de quasi-longo-alcance, $g_6 \sim r^{-\eta_6}$, as três últimas curvas (\triangle azul, \triangleright vermelho e ∇ verde respectivamente) mostram a fase isotrópica líquida com ordem de curto alcance. [Fonte: Gasser <i>et al.</i> , 2010 [12]].	16
Figura 15 – Função de correlação de pares $g(r)$ (direita) e sua transformada de Fourier (esquerda), com $N = 2500$ partículas e $\rho = 1,0$ para diferentes temperaturas. (a) $T^* = 0,200$, (b) $T^* = 0,500$, (c) $T^* = 0,605$ e (d) $T^* = 0,630$. [Fonte: Wei-Kai Qi <i>et.al</i> (2008) [13]].	17
Figura 16 – Gráfico log-log da função de correlação orientacional g_6 . para $T^* = 0,500$ e $T^* = 0,600$ g_6 a ordem é de longo alcance, enquanto que para $T^* = 0,605$ a curva decai algebricamente, o que implica a existência da fase hexática. A linha reta, com inclinação $\alpha \sim 1/4$ é um guia aos olhos. [Fonte: Wei-Kai Qi <i>et.al</i> (2008) [13]].	18
Figura 17 – Função de correlação de pares bidimensional $g(\Delta\mathbf{r}) - 1$ para um sistema de discos rígidos com densidades $\eta = 0,718$ e $\eta = 0,718$, com $\Delta\mathbf{r} = (\Delta x, 0)$. O decaimento é exponencial para $\eta = 0,718$ e algébrico para $\eta = 0,720$. [Fonte: Bernard e Krauth (2011) [14]]	19

Figura 18 – Conjunto completo das redes de Bravais em duas dimensões, em que \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores de base da rede e α o ângulo entre eles. (a) rede oblíqua, (b) rede quadrada, (c) rede retangular, (d) rede retangular centrada, (e) rede hexagonal. [Fonte: Sidebottom (2012) [11]]	21
Figura 19 – Passos na construção da célula primitiva de Wigner-Seitz. [Fonte: Sidebottom (2012) [11]]	22
Figura 20 – Esquema de arranjos atômicos. (a) sólido cristalino, (b) sólido amorfo, (c) gás. [Fonte: Zallen (1998) p.12 [15]]	23
Figura 21 – Modelo celular de uma estrutura típica bidimensional [Fonte: Weaire (1984) [1]].	24
Figura 22 – (a) Relação de Euler em uma região com topologia esférica. $F = 12$, $A = 18$ e $V = 8$, sendo portanto $\chi = 2$ (b) Relação de Euler em uma região com topologia plana. $F = 7$, $A = 31$ e $V = 25$, sendo portanto $\chi = 1$	25
Figura 23 – (a) Arranjo instável com $d = 9$, (b) arranjo estável com $d = 0$. [Fonte: M. A. Fortes e A. C. Ferro (1985) [16]].	26
Figura 24 – (a) Processo T_1 descrito por Weaire (1984) (b) exemplo de transformação da estrutura através do processo T_1 . Observe que inicialmente a estrutura está estável, e ao alcançar um estado de instabilidade topológica, $z \neq 3$, a estrutura através do processo T_1 se reorganiza ganhando e perdendo lados até alcançar a estabilidade $z = 3$	27
Figura 25 – Processo T_2 : desaparecimento de uma célula de três lados. [Fonte: Weaire (1984) [1]]	27
Figura 26 – Processo T_3 : divisão de uma célula (combinação do inverso do processo T_2 com processos T_1 s). [Fonte: Weaire (1984) [1]]	27
Figura 27 – Tesselação de Voronoi para dois sistemas diferentes.	28
Figura 28 – Distribuição no número de lados por célula em um tesselação de Voronoi 2D, tendo vários valores do parâmetro α . [Fonte: H. X. Zhu <i>et al</i> (2001) [17]]	29
Figura 29 – Distribuição no número de ângulos dos vértices em um tesselação de Voronoi 2D, tendo vários valores do parâmetro α . [Fonte: H. X. Zhu <i>et al</i> (2001) [17]]	30
Figura 30 – Padrão de Shackelford produzido adicionando unidades triangulares sequencialmente aos aglomerados. [Fonte: Shackelford (1982) [18]]	31
Figura 31 – (a) Histograma da distribuição de anéis com n lados, em uma amostra de 300 anéis de triângulos <i>raft</i> . (b) Gráfico de probabilidade lognormal da distribuição de lados. [Fonte: Shackelford (1982) [18]]	32
Figura 32 – Gráfico lognormal da distribuição de lados dos sistemas investigados por C. Buchner <i>et al</i> . Uma linha reta é exibida mostrando o ajuste linear nos pontos de Shackelford. As redes amorfas de SiO ₂ , folha de grafeno e TBPB mostram um comportamento aproximadamente linear, enquanto que os dados do bolha <i>raft</i> e o Si 7x7 não se ajustam a log normal. [Fonte: C. Buchner <i>et al</i> . (2014) [3]]	32
Figura 33 – (a) Esquema dos "Giant's Causeway" (b) Colunas de basalto nos "Giant's Causeway". Fonte: [Tomaso Aste e Denis Weaire (2008) [19]]	33

Figura 34 – Evolução celular das espumas de sabão em intervalos de aproximadamente 15 horas. [Fonte: Aboav 1980 [4]]	34
Figura 35 – Variação de $m(n)$ com n para espumas de sabão, em dois valores de μ_2 . $\forall 1 \mu_2 = 0,24$ e $IV/6 \mu_2 = 1,98$. A linha reta corresponde a equação 3.5, com $a \simeq 1,2$. [Fonte: Aboav (1980) [4]]	35
Figura 36 – Média dos lados $m(n)$ de uma célula vizinha a uma célula de n lados. Linha reta tracejada: lei de Aboav-Weaire equação 3.5. Linha sólida: dois primeiros termos da série assintótica de Hilhorst 3.6. Círculos abertos e fechados são dados simulacionais. [Fonte: Hilhorst (2006) [20]]	36
Figura 37 – (a) Estrutura dominante em filme fino de vidro As_2Se_3 (b) Teste da lei de Aboav-Weaire para a imagem da Figura 37a. A linha reta é definida pela equação 3.5. Fonte: [Chen <i>et.al</i> (1984) [21]]	37
Figura 38 – Aparato experimental usado no experimento com pinos metálicos colocados transversalmente. As setas indicam os calços que ao serem retirados, permitem que a cavidade oscile facilitando a acomodação dos discos.	38
Figura 39 – Morfologia típica das configurações de discos empacotados em uma cavidade bidimensional, com pinos distribuídos em rede quadrada no limite de empacotamento máximo: (a) $n_p = 0$, (b) $n_p = 1$, (c) $n_p = 4$, (d) $n_p = 9$, (e) $n_p = 16$, (f) $n_p = 25$, (g) $n_p = 36$, (h) $n_p = 49$, (i) $n_p = 121$, (j) $n_p = 144$, (l) $n_p = 265$ e (m) $n_p = 529$	39
Figura 40 – Morfologia típica das configurações de discos empacotados em uma cavidade bidimensional, com pinos distribuídos em rede aleatória no limite de empacotamento máximo: (a) $n_p = 1$, (b) $n_p = 4$, (c) $n_p = 9$, (d) $n_p = 16$, (e) $n_p = 25$, (f) $n_p = 36$, (g) $n_p = 49$, (h) $n_p = 121$, (i) $n_p = 144$ e (j) $n_p = 265$	40
Figura 41 – Gráfico log-log da fração de empacotamento $P(n_p)$ no limite de empacotamento máximo, como função do número de pinos. Os pontos P_1 , P_2 e P_3 correspondem a configurações de pinos que foram expurgadas do ajuste linear. Para comparação, as duas linhas tracejadas na horizontal dão a fração de empacotamento para uma rede hexagonal perfeita, (linha azul) e a fração de empacotamento no <i>random close packing of discs</i> , (linha preta). O <i>inset</i> sugere que para todas as configurações de pinos estudadas $P(n_p)$ apresente decaimento logarítmico.	43
Figura 42 – Gráfico log-linear da fração de empacotamento $P(n_p)$ no limite de empacotamento máximo, como função do número de pinos. Os pontos P_4 , P_5 e P_6 correspondem a configurações de pinos que foram expurgadas do ajuste linear. Para comparação, as duas linhas tracejadas na horizontal dão a fração de empacotamento para uma rede hexagonal perfeita, (linha azul) e a fração de empacotamento no <i>random close packing of discs</i> , (linha preta).	44
Figura 43 – (a) Parte de uma configuração binarizada, (b) parte da figura (a) na qual podemos observar os elementos de matriz (pixels) com seus valores 0 (discos), 1 (espaço vazio).	46
Figura 44 – Imagens binarizadas dos centros dos discos para as redes quadradas e aleatórias. (a) 1 pino rede aleatória, (b) 265 pinos rede aleatória, (c) 0 pino rede quadrada. (d) 529 pinos rede quadrada.	47

Figura 45 – Configurações da célula de Wigner-Seitz para as redes quadradas e aleatórias. (a) 1 pino rede aleatória, (b) 265 pinos rede aleatória, (c) 0 pino rede quadrada, (d) 529 pinos rede quadrada.	48
Figura 46 – Exemplar da análise das células WS para uma configuração com 529 pinos em rede quadrada. (b) imagem ampliada de (a), mostrando que nas regiões onde z é aparentemente quatro, existe uma aresta, sendo portanto $z = 3$. Na região de cor cinza da Figura 46a é confirmada a lei de conservação de Euler em que $F = 6, A = 27, V = 22$ e $\chi = 1$	49
Figura 47 – Processo T_1 para as estruturas de discos empacotados em uma cavidade bidimensional com pinos. (a) Configuração com 265 pinos, (b) configuração com 529 pinos. As cores ilustram o processo T_1 quando a estrutura ganha e perde lados, ao passar da configuração de 265 para 529 pinos.	50
Figura 48 – Histogramas da média das distribuições das células em função do número de lados, com pinos distribuídos em rede quadrada. As contribuições com baixa ocorrência podem ser visualizadas através dos <i>insets</i> . (a) Média de oito amostras com 0 pino, (b) 1 pino, (c) 4 pinos, (d) 9 pinos, (e) 16 pinos e (f) 25 pinos.	51
Figura 49 – Histogramas da média das distribuições das células em função do número de lados, com pinos distribuídos em rede quadrada. As contribuições com baixa ocorrência podem ser visualizadas através dos <i>insets</i> . (a) Média de oito amostras com 36 pinos, (b) 49 pinos, (c) 121 pinos, (d) 144 pinos, (e) 265 pinos e (f) 529 pinos.	52
Figura 50 – Histogramas da média das distribuições das células em função do número de lados, com pinos distribuídos em rede aleatória. As contribuições com baixa ocorrência podem ser visualizadas através dos <i>insets</i> . (a) Média de oito amostras com (a) 1 pino, (b) 4 pinos, (c) 9 pinos, (d) 16 pinos, (e) 25 pinos e (f) 36 pinos.	53
Figura 51 – Histogramas da média das distribuições das células em função do número de lados, com pinos distribuídos em rede aleatória. As contribuições com baixa ocorrência podem ser visualizadas através dos <i>insets</i> . (a) Média de oito amostras com (a) 49 pinos, (b) 121 pinos, (c) 144 pinos e (d) 265 pinos.	54
Figura 52 – (a) Valor médio de n por densidade de pinos para as configurações em rede aleatória, (b) valor médio de n por densidade de pinos para as configurações em rede quadrada.	55
Figura 53 – (a) Frequência de pentágonos relativa a de hexágonos por densidade de pinos em rede quadrada, (b) frequência de heptágonos relativa a de hexágonos por densidade de pinos em rede quadrada, (c) frequência de heptágonos relativa a de hexágonos por densidade de pinos em rede aleatória, (d) frequência de heptágonos relativa a de hexágonos por densidade de pinos em rede aleatória.	56
Figura 54 – Célula pentagonal em uma rede bidimensional, ilustrando os ângulos internos θ_n	57
Figura 55 – Distribuição média dos ângulos das células de WS, com pinos distribuídos em rede quadrada. Média em oito amostras com: (a) 1 pino, (b) 16 pinos, (c) 36 pinos, (d) 144 pinos, (e) 265 pinos e (f) 529 pinos.	58

Figura 56 – Distribuição média dos ângulos das células de WS, com pinos distribuídos em rede aleatória. Média em oito amostras com: (a) 1 pino, (b) 16 pinos, (c) 36 pinos, (d) 121 pinos, (e) 144 pinos e (f) 265 pinos.	59
Figura 57 – Morfologia típica das configurações de discos empacotados em uma célula bidimensional com pinos. (a) 1 pino em rede aleatória, (b) 16 pinos em rede quadrada. Os eixos formam ângulos de aproximadamente $60^\circ \pm 1^\circ$	60
Figura 58 – Função de correlação de pares $g(r)$ para as configurações de discos empacotados em rede quadrada, para vários valores de pinos. (a) 1 pino, (b) 144 pinos, (c) 265 pinos e (d) 529 pinos. Para $n_p = 1$ o sistema está na fase sólida uma vez que a situação extrema de correlação de quase-longo-alcance na rede cristalina é identificada. Para $n_p = 144$ as oscilações na função de correlação caem rapidamente, o que caracteriza a ordem de curto alcance, sendo esta fase identificada como uma fase intermediária. Enquanto que para $n_p = 265$ e $n_p = 529$ as oscilações caem ainda mais rapidamente sem nenhum caráter cristalino, o que caracteriza uma fase fluida.	61
Figura 59 – Função de correlação de pares $g(r)$ para as configurações de discos empacotados em rede aleatória, para vários valores de pinos. (a) 1 pino, (b) 121 pinos, (c) 144 pinos e (d) 265 pinos. Para $n_p = 1$ o sistema está na fase sólida uma vez que a situação extrema de correlação de quase-longo-alcance na rede cristalina é identificada. Para $n_p = 121$ e $n_p = 144$ as oscilações na função de correlação caem rapidamente, o que caracteriza a ordem de curto alcance, sendo esta fase identificada como uma fase intermediária. Enquanto que para $n_p = 265$ as oscilações caem ainda mais rapidamente sem nenhum caráter cristalino, o que caracteriza uma fase fluida.	62
Figura 60 – Gráfico log-log da função de correlação orientacional g_6 para as configurações com pinos distribuídos em rede quadrada. Para $n_p = 1, 16$ e 36 pinos a ordem é de longo alcance, enquanto que para $n_p = 144$ e $n_p = 121$ a curva decai algebricamente, o que implica a existência da fase hexática. Para $n_p = 265$ e $n_p = 529$ pinos, fica evidente o decaimento exponencial da função de correlação orientacional local g_6 , o que caracteriza a fase fluida.	63
Figura 61 – Gráfico log-log da função de correlação orientacional g_6 para as configurações com pinos distribuídos em rede aleatória. Para $n_p = 1, 16$ e 36 pinos a ordem é de longo alcance, enquanto que para $n_p = 144$ e $n_p = 121$ a curva decai algebricamente, o que implica a existência da fase hexática. Para $n_p = 265$ pinos, fica evidente o decaimento exponencial da função de correlação orientacional local g_6 , o que caracteriza a fase fluida.	64
Figura 62 – (a) Estrutura celular de discos rígidos em uma célula plana com 529 pinos dispostos em rede quadrada. (b) Célula de Wigner-Seitz para uma tal estrutura.	65
Figura 63 – Gráfico lognormal da distribuição de lados da estrutura de discos rígidos com pinos dispostos em rede quadrada. (a) 36 pinos, (b) 144 pinos, (c) 265 pinos, (d) 529 pinos.	66
Figura 64 – Gráfico lognormal da distribuição de lados da estrutura de discos rígidos com pinos dispostos em rede aleatória. (a) 36 pinos, (b) 121 pinos, (c) 144 pinos, (d) 265 pinos.	67

Figura 65 – Teste da lei de Aboav-Weaire para as configurações com densidade máxima de pinos em ambas as redes quadrada e aleatória. (a) Configuração com 529 pinos em rede quadrada, (b) configuração com 265 pinos em rede aleatória. Encontramos $a \simeq 1,51$ para a configuração de 265 pinos em rede aleatória e $a \simeq 1,36$ para a configuração de 529 pinos em rede quadrada. 70

Lista de tabelas

Tabela 1 – Segundo e terceiro momentos centrais da distribuição de lados vizinhos a uma célula de n lados, para as redes quadrada e aleatória. μ_2 e μ_3 é a média de oito amostras para cada configuração. 55

Tabela 2 – Distância média $\langle d \rangle$ (em unidades do diâmetro dos discos) entre os primeiros vizinhos e desvio padrão para as redes quadrada e aleatória. 68

1 Introdução

A física de sistemas bidimensionais tem comportamento fascinante, e pode também ser surpreendentemente diferente da física em três dimensões. Nas últimas décadas a física de sistemas 2D tem estimulado o estudo das propriedades estatísticas de vários sistemas e motivado trabalhos pioneiros, tais como, os de Gomes *et al.* sobre amassamento de bolas de papel e empacotamento de fios em cavidades bidimensionais [22, 23, 24, 25, 26]. Além do mais, as propriedades de empacotamento de átomos, moléculas, polímeros e outros componentes, são essenciais na definição do comportamento físico de materiais em geral [19]. Como exemplo, podemos citar a influência da fração de empacotamento na viscosidade efetiva de meios granulares [27].

Apesar da grande importância científica e tecnológica de fenômenos associados com a morfologia de estruturas microscópicas e macroscópicas empacotadas, nossa compreensão do comportamento geométrico e físico destes sistemas é ainda muito limitada. Isto tem nos últimos anos motivado o estudo de vários aspectos teóricos e experimentais associados ao empacotamento em diversas áreas, como por exemplo, polímeros, membranas, teoria macroscópica dos fluidos, vidros e cristais [28, 29].

Vários experimentos revelaram que a morfologia de fios amassados em cavidades 2D é caracterizada pela formação de estruturas rígidas de laços hierárquicas e heterogêneas [30, 31], além de apresentarem propriedades relacionadas a leis de escala robustas, transições de fases, condensação da energia elástica, resistência elétrica, e dimensões fractais [22, 23, 32, 33, 34]. Por outro lado, do ponto de vista experimental, o empacotamento de discos rígidos em cavidades bidimensionais tem sido pouco estudado. Porém, sistemas usando uma configuração semelhante, como a de um colar aberto de contas em uma célula quadrada, alcançaram resultados de destaque na literatura, dentre eles, que a fração de empacotamento está associada a transições de fases 2D [7]. Além disso, recentemente, um grande número de simulações utilizando o modelo de discos rígidos têm sido realizadas, em ambos cenários, bidimensional e tridimensional [17, 35, 36]. Estes estudos mostram que a morfologia de discos empacotados assume a forma de estruturas celulares 2D. Estruturas celulares são arranjos macroscópicos ou microscópicos de células que dividem o espaço preenchendo-o completamente sem sobreposição [1].

Estruturas celulares bidimensionais são comumente encontradas na natureza nas mais diversas áreas do conhecimento incluindo, por exemplo, tecidos biológicos [37, 38], policristais [39], células formadas por partículas retidas em uma superfície água/ar [40], espumas de sabão bidimensionais [41] entre outros. Artificialmente estruturas celulares podem surgir, quando um conjunto de pontos ou centros, que podem ser completamente aleatórios ou de alguma forma correlaciona-

dos, são submetidos a uma construção de Voronoi-Poisson [42, 19]. As propriedades morfológicas de tais estruturas são assunto de grande interesse, tendo em vista que ainda não existem regras bem estabelecidas para caracterizá-las [1]. Vários estudos sobre a morfologia de tais estruturas, mostraram que sob certas condições, as características morfológicas gerais, como o número de vértices, arestas, faces e células obedecem a lei de conservação de Euler [1]. Outros trabalhos se propuseram a estudar a distribuição estatística do número de lados por célula, ângulos dos vértices, comprimento das bordas, perímetro e área das células, para vários sistemas artificiais e naturais, encontrando resultados que concordam com a lei de conservação de Euler. Como exemplo, citamos uma tesselação de Voronoi-Poisson bidimensional construída a partir do modelo de discos rígidos [17], o arranjo das células em tecidos vegetais [38] e experimentos com espumas de sabão bidimensionais [43].

Outra característica interessante de sistemas bidimensionais, são as transições de fases 2D, em que tanto estruturas de fios amassados, como espumas de sabão, apresentam fases distintas: uma fase condensada (metal no caso de fios amassados, e líquida no caso de espumas), e uma fase menos condensada (basicamente ar em ambos os casos) [34]. Em especial estamos interessados em sistemas de partículas 2D, uma vez que são estruturas celulares desordenadas e também apresentam fases distintas, quando algum parâmetro, como por exemplo, a temperatura, pressão ou a densidade de obstáculos na cavidade é variado [13, 14, 44, 12].

Há mais de 40 anos sabemos que as transições de fases em sistemas bidimensionais, são bastantes diferentes das transições de fases em 3D [6]. A teoria de transição de fases em sistemas bidimensionais, conhecida como teoria KTHNY, prediz a existência de uma nova fase entre as fases cristalina e líquida, a qual é chamada de fase hexática [45]. A fase hexática é caracterizada por parâmetros de ordem: posicional de curto alcance e orientacional de quasi-longo-alcance. Um sólido bidimensional possui ordem orientacional de longo alcance e ordem posicional de quase-longo-alcance, enquanto que na fase líquida ambas as correlações posicional e orientacional são de curto alcance.

Nos últimos anos, vários experimentos e simulações computacionais envolvendo sistemas de partículas 2D, indicaram que existe de fato uma fase hexática entre as fases cristalina e líquida, como predito pela teoria KTHNY. A fase hexática tem sido observada em vários sistemas, como por exemplo, sistemas de partículas coloidais [44, 12], sistemas de discos rígidos [14], entre outros.

Na tentativa de identificar características que sejam fundamentais para a física de sistemas bidimensionais, examinamos experimentalmente nessa dissertação, o empacotamento de discos rígidos em uma cavidade bidimensional com pinos fixos, de diâmetro muito menor do que os dos discos, no limite da densidade de empacotamento máxima. Para este fim, inicialmente faremos no capítulo 2 uma breve revisão bibliográfica envolvendo alguns trabalhos sobre empacotamento 2D.

Neste capítulo examinamos o sistema com a geometria de um colar-de-contas em uma cavidade quase-2D [7], que revelou resultados interessantes, como a existência de duas fases, uma condensada e uma fase de “vapor” rarefeito. A estrutura de fios empacotados em uma cavidade quase-2D com pinos fixos [9], também foi estudada revelando leis de escala robustas para o número de laços e para a fração de empacotamento, como função do número de pinos. Além disso revisamos as predições teóricas da teoria (KTHNY), em que muitos aspectos macroscópicos e microscópicos do processo de transição de fase em 2D foram estudados.

No capítulo 3 revisamos as propriedades de estruturas aleatórias bidimensionais, em que as características morfológicas de vários sistemas são analisadas, e os processos responsáveis pela transformação da estrutura, são discutidos em detalhes. Foi visto também que a função de distribuição lognormal [46], assim como a lei de Aboav-Weaire [4], são tentativas de classificar estruturas aleatórias bidimensionais.

Finalmente no capítulo 4, descrevemos o procedimento experimental onde propomos o estudo do empacotamento de discos rígidos em uma cavidade bidimensional com pinos fixos, distribuídos na cavidade de duas formas: sobre uma rede quadrada e aleatoriamente. Através da análise de imagens determinamos a distribuição de centroides (posição do centro de massa de cada disco), e a partir destes a construção das células de Wigner-Seitz (WS). Realizamos uma análise extensa das várias propriedades encontradas no sistema em estudo, como, fração de empacotamento, comparando com os resultados obtidos por Gomes *et al.* (2010) [9], análise estatística da distribuição de lados e ângulos das células de WS, bem como dos processos de transformação descritos por Weaire e Rivier (1984) [1], verificando a lei de conservação de Euler para tais estruturas. Calculamos a partir dos centroides de cada configuração as funções de correlação de pares e orientacional local. Estas funções permitiram a caracterização de três fases no sistema. Além disso a hipótese de Shackelford-Masaryk [2, 46] foi testada e comparada com os argumentos de Buechner *et al.* [3]. Realizamos também uma análise da distribuição de lados, comparando com a lei de Aboav-Weaire [4]. Por fim, resumimos no capítulo 5 nossas conclusões.

2 Empacotamento em 2D

2.1 Introdução

Problemas envolvendo empacotamento sempre chamaram a atenção da comunidade científica, e são de notável importância para muitos ramos da ciência e da indústria. Por vezes em linhas de produção industriais é necessário acomodar um conjunto de itens similares no menor espaço possível. Em biologia é importante no estudo do empacotamento de DNA em capsulas virais [30, 47]. Teorias, experimentos e investigações tecnológicas envolvendo problemas de empacotamento têm atraído a atenção da comunidade científica. A exemplo disso em 1900 David Hilbert apresentou ao congresso Internacional de Matemática em Paris, uma lista com 23 problemas, os quais, ele acreditava, iriam guiar as pesquisas em matemática no século XX. O 18º problema era sobre empacotamento de esferas e espaço preenchido envolvendo poliedros, o qual trazia o importante questionamento:

Como podemos arrumar mais densamente no espaço um número infinito de objetos iguais, como por exemplo, esferas com um dado raio ou poliedros regulares com determinadas bordas (ou em posições prescritas), isto é, como podemos encaixá-los tal que a razão do espaço preenchido sobre o espaço não preenchido possa ser tão melhor quanto possível? ([19, 48]).

A questão principal está em como empacotar e empilhar coisas, de forma a ocuparem o menor espaço possível dentro do recipiente. A partir de então vários estudos sobre empacotamento surgiram, e dentre eles os estudos de amassamento de bolas de papel e empacotamento de fios em cavidades bidimensionais [22, 23, 24, 25, 26], iniciados na década de 80 por Gomes *et al.* A física das estruturas empacotadas e amassadas, é importante no entendimento de várias áreas, como por exemplo, teoria macroscópica dos fluidos, vidros e cristais, bem como, para determinar a estrutura granular macroscópica de materiais porosos [28, 29, 32, 34, 49, 50].

Neste capítulo apresentaremos alguns trabalhos sobre empacotamento, que serviram como base motivacional para o empacotamento de discos rígidos em uma cavidade com pinos estudados nessa dissertação. Apresentaremos brevemente o empacotamento de um colar-de-contas em 2D [7] e o de fios amassados em uma cavidade bidimensional com pinos fixos [9]. Além de discutirmos as transições de fases em sistemas bidimensionais.

2.2 Empacotamento de um colar de contas em 2D

Com o objetivo de estudar a densidade de empacotamento bidimensional de esferas como função da densidade de empacotamento das esferas ao longo de um fio, Brito *et al.* [7] estudaram o comportamento de sistemas com a geometria de um colar-de-contas em uma cavidade quase-2D. Nesta seção iremos discutir os principais resultados obtidos, os quais são relevantes no estudo do empacotamento de discos rígidos, como veremos no capítulo 4.

As propriedades estatísticas das configurações do empacotamento de uma única camada de um colar-de-contas de diâmetro D , em uma cavidade planar de dimensão $L \times L \times D$, com $L=25$ cm é investigada a partir de dados experimentais. Foram realizados experimentos com $D = 3,80 \pm 0,02; 2,80 \pm 0,10; 1,80 \pm 0,02; 1,20 \pm 0,02; 1,00 \pm 0,02$ e $0,57 \pm 0,01$ cm. As contas foram conectadas por um fio fino, flexível, e não extensivo de algodão de $0,020$ cm de diâmetro passando através dos canais estreitos existentes ao longo do diâmetro de cada conta. O comprimento do fio dentro da cavidade foi definido como X e o número de contas como n . Os valores de n e X foram obtidos contando o número de contas e o comprimento do fio fora da cavidade. A fração de empacotamento bidimensional foi definida como $p = \pi n D^2 / 4 L^2$ e a fração de empacotamento das contas ao longo do fio como $\delta = n D / X$.

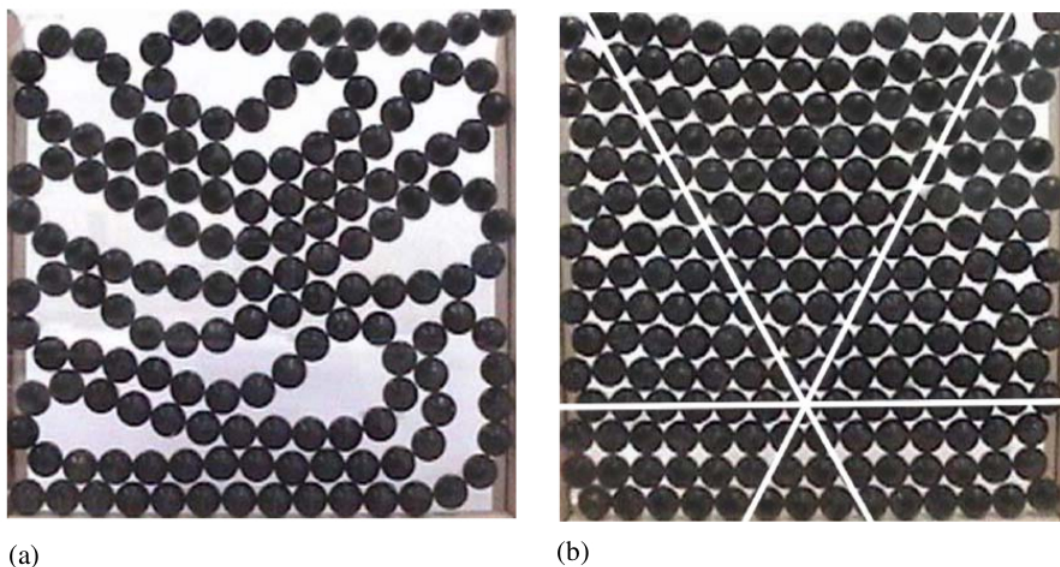


Figura 1: Imagem ilustrando a configuração de uma única camada de colar-de-contas com diâmetro $D = 1,80$ cm, em uma cavidade quase-2D. (a) $p = 0,561; \delta = 0,974$, e (b) $p = 0,784; \delta = 0,933$. Os três eixos indicados em (b) formam ângulos de $60^\circ \pm 1^\circ$ e estão associados com a ordem hexática [5, 6]. [Fonte: Brito *et al.* [7]]

Apresentamos na Figura 1 a configuração de uma única camada de colar-de-contas com diâmetro $D = 1,80$ cm, para dois valores de p . Segundo os autores a configuração das contas

na Figura 1a está longe do limite da densidade para o *random close packing* em duas dimensões, $p = p_{rcp} = 0,82 \pm 0,02$, enquanto que na Figura 1b está mais próxima do p_{rcp} .

Segundo Brito *et al.* podemos observar da Figura 1b, a existência de uma fase hexática [5, 6], na qual é clara a presença de eixos formando ângulos de $60^\circ \pm 1^\circ$. Além deste resultado, considerando o limite termodinâmico $L/D \rightarrow \infty$, os autores identificaram na Figura 2 que a fração de empacotamento $p(\delta) \rightarrow p_{rcp}$, considerando $\delta < 1$. Para $\delta \rightarrow 1$ os autores esperam que $p(\delta) \rightarrow 0$ como consequência da rigidez do fio, e sua dificuldade em executar curvas com um raio de curvatura pequeno. A Figura 2 também aponta para uma transição descontínua na fração de empacotamento, observada no limite termodinâmico com $p = p_{rcp}$ para $\delta < 1$; e $p = 0$ somente em $\delta = 1$.

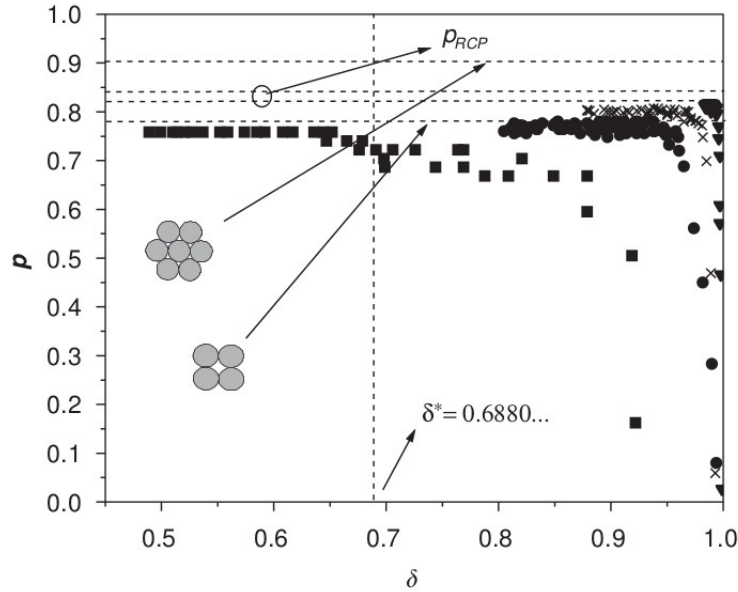


Figura 2: Gráfico da fração de empacotamento p como função de δ para um colar-de-contas, com contagens de diâmetro $D = 3,80(\blacksquare)$; $1,80(\bullet)$; $1,20(\times)$ e $0,57(\blacktriangledown)$ cm. Para comparação, as quatro linhas tracejadas ilustram a densidade de empacotamento para discos em rede quadrada e triangular, bem como o intervalo de variação da densidade de empacotamento observada no *random close packing*. A linha vertical em $\delta = 0,688$ especifica o valor máximo da fração de empacotamento das contas ao longo do fio, no qual é esperado que o valor de p seja igual ao valor de saturação, independente de D . [Fonte: Brito (2004) [7]]

A descontinuidade é quantificada de forma mais precisa na Figura 3, em que se pode verificar através do *inset*, a mudança de comportamento em p_{max} nas regiões $\delta \lesssim \delta_0$ e $\delta_c \gtrsim \delta \gtrsim \delta_0$. Na Figura 3 $\Delta \equiv \delta_c - \delta_0$, e as grandezas δ_0 e δ_c são os valores da fração de empacotamento ao longo do fio, para p de saturação, e o caso extrapolado $p = 0$ respectivamente.

Portanto o empacotamento de uma única camada de colar-de-contas em uma cavidade bi-dimensional apresenta propriedades interessantes, uma vez que, considerando um sistema finito, é identificada a existência de uma fase condensada para $\delta \lesssim \delta_0$ e uma fase de “vapor” rarefeito para $\delta_c \gtrsim \delta \gtrsim \delta_0$ (*vide inset* da Figura 3).

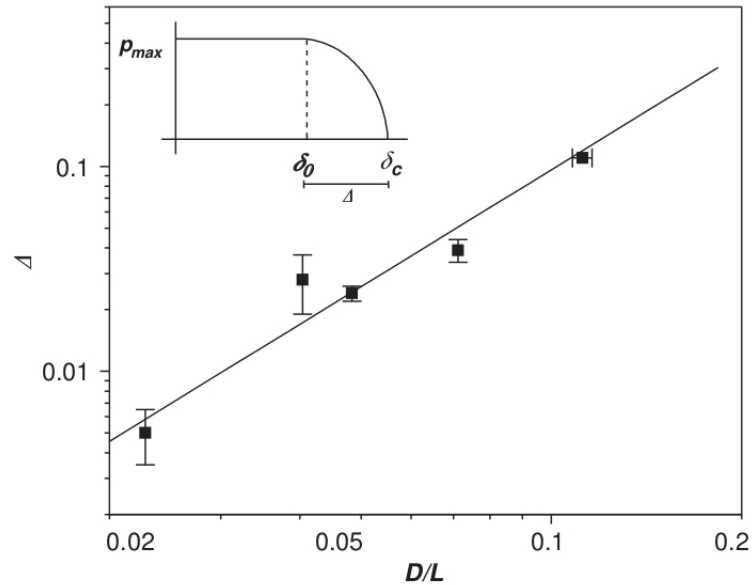


Figura 3: Largura $\Delta \equiv \delta_c - \delta_0$ ilustrada no *inset* como função da razão D/L . O melhor ajuste linear dado pela linha reta mostra que $\Delta \sim (D/L)^2$. [Fonte: Brito (2004) [7]]

Na próxima seção discutiremos o empacotamento de um fio plástico injetado em uma cavidade bidimensional com pinos fixos, seguindo essencialmente o artigo de Gomes *et al.* (2010) [9].

2.3 Estados amassados de um fio em uma cavidade 2D com pinos fixos

Para verificar sistematicamente a morfologia de fios de $Pb_{0,40}Sn_{0,60}$ injetados em uma cavidade bidimensional, Gomes *et al.* (2010) [9] introduziram dentro da cavidade, pinos cilíndricos fixos distribuídos em rede quadrada. A adição dos pinos dentro da cavidade produz diferentes morfologias, revelando que a fração de empacotamento depende fortemente do número de pinos; o experimento revelou ainda um efeito de emaranhamento e leis de escala que são independentes das distribuições de pinos e da simetria da cavidade ou do tipo de fio.

O aparato experimental utilizado, consistia de uma cavidade quadrada de lado $L = 150$ mm e tampa superior de vidro com 12 mm de espessura. As partes inferiores das cavidades foram feitas de um único pedaço de madeira de altura 20 mm, que facilitou a implantação dos pinos cilíndricos de aço (*vide* esboço na Figura 4).

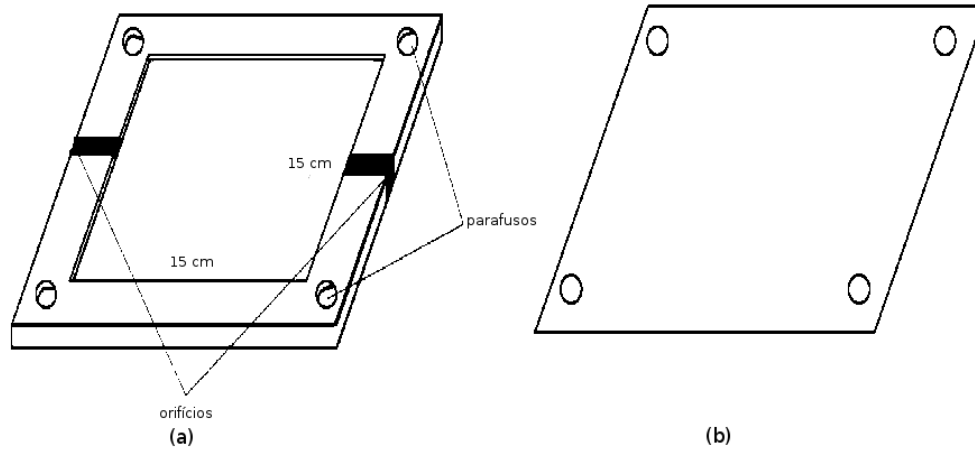


Figura 4: Cavidade quadrada utilizada no empacotamento de fios de $Pb_{0,40}Sn_{0,60}$ na presença de pinos fixo. (a) Parte inferior, (b) parte superior. [Fonte: Sousa *et al.* (2011) [8]]

O diâmetro e altura dos pinos, e a altura da cavidade são iguais ao diâmetro do fio de $Pb_{0,40}Sn_{0,60}$, $\zeta = 1,5$ mm. Nove cavidades com número de pinos $n = 1, 4, 9, 16, 25, 36, 64, 144$ e 196 foram utilizadas. A posição dos pinos foi definida dividindo a área da célula L^2 em n quadrados iguais de área L^2/n . Cada pino foi colocado no centro geométrico destes quadrados, sendo que a distância pino a pino, era $l = L/n^{1/2}$. Com o fio inicialmente em linha reta de um canal ao outro da célula, cada injeção iniciava empurrando o fio manualmente e uniformemente em ambos os canais, para o interior da cavidade.

A Figura 5 ilustra as morfologias típicas dos fios de $Pb_{0,40}Sn_{0,60}$ amassados em uma cavidade 2D, obtidos no limite de empacotamento máximo. O comprimento L' do fio no interior da cavidade no limite de empacotamento máximo, foi associado com a fração de empacotamento p através da relação $p = \zeta L' / L^2$. Em média as frações de empacotamento extremas encontradas no experimento foram $p_{max} = 0,32$ e $p_{min} = 0,022$.

Leis de escala foram obtidas para o número de laços $N(n)$ em função do número de pinos, assim como, para a fração de empacotamento $p(n)$ [9]. As Figuras 6 e 7 ilustram os gráficos da dependência da fração de empacotamento $p(n)$, e do número de laços $N(n)$, como função do número de pinos. O gráfico log-log do *inset* da Figura 6, mostra que o número de laços exibe uma lei de potência para $n \geq 16$, com $N \sim n^{-1/2}$, dentro das incertezas estatísticas. A função $p(n)$

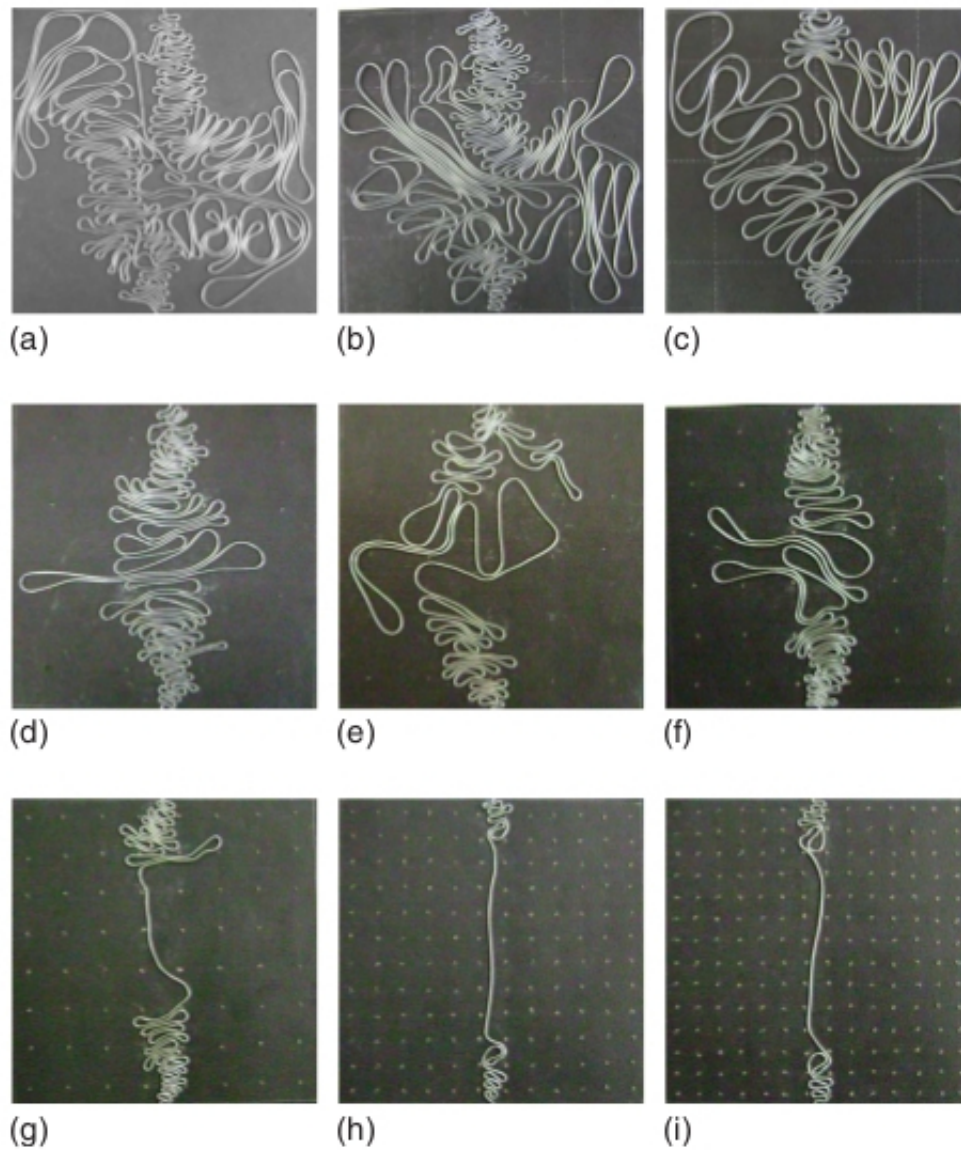
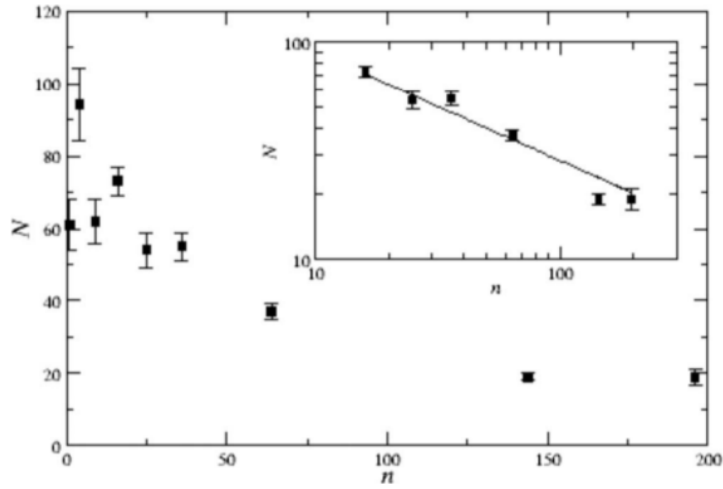


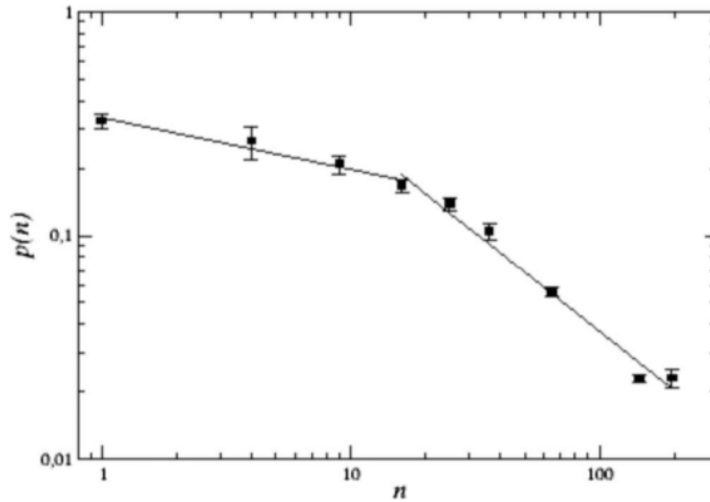
Figura 5: Morfologia típica de configurações de um fio de $Pb_{0,40}Sn_{0,60}$ com diâmetro 1,5 mm injetado em uma cavidade quasi-2D no limite máximo de empacotamento e com os seguintes números de pinos: (a) $n = 1$, (b) $n = 4$, (c) $n = 9$, (d) $n = 16$, (e) $n = 25$, (f) $n = 36$, (g) $n = 64$, (h) $n = 144$ e (i) $n = 196$. [Fonte: Gomes *et al.* (2010) [9]]

também exibe uma lei de potência na mesma região da variável n , como observado para $N(n)$. Os dados experimentais sugerem que $p \sim n^{-\beta}$, com $\beta = 0,88 \pm 0,06$, para $n \geq 16$ (*vide* Figura 7).



(a)

Figura 6: Número de laços como função do número de pinos, $N(n)$, para o fio de $Pb_{0,40}Sn_{0,60}$ injetado em uma cavidade quasi-2D na presença de pinos fixos, no limite de empacotamento máximo. Os valores de $N(n)$ são médias em dez experimentos. O *inset* mostra em escala log-log o decaimento em lei de potência de $N(n)$ para $n \geq 16$, e a linha contínua representa o melhor ajuste linear para os dados de $N(n) \sim n^{-1/2}$. [Fonte: Gomes *et al.* (2010) [9]]



(a)

Figura 7: Gráfico log-log para a fração de empacotamento $p(n)$ do fio de $Pb_{0,40}Sn_{0,60}$ injetado em uma cavidade quasi-2D na presença de pinos fixos, no limite de empacotamento máximo. Os valores de $p(n)$ são médias em dez experimentos. O Gráfico mostra que $p(n)$ decai como uma lei de escala para $16 \leq n \leq 196$. [Fonte: Gomes *et al.* (2010) [9]]

Segundo Gomes *et al.* [9] com o aumento no número de pinos, tanto o número de laços $N(n)$, como a fração de empacotamento $p(n)$, decresce como função de n , e que o empacotamento de fios em cavidades 2D com pinos, independe da geometria de distribuição dos pinos, bem como da simetria da cavidade. Além disso podemos observar na fração de empacotamento ilustrada na Figura 7 uma mudança de regime para $n \geq 16$. Com objetivo de caracterizar estas fases Sousa *et al.*

(2011) [8] fizeram um estudo usando a função de correlação espacial que descreveremos a seguir.

2.3.1 Função de correlação espacial e comprimento de persistência

Pelo fato das configurações de empacotamento de fios se aproximarem com as de polímeros semiflexíveis, Sousa *et al.* (2011) [8] estudaram quantitativamente através da função de correlação espacial e comprimento de persistência em 2D eq. (2.1), o efeito dos pinos no empacotamento de fios de $Pb_{0,40}Sn_{0,60}$. Na equação 2.1 L_p é o comprimento de persistência e x a distância a partir da posição inicial s ao longo do filamento.

$$\langle \mathbf{t}(s) \cdot \mathbf{t}(s+x) \rangle \equiv \langle \cos(\vartheta) \rangle = \exp(-x/2L_p) \quad (2.1)$$

A Figura 8 ilustra um esquema de como é calculada a função de correlação espacial. Inicialmente definimos o vetor unitário $\mathbf{t}(s)$ como sendo tangente ao filamento no ponto s , após percorrer uma distância x sobre o filamento, um novo vetor unitário $\mathbf{t}(s+x)$ é definido, de forma que o ângulo entre estes dois vetores seja ϑ , em seguida, a correlação é calculada como a média do produto interno entre estes dois vetores. Para mais detalhes *vide* [8].

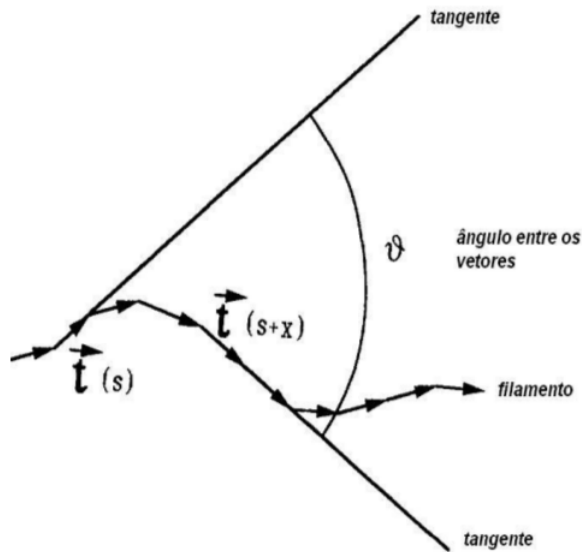


Figura 8: Ilustração de como calcular a correlação espacial em um filamento. [Fonte: Sousa *et al.* (2011) [8]]

A Figura 9 mostra os gráficos da correlação espacial como função de x . O resultado segundo os autores, está coerente com a equação 2.1, uma vez que $\langle \mathbf{t}(s) \cdot \mathbf{t}(s+x) \rangle \rightarrow 1$ quando $x \rightarrow 0$. Podemos perceber três regiões de correlação, com pequenas flutuações: a região de alta densidade de pinos com $n = 64, 144$ e 196 , a região intermediária com $n = 16, 36$ e 100 , e a região com baixa densidade de pinos ($n = 1, 4, 9, 25$).

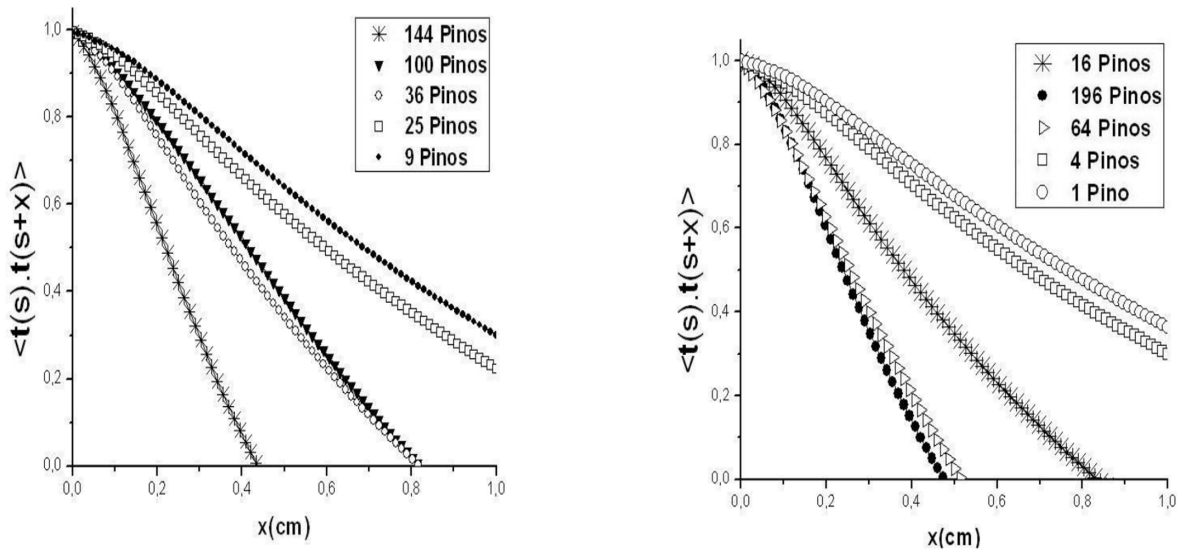


Figura 9: Curvas da correlação espacial em função da distância x para todas as distribuições de pinos estudadas em [9]. [Fonte: Sousa *et al.* (2011) [8]]

Apresentamos na Figura 10 o comportamento do comprimento de persistência em função do número de pinos calculado por Sousa *et al.* (2011) [8]. É identificado dois comportamentos distintos, para $n < 64$ o comprimento de persistência diminui rapidamente com o número de pinos, enquanto que para $n > 64$ o comprimento pouco varia.

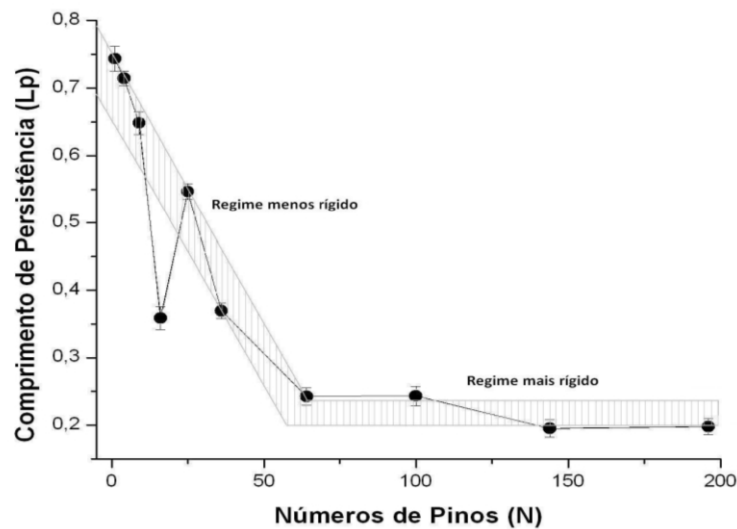


Figura 10: Comprimento de persistência como função do número de pinos n . [Fonte: Sousa *et al.* (2011) [8]]

Portanto o trabalho de Sousa (2011) [8] confirma a mudança de regime percebida por Gomes *et al.* (2010) [9], através da fração de empacotamento $p(n)$. Segundo os autores o sistema aparentemente apresenta uma transição do tipo Kosterlitz-Thouless (*vide* seção 2.4), em virtude dos dois comportamentos distintos nas correlações, os quais estão associados a dois regimes de diferentes rigidez mecânica, a saber: o regime rígido para $n > 64$ e o menos rígido para $n < 64$.

Na próxima seção iremos discutir através de uma breve revisão de literatura, a teoria de transições de fases em sistemas bidimensionais, a qual é conhecida como a teoria KTHNY.

2.4 Transições de fases em sistemas bidimensionais

A teoria de Kosterlitz e Thouless desenvolvida na década de 1970, é uma teoria de transições de fases em sistemas bidimensionais. Na mesma década a teoria foi aperfeiçoada por Nelson, Halperin e Young [5, 51], sendo também conhecida como teoria (KTHNY). De acordo com a teoria KTHNY, a transição de fase sólido-líquido em sistemas 2D segue duas etapas com transições contínuas do tipo, sólido-hexático e hexático-líquido [6].

Eles verificaram que os deslocamentos nas posições das partículas levam a uma fase chamada hexática. A fase hexática, é uma fase que está entre as fases sólida e líquida em sistemas de partículas bidimensionais e é caracterizada por parâmetros de ordem: posicional de curto alcance e orientacional de quase-longo-alcance. Um sólido bidimensional possui ordem orientacional de longo alcance e ordem posicional de quase-longo-alcance, enquanto que na fase líquida ambas as correlações posicional e orientacional são de curto alcance.

Para quantificar a ordem orientacional utiliza-se a função de correlação orientacional local eq. (2.2) [10], o índice j corresponde a todas as j -ésimas partículas mais próximas de uma partícula escolhida i , $\theta_{i,j}$ é o ângulo entre um eixo fixo conectando a partícula i e as j -ésimas partículas (*vide* Figura 11). Para um cristal a teoria KTHNY prediz que $|\langle g_6(r)g_6(0) \rangle| = 1$ (ordem orientacional de longo alcance) e para um meio desordenado $|\langle g_6(r)g_6(0) \rangle|$ decai exponencialmente (ordem orientacional de curto alcance). Enquanto que na fase hexática $|\langle g_6(r)g_6(0) \rangle|$ decai algebricamente com $|\langle g_6(r)g_6(0) \rangle| \sim r^{-\eta_6}$, em que $\eta_6 \sim 1/4$ (ordem orientacional de quasi-longo-alcance) [52, 53, 13, 44, 12].

$$g_6(r) = \frac{1}{n_i} \left| \sum_{k=1}^{n_i} e^{i6\theta_{i,k}} \right| \quad (2.2)$$

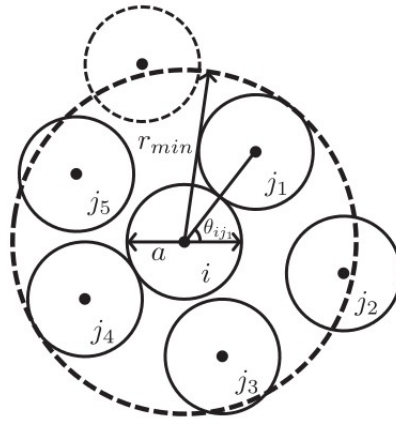


Figura 11: Intervalo de vizinhos mais próximo empregado para o cálculo de $|\langle g_6(r)g_6(0) \rangle|$. [Fonte: C.F. Schreck *et.al* [10]].

Uma das formas de quantificar a ordem posicional é através da função de correlação de pares definida na Equação 2.4 [11]. A função de correlação de pares $g(r)$ relaciona-se com a probabilidade de encontrarmos o centro de uma partícula a uma distância r de uma outra partícula. Ela é proporcional ao número médio de centros de partículas que se encontram em uma pequena casca esférica de raio r e espessura dr . Portanto $g(r) \propto \langle n(r) \rangle_{excl}$, em que $\langle n(r) \rangle_{excl}$ é exatamente a densidade local dos centros das partículas, excluindo a primeira partícula (partícula central) (eq. 2.3). Para ilustração *vide* Figura 12.

$$\langle n(r) \rangle_{excl} = \left\langle \frac{\text{número de partículas com centro em } dV}{4\pi r^2 dr} \right\rangle, \quad (2.3)$$

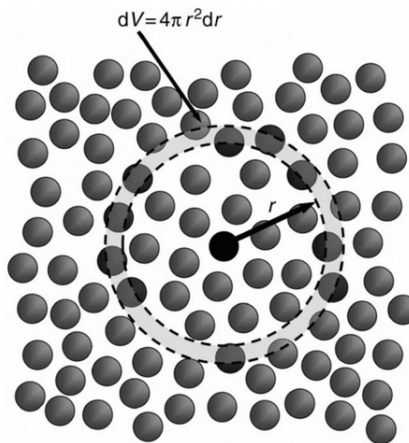


Figura 12: A densidade local de partículas, $\langle n(r) \rangle_{excl}$, é definida como sendo o número de partículas com centro dentro do elemento de volume esférico $dV = 4\pi r^2 dr$, localizados a uma distância r da partícula central, dividido pelo próprio elemento de volume. [Fonte: D.L Sidebottom [11]]

desse modo a função de distribuição de pares é definida como

$$g(r) = \frac{\langle n(r) \rangle_{excl}}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\langle n \rangle} \left\langle \frac{\text{número de partículas com centro em } dV}{4\pi r^2 dr} \right\rangle, \quad (2.4)$$

em que $dV = 4\pi r^2 dr$, é o elemento de volume da casca esférica mostrada na Figura 12, e $\langle n \rangle$ é a densidade média global das partículas.

Através do estudo da função de correlação de pares é possível caracterizar propriedades de sistemas cristalinos ou até mesmo em fases bem mais complexas. Para um cristal a teoria KTHNY prediz que $g(r)$ decai algebricamente com $g(r) \sim r^{-1/3}$ (ordem posicional de quase-longo-alcance) e tanto na fase hexática, quanto na fase líquida $g(r)$ decai exponencialmente (ordem posicional de curto alcance) [13, 44, 14].

A título de ilustração apresentamos na Figura 13 a função de correlação de pares para um fluido, um sistema engarrafado (empacotamento) e uma rede cristalina. A situação extrema de correlação de longo alcance na rede cristalina é identificada facilmente como podemos comprovar diretamente na figura em análise. Já no fluido identificamos claramente uma correlação de curto alcance, decaindo muito rapidamente sem nenhum caráter cristalino. Por outro lado no sistema engarrafado a correlação de pares apresenta um comportamento singular com picos muito estreitos. Isto enfatiza a importância da correlação de pares na caracterização de fases em sistemas de empacotamento.

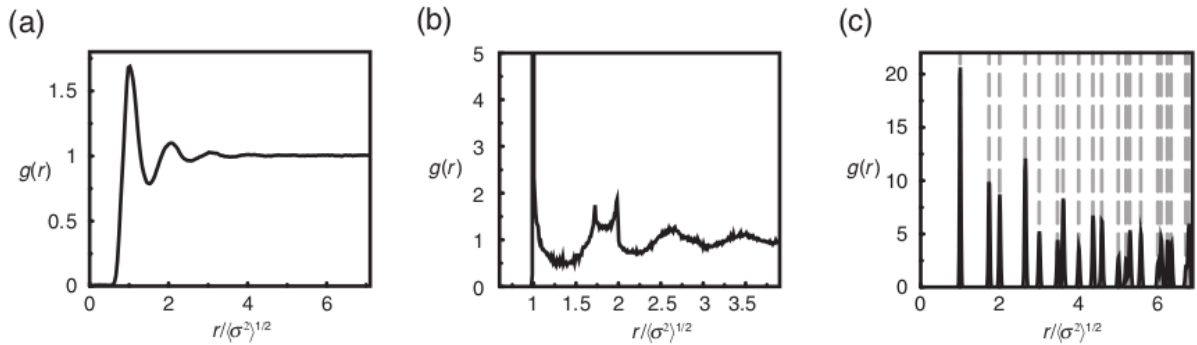


Figura 13: Função distribuição de pares, $g(r)$, para (a) um líquido (b) sistema de pequenos objetos engarrafados (c) sistema cristalino. [Fonte: C.F. Schreck and C.S. O’Hern (2010) [10]].

2.4.1 Experimentos e simulações

Muitos experimentos e simulações foram realizados para entender as transições de fases em sistemas bidimensionais [53, 13, 14, 52, 44, 36, 54]. Marcus e Stuart (1997) [44] utilizaram vídeos microscópicos para estudar a estrutura de suspensões coloidais quase-bidimensionais, obtendo resultados satisfatórios. Dimon *et.al* (1985) [55] investigaram uma monocamada de átomos

de Xenônio através do espalhamento de raio-X e encontraram algumas evidências da fase hexática. A seguir discutiremos alguns resultados existentes na literatura que são relevantes para o estudo de empacotamento de discos rígidos, uma vez que envolvem sistemas com morfologia semelhante.

Para caracterizar as fases de sistemas coloidais bidimensionais, Maret *et.al* (2007) [53] utilizaram a função de correlação orientacional como parâmetro de ordem. Esta função foi calculada a partir dos centroides dos coloides obtidos através de vídeos microscópicos (*vide* Figura 14a). Mostramos na Figura 14b o comportamento da função de correlação orientacional g_6 para diferentes temperaturas Γ . As curvas (\square azul), (\circ vermelho) e (\diamond verde) mostram a fase cristalina com ordem orientacional de longo alcance, as curvas (\square azul semi cheio) e (\circ vermelho semi cheio) mostram a fase hexática com ordem de quase-longo-alcance, $g_6 \sim r^{-\eta_6}$, as três últimas curvas (\triangle azul, \triangleright vermelho e ∇ verde respectivamente) mostram a fase isotrópica líquida com ordem de curto alcance. Os resultados concordam com a teoria KTHNY, uma vez que a ordem orientacional de quase-longo-alcance é perdida na fase fluida, o que pode ser observado pelo decaimento exponencial de g_6 . Segundo os autores a transição hexática-líquida acontece para $\Gamma_i = 57,5 \pm 0,5$ onde o expoente alcança valor $\eta_6(\Gamma_i) = 1/4$.

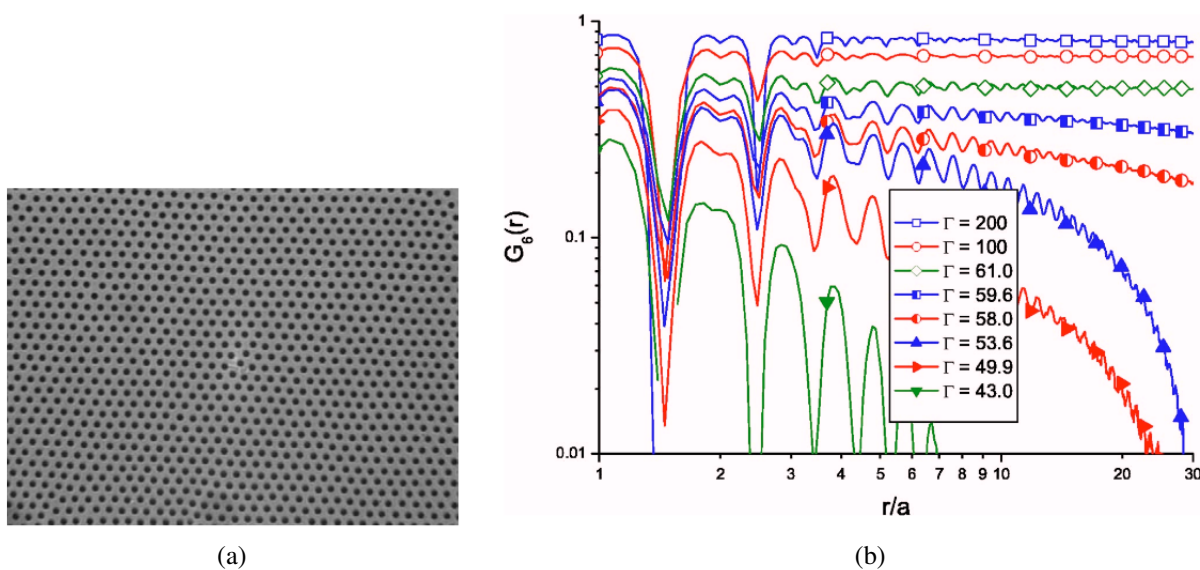


Figura 14: (a) Imagem microscópica de um cristal coloidal 2D, (b) gráfico log-log da função de correlação orientacional g_6 para diferentes valores de temperaturas Γ . As curvas (\square azul), (\circ vermelho) e (\diamond verde) mostram a fase cristalina com ordem orientacional de longo alcance, as curvas (\square azul semi cheio) e (\circ vermelho semi cheio) mostram a fase hexática com ordem de quasi-longo-alcance, $g_6 \sim r^{-\eta_6}$, as três últimas curvas (\triangle azul, \triangleright vermelho e ∇ verde respectivamente) mostram a fase isotrópica líquida com ordem de curto alcance. [Fonte: Gasser *et al.*, 2010 [12]].

Além de estudos experimentais sobre a natureza da fusão bidimensional, existe uma série de simulações [13, 14, 36, 54] dentre elas, discutiremos os resultados apresentados nas referências [13] e [14]. Wei-Kai Qi *et.al* (2008) [13] estudaram as transições de fases bidimensionais em um sistema de partículas coloidais, utilizando o método de simulação *Brownian-dynamics*, no qual a interação entre as partículas acontece via potencial Yukawa. A fim de estudar o comportamento das fases e identificar a existência da fase hexática em tal sistema, os autores calcularam a função de correlação de pares e a função de correlação orientacional.

Apresentamos nas Figuras 15[e-h] a função de correlação de pares $g(r)$, calculada por Wei-Kai Qi *et.al* [13] para diferentes temperaturas. Para $T^* = 0,200$ e $T^* = 0,500$ o sistema está na fase sólida, a qual é caracterizada pelo decaimento algébrico da função de correlação. Para $T^* = 0,605$ as oscilações na função de correlação caem rapidamente, o que caracteriza a ordem de curto alcance, sendo esta fase identificada como hexática. Enquanto que para $T^* = 0,630$ o sistema está na fase líquida, uma vez que as oscilações caem ainda mais rapidamente.

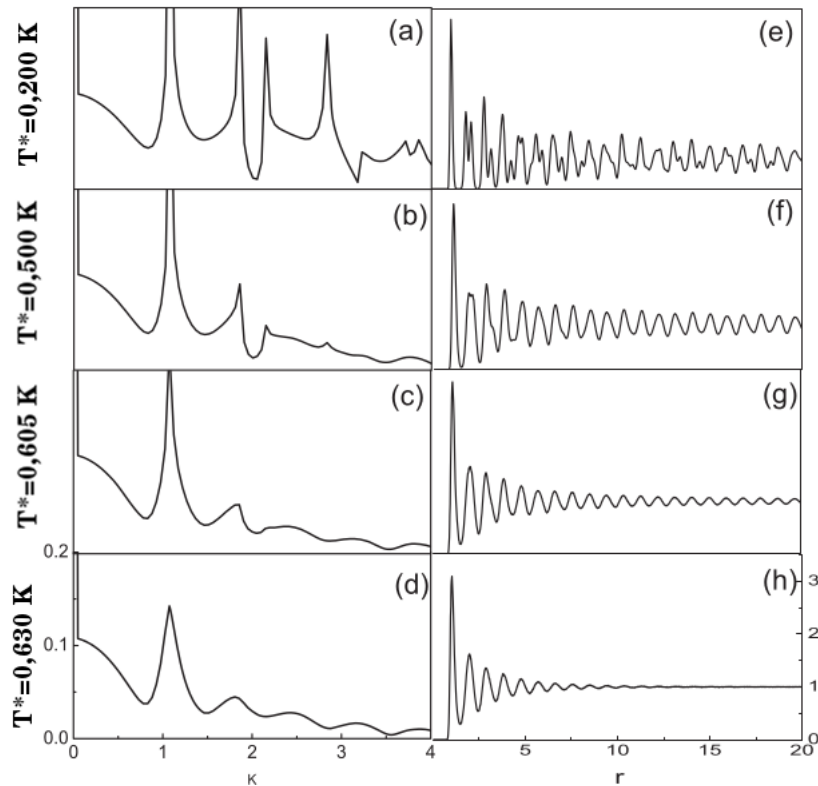


Figura 15: Função de correlação de pares $g(r)$ (direita) e sua transformada de Fourier (esquerda), com $N = 2500$ partículas e $\rho = 1,0$ para diferentes temperaturas. (a) $T^* = 0,200$, (b) $T^* = 0,500$, (c) $T^* = 0,605$ e (d) $T^* = 0,630$. [Fonte: Wei-Kai Qi *et.al* (2008) [13]].

A função de correlação orientacional g_6 é mostrada na Figura 16. Os autores observaram que para $T^* = 0,500$ e $T^* = 0,600$ g_6 não decai, a ordem orientacional de longo alcance é identi-

ficada, o que significa que o sistema está na fase sólida. Para $T^* = 0,605$ g_6 decai algebricamente com expoente $\eta_6 \sim 1/4$, isto implica a existência da fase hexática como predita pela teoria KTHNY. Com o aumento da temperatura, o sistema se torna mais desordenado e g_6 decai exponencialmente caracterizando portanto a fase líquida. Os resultados obtidos através da função de correlação orientacional estão de acordo com os obtidos pela função de correlação de pares calculada acima.

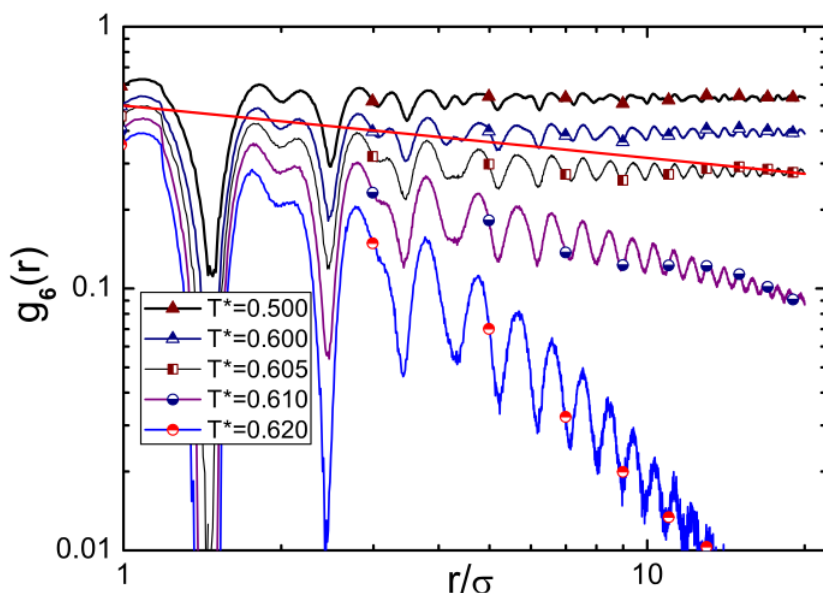


Figura 16: Gráfico log-log da função de correlação orientacional g_6 . para $T^* = 0,500$ e $T^* = 0,600$ g_6 a ordem é de longo alcance, enquanto que para $T^* = 0,605$ a curva decai algebricamente, o que implica a existência da fase hexática. A linha reta, com inclinação $\alpha \sim 1/4$ é um guia aos olhos. [Fonte: Wei-Kai Qi *et.al* (2008) [13]].

Recentemente Bernard e Krauth (2011) [14] estudaram a fusão bidimensional, utilizando o método de Monte Carlo para simular um sistema de discos rígidos. Para identificar a estrutura da fase ordenada na coexistência com a fase líquida, os autores analisaram a ordem posicional do sistema de discos rígidos. O objetivo era distinguir a fase hexática, a qual tem ordem posicional de curto alcance (caracterizada pelo decaimento exponencial da função de correlação de pares) e ordem orientacional de quasi-longo-alcance (caracterizada pelo decaimento algébrico da função de correlação orientacional), da fase sólida bidimensional.

A ordem posicional foi analisada usando a função de correlação de pares bidimensional $g(r)$, Equação 2.4. Observamos da Figura 17 que a ordem posicional aumenta continuamente e apresenta comportamento em lei de potência para densidade $\eta \sim 0,720$, com expoente $\alpha \simeq -1/3$, o qual corresponde ao limite de estabilidade da fase sólida no modelo KTHNY. O corte do histograma ao longo do eixo Δx na Figura 17b não deixa dúvidas que o sistema tem uma ordem posicional decaindo exponencialmente para uma densidade $\eta \sim 0,718$, caracterizando portanto a existência da fase hexática.

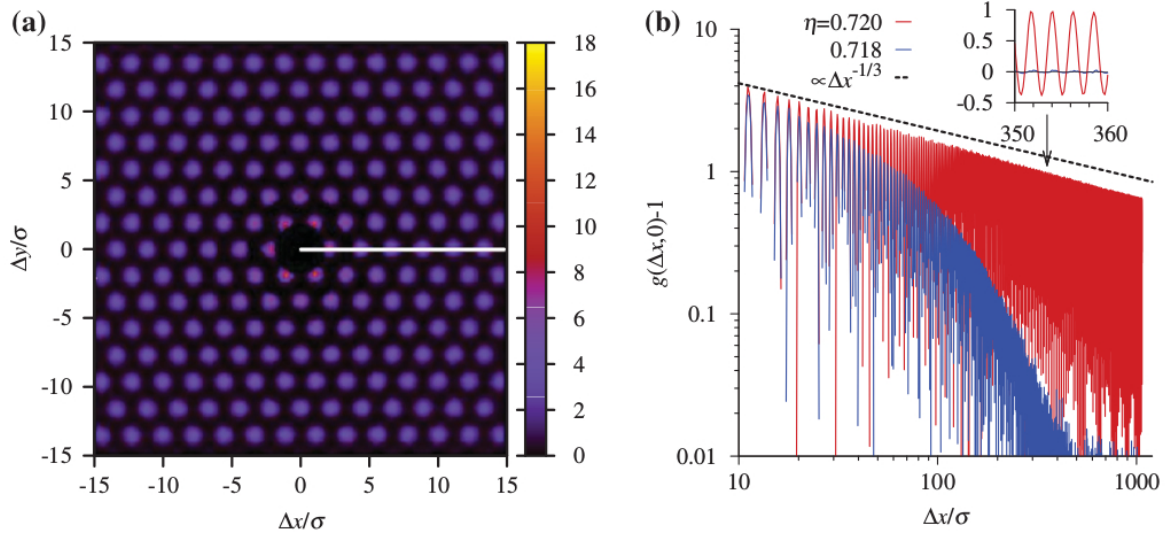


Figura 17: Função de correlação de pares bidimensional $g(\Delta\mathbf{r}) - 1$ para um sistema de discos rígidos com densidades $\eta = 0,718$ e $\eta = 0,720$, com $\Delta\mathbf{r} = (\Delta x, 0)$. O decaimento é exponencial para $\eta = 0,718$ e algébrico para $\eta = 0,720$. [Fonte: Bernard e Krauth (2011) [14]]

2.5 Conclusão

Experimentos realizados nas últimas décadas revelaram um mundo 2D de fenômenos ricos e intrigantes. Vários aspectos dos problemas de empacotamento foram estudados, dentre eles, o de um colar-de-contas em uma cavidade quase-2D [7], revelando resultados interessantes, como a existência de uma fase condensada para $\delta \lesssim \delta_0$ e uma fase de “vapor” rarefeito para $\delta_c \gtrsim \delta \gtrsim \delta_0$. A estrutura de fios empacotados em uma cavidade quase-2D com pinos fixos [9] também foi estudada revelando leis de escala robustas para o número de laços e para a fração de empacotamento como função do número de pinos. Além disso realizamos uma revisão de literatura sobre as previsões teóricas da teoria (KTHNY), em que muitos aspectos macroscópicos e microscópicos do processo de transição de fase em 2D foram revisados, mostrando que a transição de fase em sistemas bidimensionais acontece em duas etapas, sólido-hexático e hexático-líquido, como evidenciado através de experimentos com suspensões coloidais [44] e também por simulações [13], assim como simulações envolvendo um sistema de discos rígidos [14].

No próximo capítulo examinaremos as propriedades geométricas de estruturas celulares, as quais surgem da morfologia de vários padrões de empacotamento existentes na natureza, como por exemplo, células formadas por partículas retidas em uma superfície água/ar [40], espumas de sabão bidimensionais [41], discos rígidos [17], entre outros.

3 Estruturas Celulares Bidimensionais

3.1 Introdução

Estruturas celulares aleatórias 2D são comumente estudadas em diversos ramos do conhecimento incluindo, por exemplo, tecidos biológicos [37, 38], policristais [39], células formadas por partículas retidas em uma superfície água/ar [40], espumas de sabão bidimensionais [41], estruturas granulares [56], "*Giant's Causeway*" Figura 33 [1]. Nesta dissertação estudaremos mais um tipo destas estruturas, formadas por discos rígidos empacotados em uma célula bidimensional com pinos. Sistemas artificiais com a mesma estrutura podem também ser gerados através de simulações, como por exemplo a construção de Voronoi [42]. Propriedades topológicas de tais estruturas são assuntos de grande interesse, tendo em vista que ainda não existe uma regra estabelecida para caracterizá-las [1, 4].

Neste capítulo examinaremos diversas estruturas celulares bidimensionais existentes na natureza, seguindo essencialmente o artigo de Weaire (1984) [1], o qual foi republicado em 2009 [57]. De início falaremos sobre os padrões ordenados, os quais já possuem classificação bem estabelecida pela física do estado sólido e são de fundamental importância para a compreensão das estruturas aleatórias. Em seguida discutiremos sobre os padrões aleatórios, sua morfologia e características geométricas, num esforço de classificar tais estruturas.

3.2 Padrões Ordenados

Como já conhecido dos livros textos de matéria condensada, *vide e.g* Sidebottom (2012) [11], padrões ordenados de átomos ou moléculas são estruturas em que suas partículas estão organizadas de modo a formar um padrão regular, periódico, que se estende sobre longas distâncias. Nos cristais ideais ou perfeitos este padrão repetido estende-se indefinidamente. Entretanto, para cristais reais encontrados na natureza, o padrão é frequentemente interrompido por imperfeições conhecidas como defeitos, que podem ser buracos em que está faltando uma partícula ou discordâncias em que o padrão repetido é quebrado.

A ordem de longo alcance encontrada nos cristais pode ser descrita em termos de uma rede com um conjunto de átomos associados a cada ponto desta rede. A maioria dos cristais encontrados na natureza assume uma, de um conjunto limitado de redes especiais, conhecidas como redes de Bravais. As redes de Bravais em duas dimensões são cinco, as quais estão ilustradas na Figura 18.

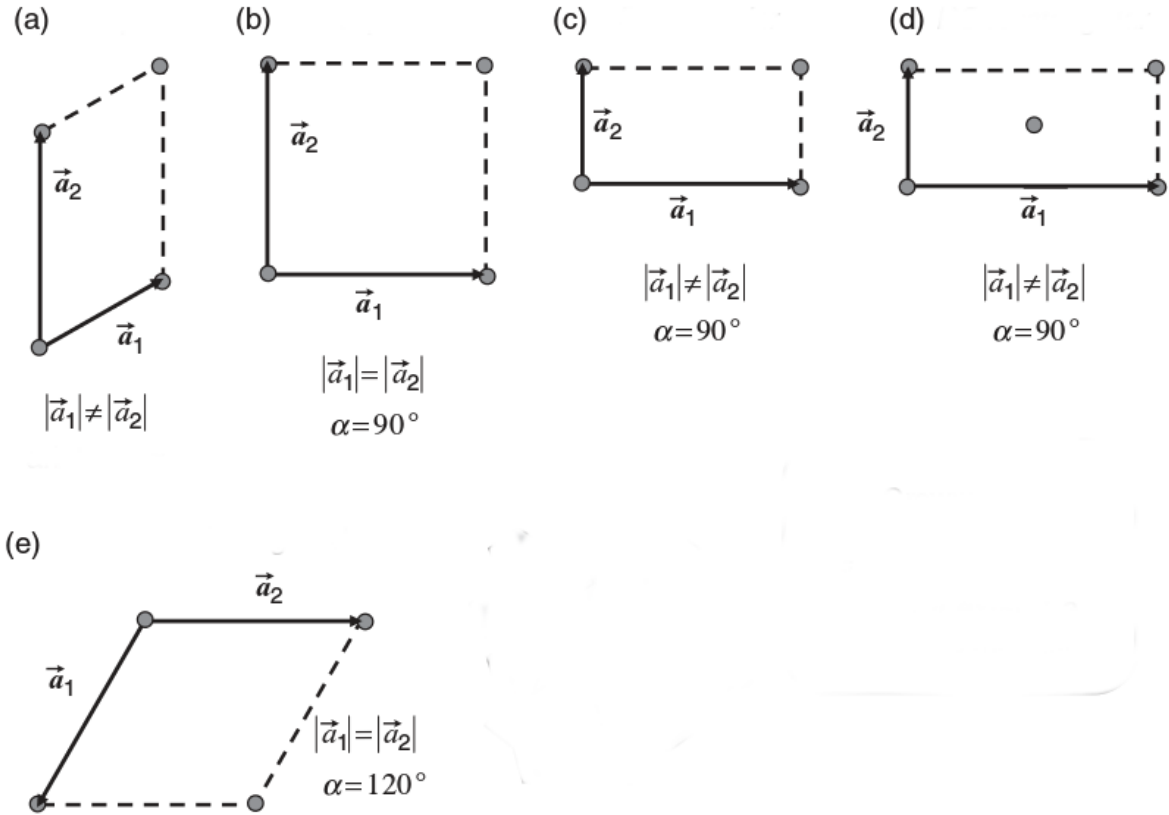


Figura 18: Conjunto completo das redes de Bravais em duas dimensões, em que \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores de base da rede e α o ângulo entre eles. (a) rede oblíqua, (b) rede quadrada, (c) rede retangular, (d) rede retangular centrada, (e) rede hexagonal. [Fonte: Sidebottom (2012) [11]]

A área do espaço que quando transladada através de todos os vetores na rede de Bravais preenche completamente o espaço, sem haver sobreposições ou espaços vazios, é chamada de célula primitiva ou célula unitária da rede. Para associar um determinado cristal a uma das redes de Bravais é necessário conhecer a célula primitiva da rede. Contudo não existe uma única maneira de escolher uma célula primitiva para uma rede de Bravais. Uma alternativa bastante conhecida é a célula de Wigner-Seitz, a qual surge como uma maneira padrão de definir uma célula primitiva para uma dada rede de pontos geométricos. Os passos para a construção da célula de Wigner-Seitz são descritos abaixo, e ilustrados na Figura 19.

- Inicialmente desenha-se linhas ligando um dado ponto da rede com os pontos da rede mais próximos (*vide* Figura 19(a));
- Na metade de cada segmento e perpendicularmente a este, são traçados novas linhas ou planos (*vide* Figura 19(b));

(c) A região limitada por estas linhas perpendiculares, é a célula de Wigner-Seitz (*vide* Figura 19(c)).

Esta célula tem importância fundamental na determinação da simetria de um cristal, sendo também utilizada em padrões desordenados. Nesta dissertação será utilizada para representar a estrutura de discos empacotados.

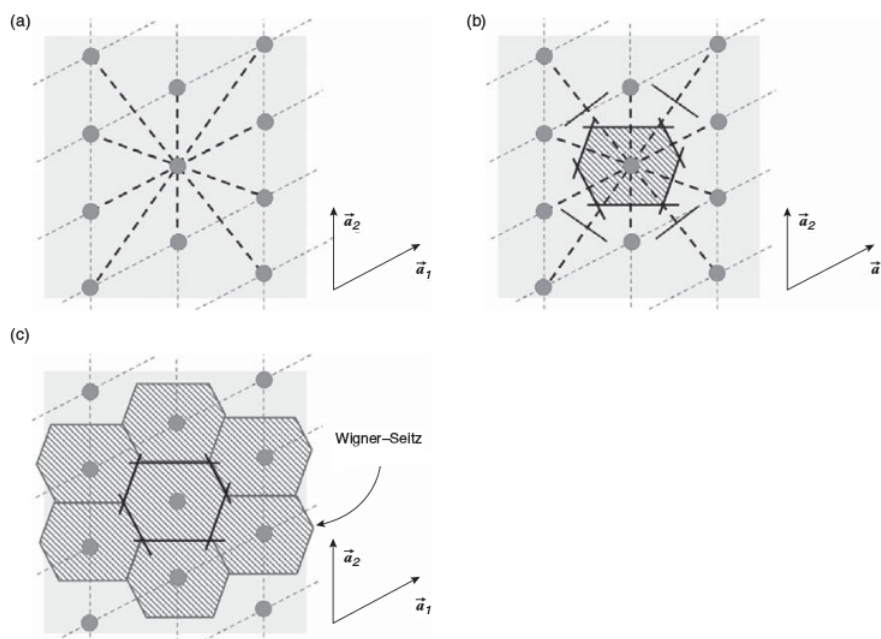


Figura 19: Passos na construção da célula primitiva de Wigner-Seitz. [Fonte: Sidebottom (2012) [11]]

Como visto acima, quando a ordem é predominante (periodicidade), a classificação e definição das estruturas cristalinas pode ser feita diretamente, pois sempre existe um grupo espacial que pode ser associado a estas estruturas. Porém, como será discutido na próxima seção, para estruturas aleatórias onde a desordem é predominante não existe um grupo espacial semelhante a rede de Bravais para tais estruturas.

3.3 Padrões Aleatórios

Materiais amorfos, tais como os líquidos e vidros, são exemplos de padrões desordenados ou aleatórios, de átomos e moléculas. Nestas estruturas o padrão repetido de longo alcance encontrado nos cristais não mais existe. Suas partículas estão organizadas de forma completamente irregular, não periódica. Mostramos na Figura 20 o esquema de arranjos atômicos para as estruturas de um cristal, sólido amorfo e um gás.

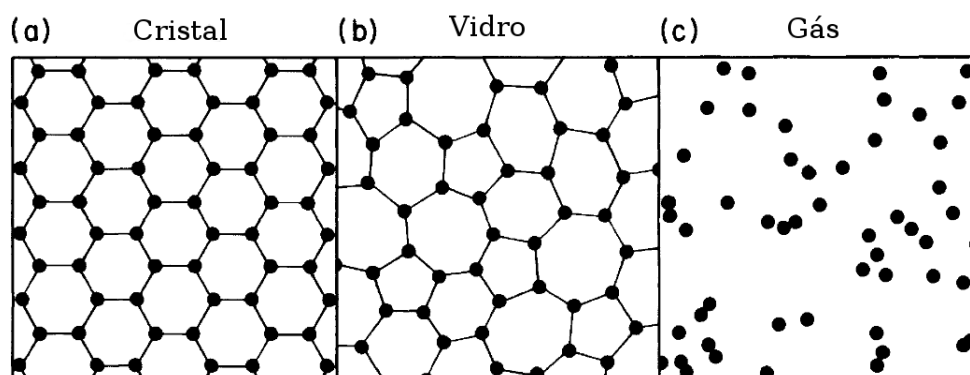


Figura 20: Esquema de arranjos atômicos. (a) sólido cristalino, (b) sólido amorfo, (c) gás. [Fonte: Zallen (1998) p.12 [15]]

Podemos perceber a partir da Figura 20 que as partículas no cristal possuem forte correlação de longo alcance. A separação entre os vizinhos mais próximos, assim como os comprimentos de ligações são exatamente iguais. Entretanto nos sólidos amorfos não existe uma periodicidade translacional, a correlação de longo alcance é perdida, existindo somente correlação de curto alcance. Já para um gás ideal, as posições das partículas são completamente aleatórias e descorrelacionadas; cada átomo pode está em qualquer lugar independentemente da posição de todos os outros átomos.

Em geral o estudo da desordem é realizado no contexto da termodinâmica estatística de equilíbrio. Do ponto de vista da mecânica estatística de equilíbrio, podemos recorrer a Funções de Distribuições Radiais (FDR), como uma forma de caracterizar estruturas amorfas. Porém, estamos lidando com estruturas que estão bastante distante do equilíbrio termodinâmico. Portanto como classificar estruturas que não possuem um tal estado de equilíbrio? Na próxima seção iremos explicar várias definições topológicas e geométricas e explicitar alguns teoremas gerais úteis descritos por Weaire (1984) [1] na tentativa de classificar estruturas aleatórias bidimensionais.

3.4 Modelos Geométricos

As características topológicas gerais de estruturas celulares são definidas convenientemente, em termos da capacidade de combinação dos seus vários elementos topológicos: vértices, arestas, faces e células. Na literatura é comum o termo “células” para estruturas tridimensionais e “faces” para estruturas bidimensionais [1, 16]. Como o nosso trabalho é estritamente bidimensional, usaremos o termo célula para o que em geral é chamado de face, como exemplo, os polígonos da Figura 21.

3.4.1 Lei de Conservação de Euler

Em todo o trabalho serão consideradas estruturas topologicamente estáveis, isto é, estruturas em que suas propriedades topológicas mantêm-se inalteradas por pequenas deformações. Isto implica que o número de vértices ligados a uma aresta deve ser dois, e que o número de arestas ligadas a um vértice deve ser três. Este último é chamado de número de coordenação z .

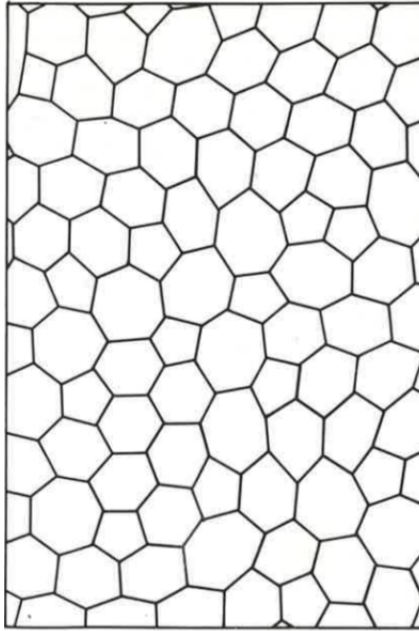


Figura 21: Modelo celular de uma estrutura típica bidimensional [Fonte: Weaire (1984) [1]].

Para estruturas topologicamente estáveis podemos aplicar a lei de conservação de Euler

$$F - A + V = \chi \quad , \quad (3.1)$$

onde F é o número de faces, A o número de arestas, V o número de vértices e χ é um invariante topológico do espaço na qual a estrutura celular está inserida. Por exemplo, para regiões com topologia esférica, $\chi = 2$, para um plano $\chi = 1$. Apresentamos na Figura 22 uma ilustração destes dois casos.

Nesta dissertação passaremos a chamar de n , o número de arestas por célula. Da equação de Euler em (2D) 3.1 podemos demonstrar, considerando um sistema topologicamente estável e no limite de $F \rightarrow \infty$, que o número médio de lados por célula $\langle n \rangle$ é seis. Em um sistema como o da Figura 21 que possui número de coordenação $z = 3$, e no limite de F muito grande, são válidas as seguintes relações: $3V = 2A$ e $\sum_n nF_n = 2A$, em que F_n é o número de faces com n lados. A primeira relação se dá pelo fato de um vértice estar conectado a três arestas e uma aresta estar conectada a

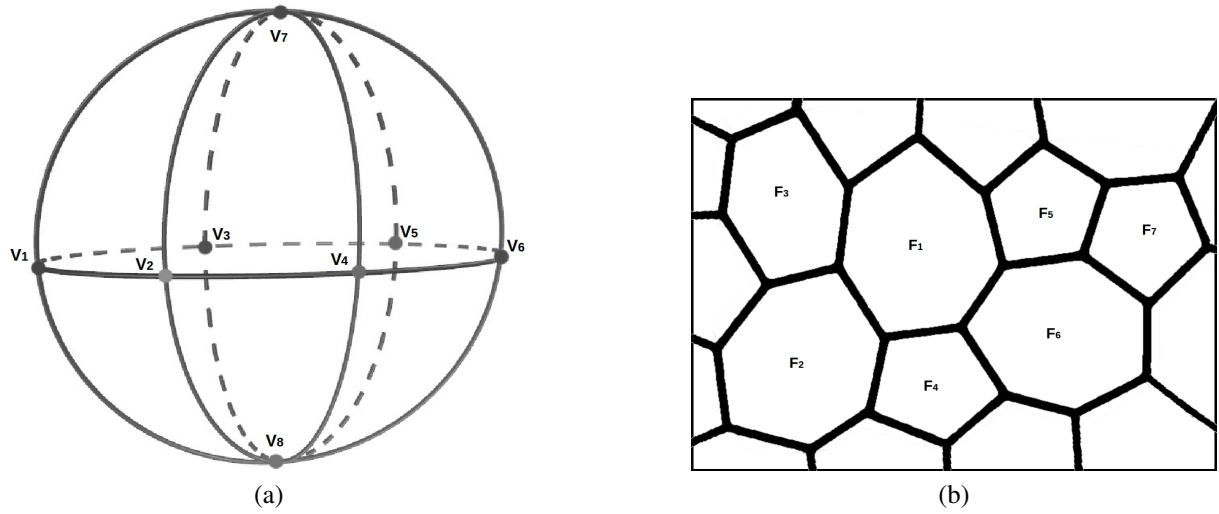


Figura 22: (a) Relação de Euler em uma região com topologia esférica. $F = 12$, $A = 18$ e $V = 8$, sendo portanto $\chi = 2$ (b) Relação de Euler em uma região com topologia plana. $F = 7$, $A = 31$ e $V = 25$, sendo portanto $\chi = 1$

dois vértices, enquanto que, na segunda, uma aresta divide duas faces. Utilizando estas relações na equação de Euler 3.1 temos

$$F - A + \frac{2}{3}A = \chi \quad \rightarrow \quad F - \frac{A}{3} = \chi ,$$

que pode ser reescrito na forma

$$F - \frac{1}{6} \sum_n nF_n = \chi \quad \rightarrow \quad \left(6 - \frac{1}{F} \sum_n nF_n \right) F = \chi \quad , \quad (3.2)$$

em que $\frac{1}{F} \sum_n nF_n$ é exatamente o número médio de lados por célula $\langle n \rangle$. Como χ é da ordem 1, o termo entre parênteses tende a zero para sistemas grandes. A equação 3.2 nos mostra, portanto, que

$$\langle n \rangle = 6 \quad , \quad (3.3)$$

este resultado é uma consequência imediata da lei de conservação de Euler, e é puramente topológico.

Para sistemas em que as regiões de fronteiras não possuem número de coordenação $z = 3$ (Figura 23a), podemos introduzir d arestas extras nos vértices topologicamente instáveis ($z = 2$) (vide Figura 23b). Neste caso a relação $3V = 2A$ se torna $2A + d = 3V$, e a relação $\sum_n nF_n = 2A$ se torna $\sum_n nF_n + A_d = 2A$, com d sendo o número de arestas extras, e A_d o número de arestas pertencentes a uma única face (arestas periféricas) [16]. Como exemplo, na Figura 23a $F = 13$, $A_d = 18$ e $d = 9$. Em um sistema grande, d/A é muito pequeno e a relação $3V = 2A$ é uma boa aproximação.

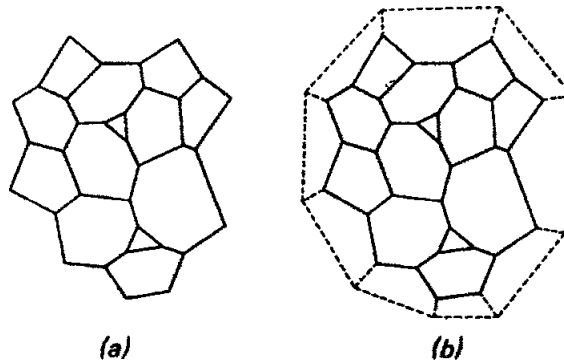


Figura 23: (a) Arranjo instável com $d = 9$, (b) arranjo estável com $d = 0$. [Fonte: M. A. Fortes e A. C. Ferro (1985) [16]].

As estruturas celulares, tanto naturais quanto idealizadas podem evoluir transformando-se em outras. E neste processo as suas células ganham e perdem lados podendo alcançar um estado de instabilidade topológica $z \neq 3$ em 2D. Ao alcançar este estado de instabilidade, a célula salta para um estado de estabilidade topológica $z = 3$. Discutiremos logo abaixo os mecanismos de transformação, os quais são descritos por Weaire (1984) [1].

3.4.2 Processos de Transformação

Os processos pelo qual uma estrutura celular regular, pode transforma-se em outra menos regular, ou vice e versa, são descritos por Weaire (1984) [1], através de três processos elementares que ocorrem, devido a estrutura encontrar-se em uma situação de instabilidade topológica, $z \neq 3$. A transformação portanto leva a estrutura a um estado de estabilidade. O primeiro processo, conhecido como T_1 , é a troca de lados entre as células vizinhas, neste processo as células ganham e perdem lados. A Figura 24 ilustra este processo.

Observe na Figura 24 que duas células ganham um lado e duas perdem um lado. O mecanismo de evolução das estruturas, de regular ou hexagonal para não regular, ou vice-versa, pode ser visto como a repetição de vários processos T_1 s. Porém esta repetição, pode levar a estrutura a alcançar um ponto crítico de estabilidade topológica, em que aparecerão células de três lados. A realização de um novo processo T_1 nesta célula de três lados produzirá um célula de dois lados, levando a estrutura a uma condição de instabilidade. Para que a célula alcance novamente a situação de estabilidade, um novo processo T_2 é definido, o qual é o desaparecimento ou surgimento de uma célula de três lados. A Figura 25 ilustra este processo. Além destes dois processos, um terceiro processo T_3 é definido, o qual é o processo em que uma célula pode ser dividida, através da combinação do inverso do processo T_2 com processos T_1 s) (vide Figura 26).

Definidas as características geométricas das estruturas celulares, assim como os processos

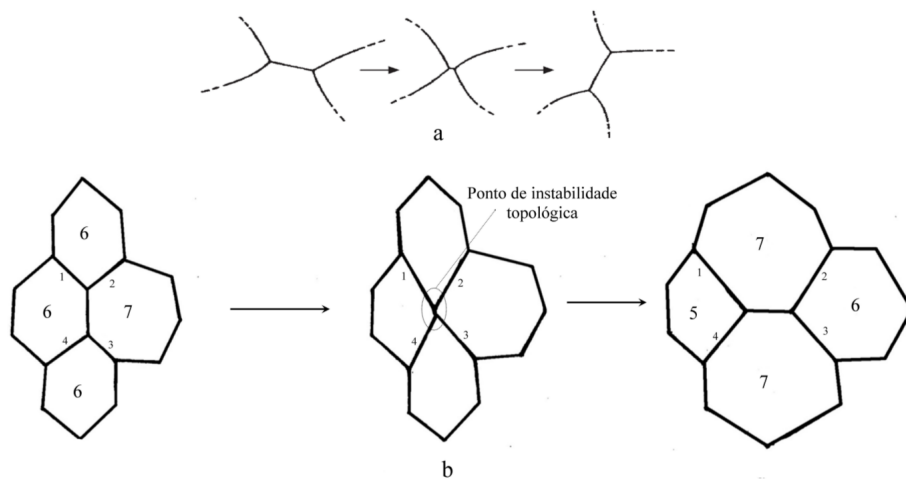


Figura 24: (a) Processo T_1 descrito por Weaire (1984) (b) exemplo de transformação da estrutura através do processo T_1 . Observe que inicialmente a estrutura está estável, e ao alcançar um estado de instabilidade topológica, $z \neq 3$, a estrutura através do processo T_1 se reorganiza ganhando e perdendo lados até alcançar a estabilidade $z = 3$.

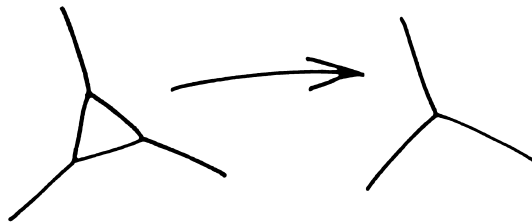


Figura 25: Processo T_2 : desaparecimento de uma célula de três lados. [Fonte: Weaire (1984) [1]]

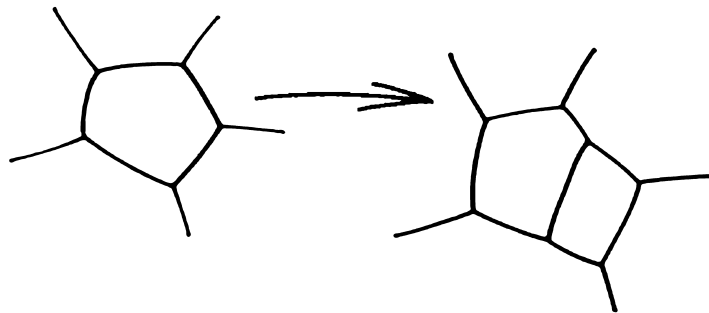


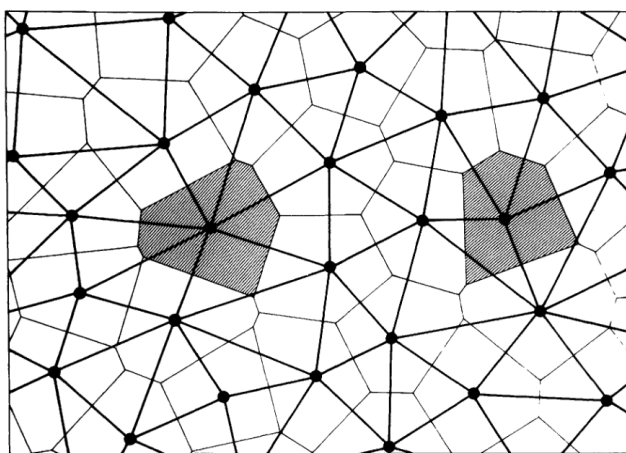
Figura 26: Processo T_3 : divisão de uma célula (combinação do inverso do processo T_2 com processos T_1 s). [Fonte: Weaire (1984) [1]]

de transformação, estamos preparados para discutir e analisar algumas estruturas celulares aleatórias idealizadas ou artificiais, bem como as naturais.

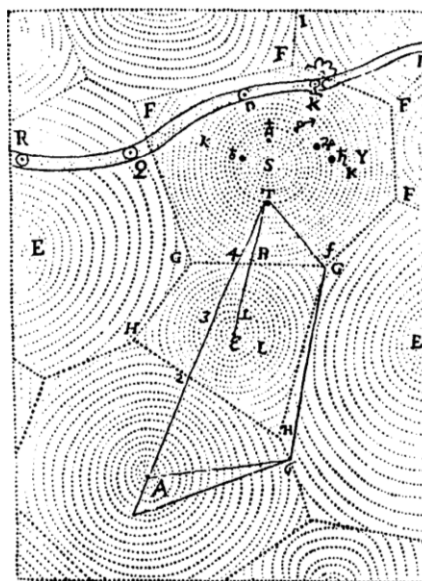
3.5 Estruturas Aleatórias Idealizadas

3.5.1 Polígonos de Voronoi

Uma das estruturas ideais mais estudadas é a construção de Voronoi, ou tesselação de Voronoi [4, 20, 58, 59, 60] (*vide* Figura 27a). A tesselação é o recobrimento de uma superfície, tendo como unidades básicas polígonos.



(a) Conjunto de pontos colocados aleatoriamente e seu polígono de Voronoi associado (região hachurada).



(b) Disposição da matéria no Sistema Solar desenvolvido por Descartes: S é o sol; e é uma estrela; RQD representa o caminho de um cometa; as áreas poligonais representam o céu. [Fonte: Okabe *et al.* [42]]

Figura 27: Tesselação de Voronoi para dois sistemas diferentes.

Embora estas construções sejam atribuídas a Voronoi (1868-1908), os registros sobre a teoria das tesselações no plano são bem mais antigos. Em seu tratado sobre fragmentação cósmica publicado em 1644 (mas escrito entre 1629 e 1633), Descartes usa os diagramas de Voronoi para mostrar a disposição da matéria no sistema solar (*vide* Figura 27b) [42]. De acordo com Okabe *et al.* [42], uma vez que os diagramas não são acompanhados por qualquer comentário especial relacionando sua construção, é possível que tais figuras fossem bastante comuns na época.

Na construção de Voronoi, inicialmente define-se um conjunto de pontos ou centros que podem ser completamente aleatórios ou de alguma forma correlacionados. O processo de construção em 2D é exatamente o da célula de Wigner-Seitz descrito na seção 3.2.

As propriedades geométricas das tesselações de Voronoi em 2D têm sido bastante estudadas [4, 61]. Zhu *et al* (2001) [17] analisaram a distribuição estatística do número de lados por célula, ângulos dos vértices, comprimento das bordas, perímetro e área das células, para uma tesselação de Voronoi bidimensional construída a partir do modelo de discos rígidos. Para quantificar a aleatoriedade dos centros dos discos, os autores utilizaram um parâmetro definido como

$$\alpha = \frac{\delta}{d_0} \quad , \quad (3.4)$$

em que d_0 é a distância entre os centros dos discos e δ , o diâmetro. Para uma estrutura regular, $\delta = d_0$ e $\alpha = 1$, enquanto que, para uma tesselação de Voronoi completamente aleatória, $\delta = 0$ e $\alpha = 0$. Os resultados para a distribuição dos lados e ângulos são apresentados nas Figuras 28 e 29.

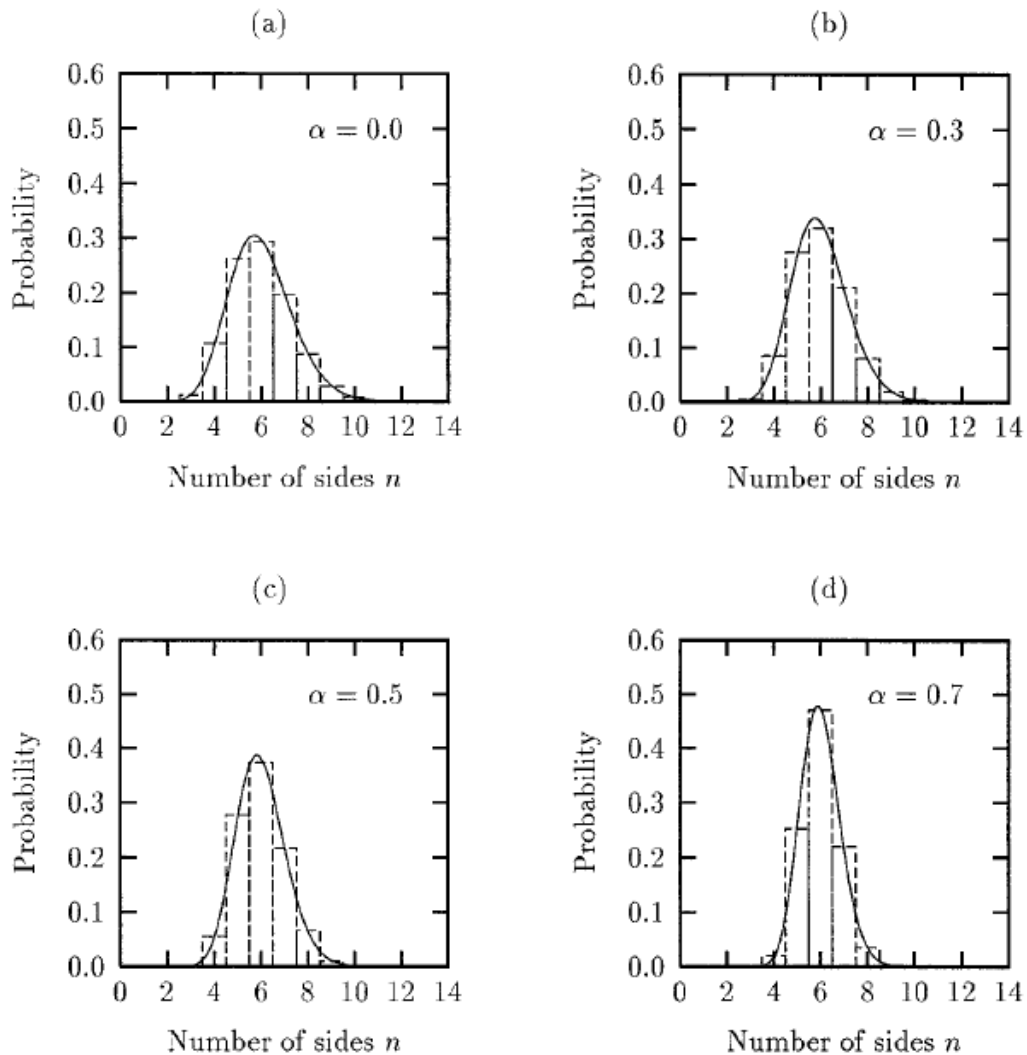


Figura 28: Distribuição no número de lados por célula em um tesselação de Voronoi 2D, tendo vários valores do parâmetro α . [Fonte: H. X. Zhu *et al* (2001) [17]]

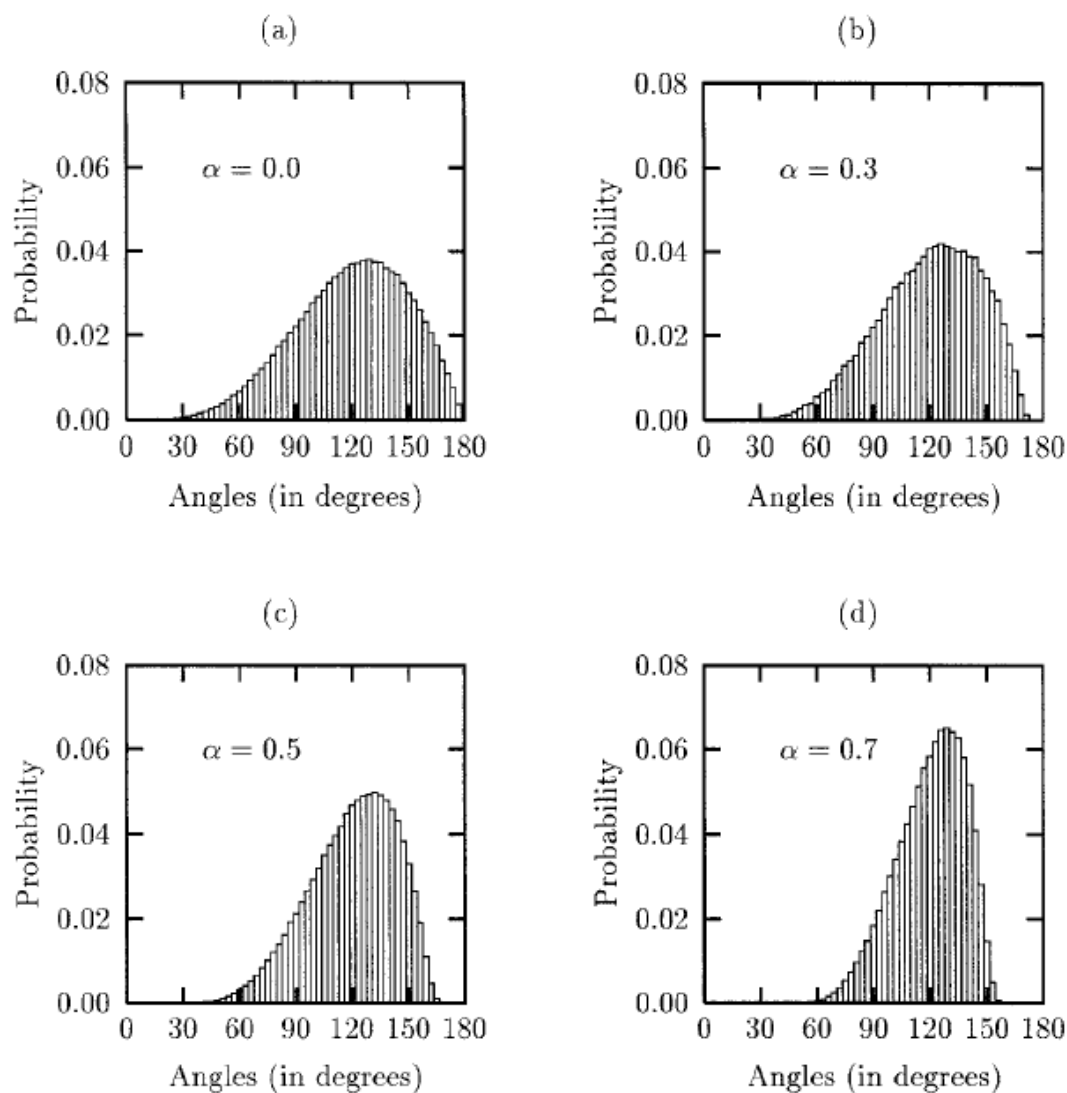


Figura 29: Distribuição no número de ângulos dos vértices em um tesselação de Voronoi 2D, tendo vários valores do parâmetro α . [Fonte: H. X. Zhu *et al* (2001) [17]]

Ambas as distribuições mostram claramente que, a medida que α aumenta, a distribuição no número de lados e ângulos torna-se mais centrada, e a probabilidade de aparecer células com seis lados, e ângulos dos vértices $\theta_v = 120^\circ$ aumenta. Este resultado está de acordo com a relação de Euler discutida na seção 3.4.1.

3.5.2 Estruturas Aleatórias de Shackelford: Distribuição Lognormal

Shackelford e Masaryk (1972) [2] inspirados pelo esquema de Zachariassen (1932) [62] geraram estruturas aleatórias bidimensionais denominadas triângulos *rafts*, como uma ferramenta para visualizar as estruturas de redes aleatórias. Os triângulos *rafts* são arranjos de triângulos

ligados, desenhados passo a passo seguindo poucas regras de construção [46], *vide* exemplar na Figura 30.

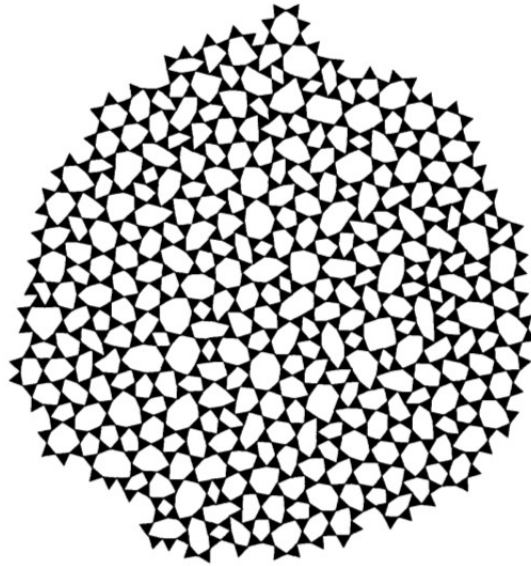


Figura 30: Padrão de Shackelford produzido adicionando unidades triangulares sequencialmente aos aglomerados. [Fonte: Shackelford (1982) [18]]

Shackelford afirma que a função de distribuição lognormal é a que melhor se ajusta a este padrão, sugerindo-a como uma ferramenta útil na descrição da morfologia e geometria de tais estruturas. Aponta ainda a evidência para a ocorrência generalizada de tais distribuições em sólidos amorfos. Apresentamos na Figura 31 o histograma e a distribuição de probabilidade lognormal para células com n lados de um triângulo *raft* bidimensional de Shackelford.

Recentemente, na tentativa de encontrar correlações na classificação para sistemas amorfos, Buchner *et al.* [3], compararam oito sistemas bidimensionais ordenados e desordenados, com diferentes comprimentos de escala e número de coordenação $z=3$. Num esforço de testar a hipótese de Shackelford, o gráfico lognormal das distribuições dos vários sistemas obtido por Buchner *et al.* é mostrado na Figura 32. Uma linha reta é exibida mostrando o ajuste linear nos pontos do triângulo *raft* de Shackelford. Segundo os autores, a rede amorfa de SiO_2 segue o comportamento de Shackelford se adequando bem ao ajuste linear da distribuição log normal. A folha de grafeno e a molécula TBPB apresentam pequenas variações na inclinação, porém são consideradas assumir comportamento linear com um pequeno desvio da log normal. Os dados da bolha *raft* e a reconstrução 7×7 da superfície do Si crescida na direção [111] não se ajustam a lognormal. Uma possível explicação segundo Buchner *et al.*, embora ele não tenha quantificado tal conjectura, seria que a hipótese de Shackelford mantém-se para estruturas aleatórias em um certo domínio: se a distância de ligação entre os vizinhos mais próximos é relativamente uniforme, a estrutura se ajusta bem a distribuição lognormal, e quando não, há um forte desvio da lognormal.

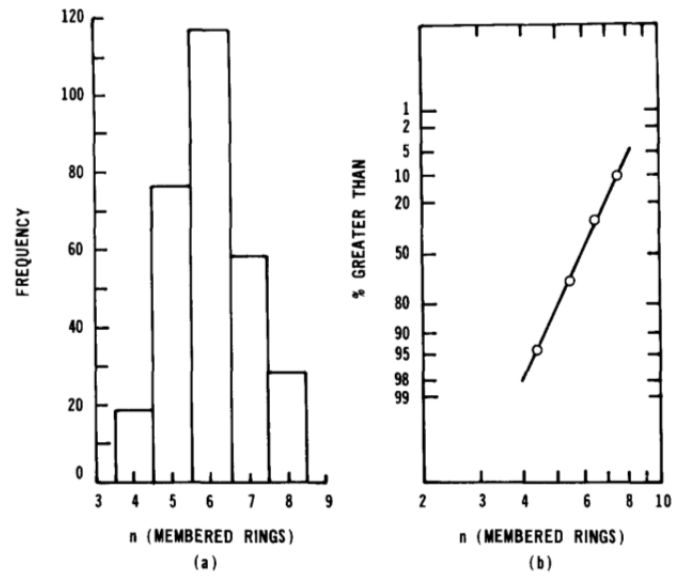


Figura 31: (a) Histograma da distribuição de anéis com n lados, em uma amostra de 300 anéis de triângulos *raft*. (b) Gráfico de probabilidade lognormal da distribuição de lados. [Fonte: Shackelford (1982) [18]]

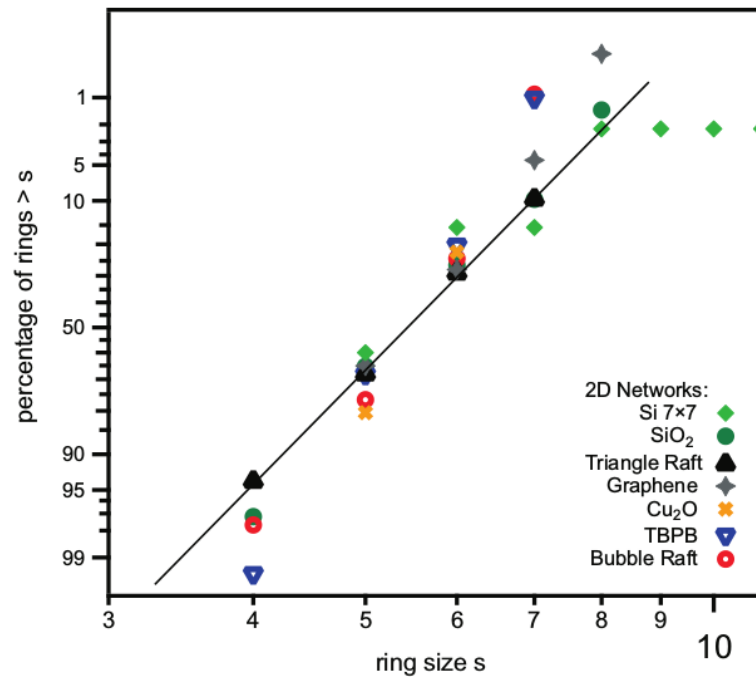


Figura 32: Gráfico lognormal da distribuição de lados dos sistemas investigados por C. Buchner *et al.* Uma linha reta é exibida mostrando o ajuste linear nos pontos de Shackelford. As redes amorfas de SiO_2 , folha de grafeno e TBPB mostram um comportamento aproximadamente linear, enquanto que os dados do bolha *raft* e o $\text{Si } 7 \times 7$ não se ajustam a log normal. [Fonte: C. Buchner *et al.* (2014) [3]]

3.6 Estruturas Aleatórias Naturais

Muitas estruturas naturais, tanto em escalas microscópica como macroscópica, apresentam o padrão de estruturas aleatórias. Mostramos na Figura 33 o exemplo clássico dos “*Giant’s Causeway*”, localizados na costa da Irlanda do Norte. A sua formação se dá pela disjunção prismática de uma grande massa de lava basáltica, resultante de uma erupção vulcânica. Estas estruturas têm sido objeto de admiração por muitos séculos e assunto de contínuos debates científicos [1, 19]. Nesta seção iremos discutir algumas estruturas naturais, em ambas as escalas, microscópica e macroscópica.

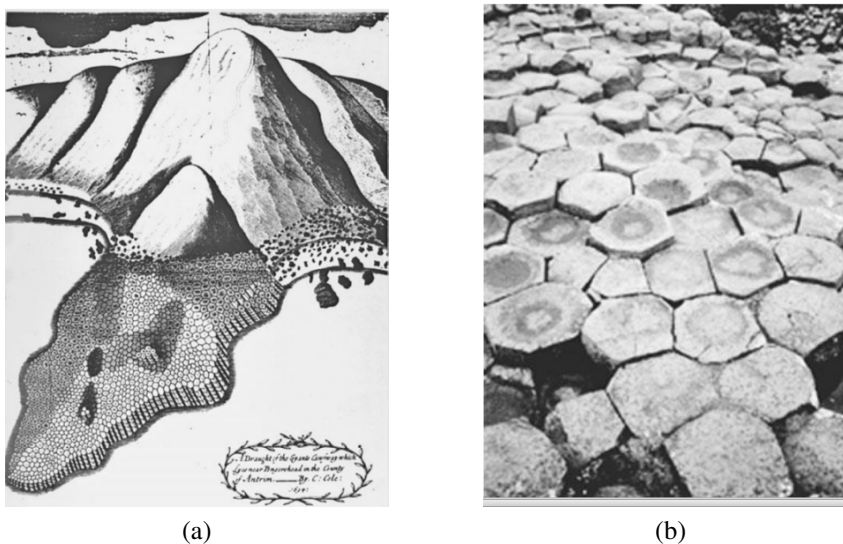


Figura 33: (a) Esquema dos “*Giant’s Causeway*” (b) Colunas de basalto nos “*Giant’s Causeway*”. Fonte: [Tomaso Aste e Denis Weaire (2008) [19]]

3.6.1 Espumas de Sabão

Espumas de sabão bidimensionais são estruturas celulares bastante estudadas [1, 4, 63], e podem ser formadas injetando bolhas entre duas placas [4]. Os primeiros experimentos de espumas de sabão bidimensionais foram realizados por C. S. Smith, originalmente motivado por sua relevância em metalurgia [1, 63]. Aboav e Weaire ([4, 64, 65]) analisaram a distribuição das células de espumas de sabão em diferentes estágios de crescimento (*vide* Figura 34), e determinaram a correlação do número de lados das células vizinhas a uma célula de n lados.

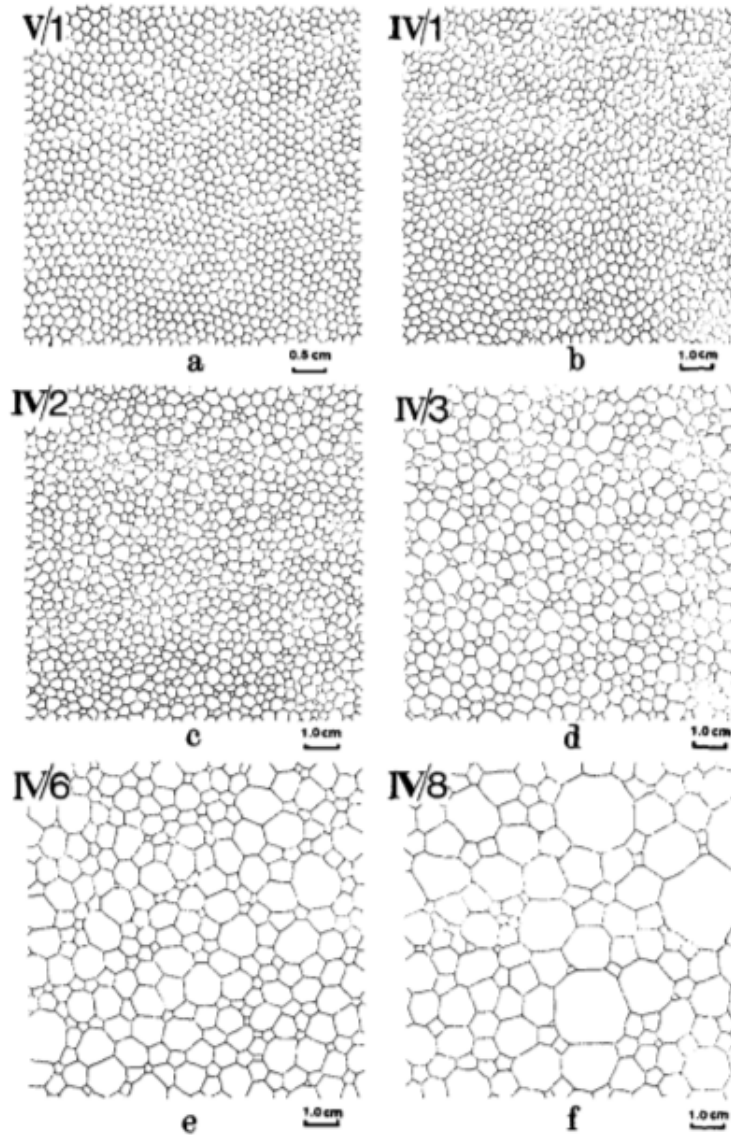


Figura 34: Evolução celular das espumas de sabão em intervalos de aproximadamente 15 horas. [Fonte: Aboav 1980 [4]]

A correlação determinada por Aboav-Weaire assume a forma

$$m(n) = 6 - a + \frac{6a + \mu_2}{n}, \quad (3.5)$$

onde $m(n)$ é o número médio de lados das células vizinhas a uma célula de n lados, μ_2 é o segundo momento da distribuição do número de lados e o parâmetro a exibe variações entre os muitos sistemas celulares naturais, que apresentam esta correlação [66]. Aboav calculou $a \simeq 1,2$ para as espumas de sabão estudadas em [4]. A Figura 35 mostra que $m(n)n$ varia linearmente com n para a estrutura de espuma de sabão da Figura 34.

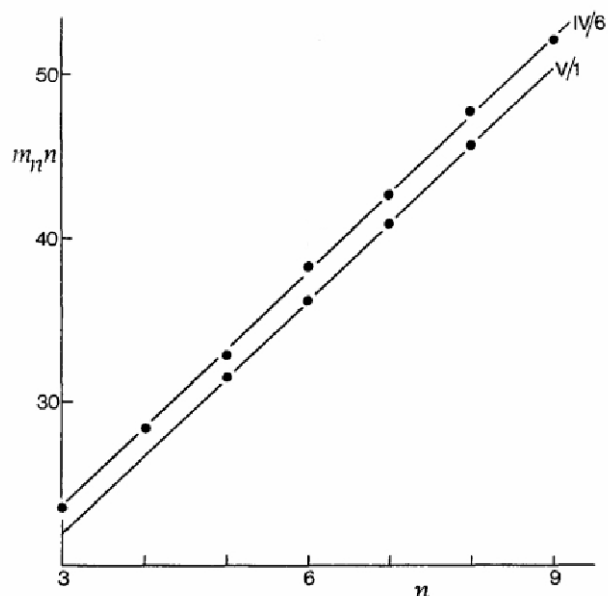


Figura 35: Variação de $m(n)$ com n para espumas de sabão, em dois valores de μ_2 . V/1 $\mu_2 = 0,24$ e IV/6 $\mu_2 = 1,98$. A linha reta corresponde a equação 3.5, com $a \simeq 1,2$. [Fonte: Aboav (1980) [4]]

De acordo com Weaire (1984) [1] a desordem aumenta até um certo ponto, uma vez que, células grandes tendem a ter mais lados e células pequenas, menos lados. Além de um certo ponto, esta mudança de escala continua, sem alteração nas propriedades topológicas do sistema. Isto sugere que o comportamento assintótico do sistema é em média uma mudança de escala, sem contudo haver mudança na distribuição da forma das células. Como as células mudam de tamanho, os processos pelo qual elas ganham e perdem lados são exatamente os que foram descritos na seção 3.4.2.

Boots (1982) [66] mostra que para $a \simeq 1,2$, a relação obtida por Aboav-Weaire é inconsistente com dois modelos de redes "aleatórias": o *Polígono de Voronoi Aleatório* (PVA) e o modelo conhecido como *Composto Binominal Negativo* (CNB). Os valores de a obtidos por Boots para os modelos (PVA) e (CNB), são $a \simeq 0,5$ e $a \simeq 0,47$ respectivamente, concluindo que a não é uma constante para todas as redes aleatórias. Estes resultados em conjunto com o trabalho de Aboav, sugerem que outras propriedades além das geométricas influenciem no arranjo das células em tais redes.

A literatura mostra atualmente que a equação 3.5 não é exatamente válida para a tesselação de Voronoi-Poisson, mas é apenas uma boa aproximação de alguma curva que não precisa ser a mesma para todos os sistemas celulares [61]. LeCaër (1993) [67] sugere a possibilidade de uma expansão em potência de $n^{-\frac{1}{2}}$ para todas as grandezas de interesse em uma célula de Voronoi-Poisson com n -lados. Hilhorst (2006) [20] motivado pelos resultados de LeCaër encontra a expressão exata

para o comportamento de $m(n)$ quando $n \rightarrow \infty$, para uma tesselação de Voronoi-Poisson, a qual é uma série assintótica, como mostra a equação abaixo.

$$m_n = 4 + 3\sqrt{\frac{\pi}{n}} + \dots \quad (n \rightarrow \infty) \quad . \quad (3.6)$$

Apresentamos na Figura 36 a comparação da série assintótica, com a lei de Aboav e dados simulacionais citados por Hilhorst. De acordo com Hilhorst, a lei de Aboav-Weaire descreve bem sistemas celulares pequenos, nos quais o número de lados das células estejam entre 3 e 14 lados. Para sistemas maiores, em que n é grande, a lei de Aboav-Weaire é violada, sendo portanto corrigida segundo a expressão de Hilhorst 3.6.

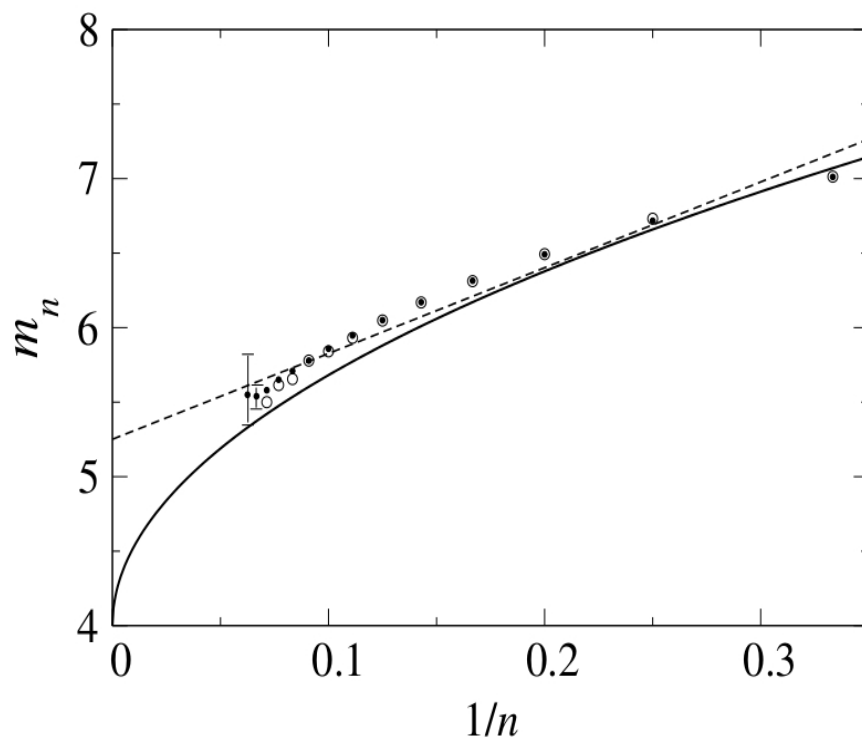


Figura 36: Média dos lados $m(n)$ de uma célula vizinha a uma célula de n lados. Linha reta tracejada: lei de Aboav-Weaire equação 3.5. Linha sólida: dois primeiros termos da série assintótica de Hilhorst 3.6. Círculos abertos e fechados são dados simulacionais. [Fonte: Hilhorst (2006) [20]]

3.6.2 Estruturas em ciências dos materiais

Outros tipos de padrões celulares bidimensionais são observados em uma variedade de materiais. Como exemplo, apresentamos na Figura 37a a estrutura dominante em um filme de vidro As_2Se_3 (Chen *et.al* 1984 [21]). Tais padrões são fundamentais para o aprofundamento nos estudos de microscopia eletrônica, sendo que, usualmente não são suficientemente bem definidos

de forma a acomodar um tipo de análise estatística que possa ajudar na classificação e explicar de forma detalhada seus mecanismos [1]. Entretanto o vidro As_2Se_3 têm sido muito bem resolvido e analisado segundo a lei de Aboav-Weaire, como mostrado na Figura 37b.

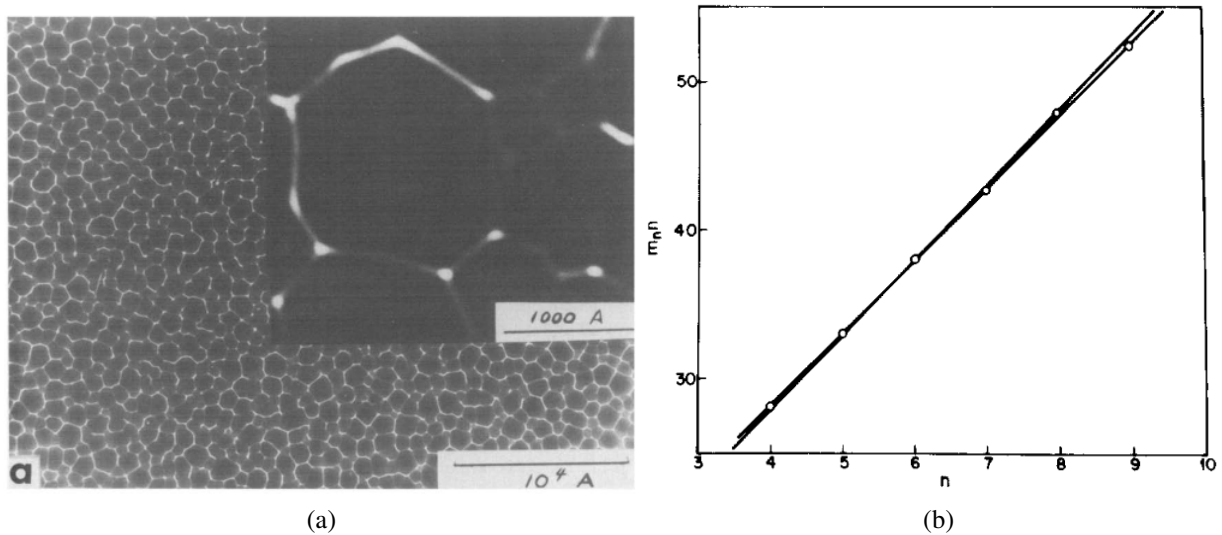


Figura 37: (a) Estrutura dominante em filme fino de vidro As_2Se_3 (b) Teste da lei de Aboav-Weaire para a imagem da Figura 37a. A linha reta é definida pela equação 3.5. Fonte: [Chen *et.al* (1984) [21]]

3.7 Conclusão

Estruturas aleatórias bidimensionais, são na natureza a regra e não a exceção. Tecidos biológicos, policristais, espumas de sabão bidimensionais, e outras estruturas naturais em escalas muito maiores do que a molecular, como por exemplo os "*Giant's Causeway*", são usualmente desordenadas. As características topológicas dos vários sistemas citados, assim como os processos responsáveis pela transformação da estrutura, foram discutidos em detalhes. Foi visto também que a função de distribuição lognormal, assim como a lei de Aboav-Weaire, são tentativas de classificar estruturas aleatórias bidimensionais. A lei de Aboav-Weaire é violada para estruturas com n grande, como mostrado por Hilhorst para a tesselação de Voronoi 2D.

4 Empacotamento de discos rígidos em uma cavidade bidimensional com pinos fixos

4.1 Introdução

Neste capítulo estudaremos o problema do empacotamento de discos rígidos em uma cavidade bidimensional com pinos cilíndricos fixos de diâmetro $\delta = 2,0$ mm, colocados transversalmente na mesma. A cavidade é formada por duas lâminas de acrílico com forma quadrada de lado $L_0 = 30,5$ cm, apoiada em um suporte de madeira e separadas por uma espessura que permite acomodar configurações com apenas uma única camada de discos, de diâmetro $d = 1,0$ cm. A cavidade é capaz de suportar no máximo 529 pinos distribuídos em uma malha quadrada de 23×23 . Apresentamos na Figura 38 o aparato utilizado neste experimento.

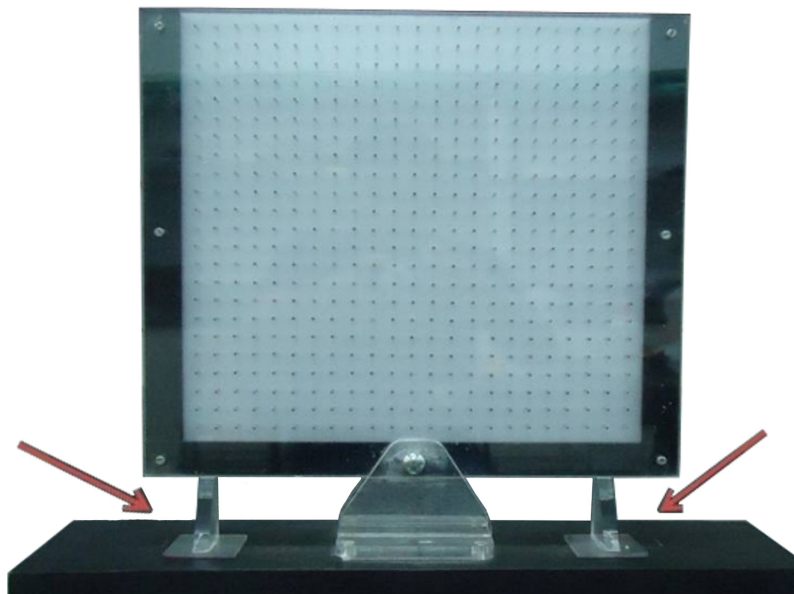


Figura 38: Aparato experimental usado no experimento com pinos metálicos colocados transversalmente. As setas indicam os calços que ao serem retirados, permitem que a cavidade oscile facilitando a acomodação dos discos.

Analisamos 176 configurações de empacotamento separadas em grupos considerando a densidade dos pinos e a natureza de sua distribuição (rede quadrada ou rede aleatória), todas elas obtidas no limite da densidade de empacotamento máximo ou rígido (quando não é possível adicionar mais discos na célula). Para a distribuição de pinos em rede quadrada, doze configurações com número de pinos $n_p = 0, 1, 4, 9, 16, 25, 36, 49, 121, 144, 265$ e 529 foram analisadas, sendo que, para cada n_p foram obtidas oito configurações.

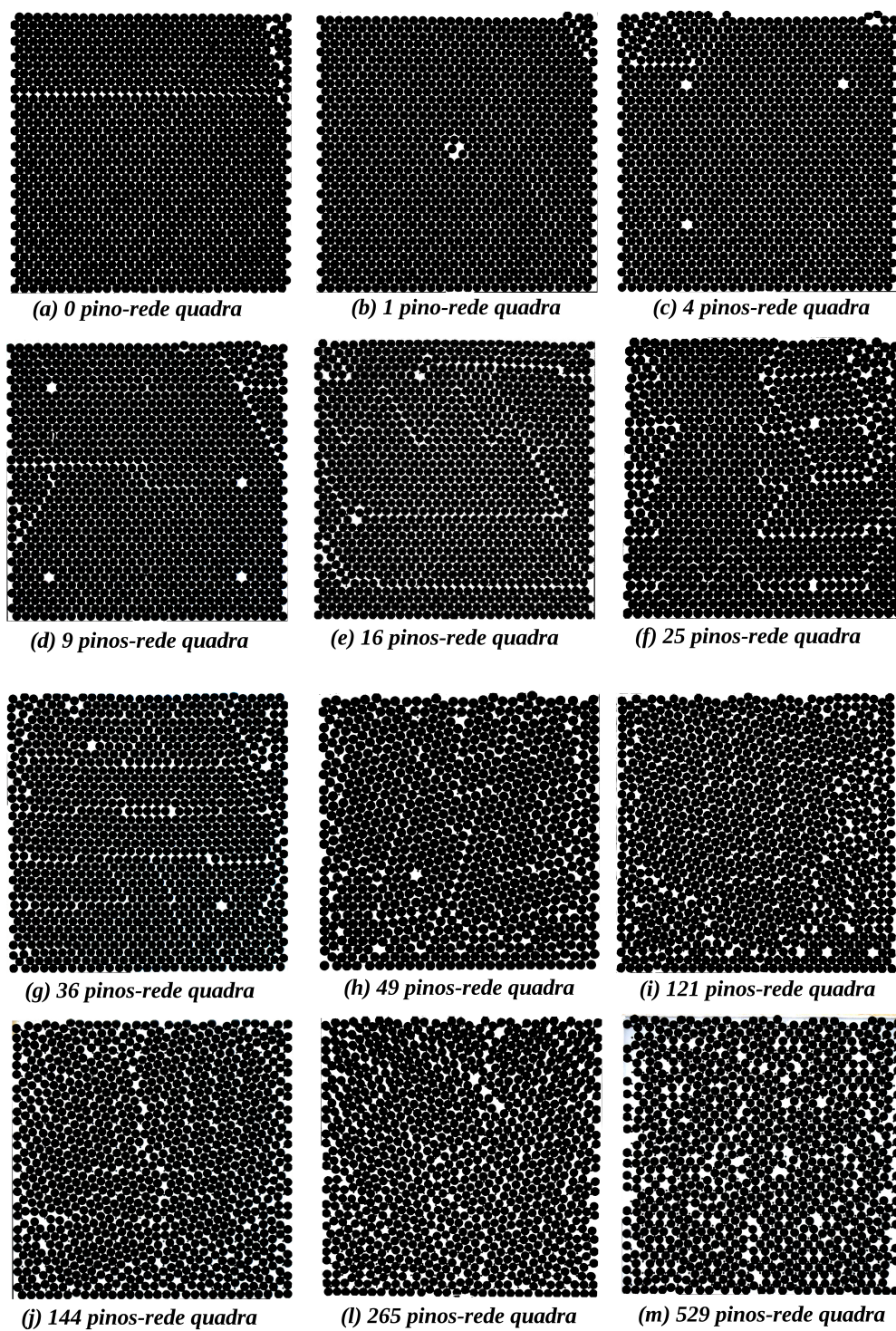


Figura 39: Morfologia típica das configurações de discos empacotados em uma cavidade bidimensional, com pinos distribuídos em rede quadrada no limite de empacotamento máximo: (a) $n_p = 0$, (b) $n_p = 1$, (c) $n_p = 4$, (d) $n_p = 9$, (e) $n_p = 16$, (f) $n_p = 25$, (g) $n_p = 36$, (h) $n_p = 49$, (i) $n_p = 121$, (j) $n_p = 144$, (l) $n_p = 265$ e (m) $n_p = 529$.

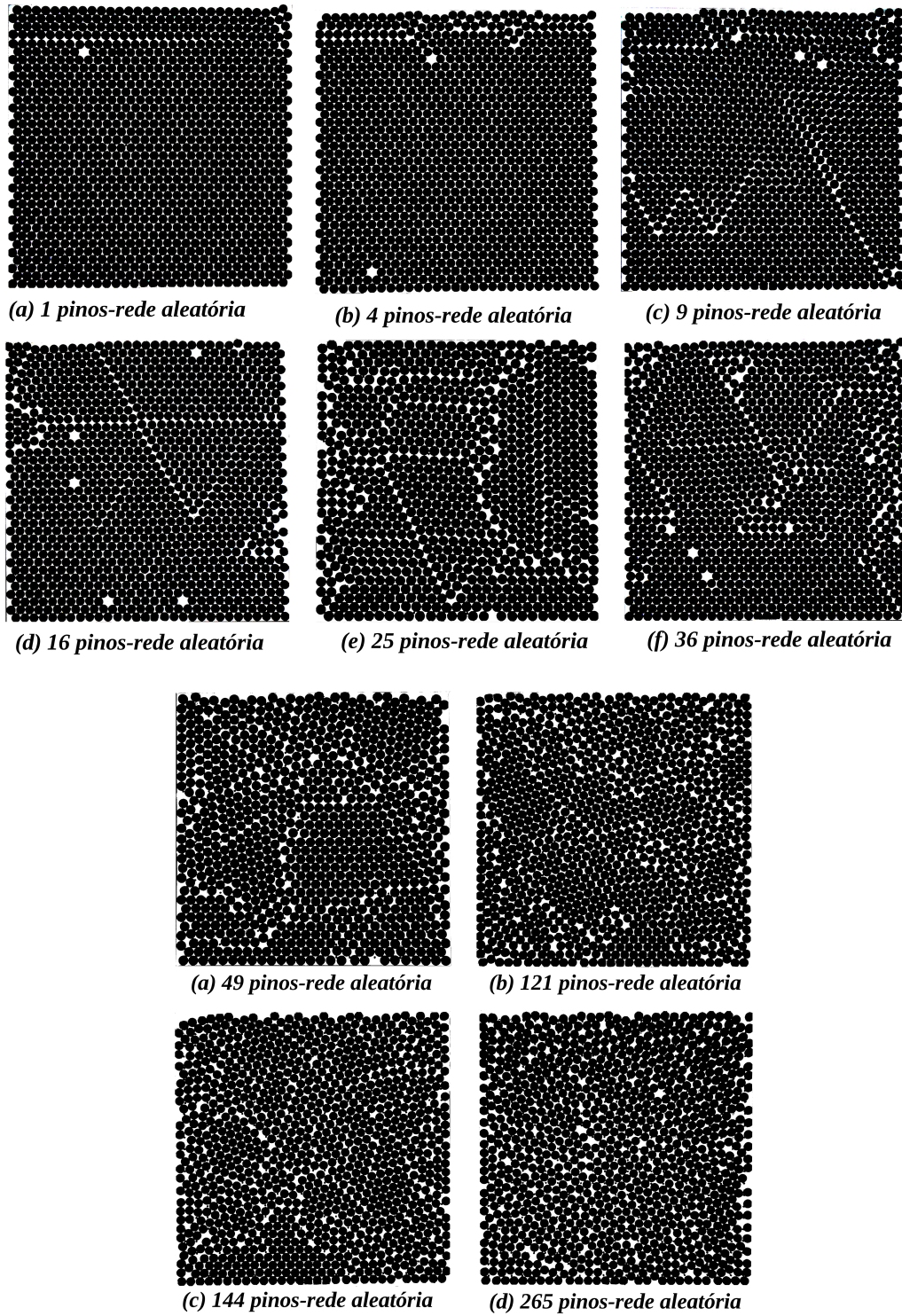


Figura 40: Morfologia típica das configurações de discos empacotados em uma cavidade bidimensional, com pinos distribuídos em rede aleatória no limite de empacotamento máximo: (a) $n_p = 1$, (b) $n_p = 4$, (c) $n_p = 9$, (d) $n_p = 16$, (e) $n_p = 25$, (f) $n_p = 36$, (g) $n_p = 49$, (h) $n_p = 121$, (i) $n_p = 144$ e (j) $n_p = 265$.

A posição dos pinos foi definida dividindo a área da cavidade L_0^2 em n_p quadrados iguais de área L_0^2/n_p , em seguida colocando os pinos no centro geométrico destes quadrados. Com o objetivo de atender esta metodologia na distribuição de pinos sobre rede quadrada, reduzimos a área da cavidade para acomodar as configurações de $n_p = 25$ e 49 pinos. É importante ressaltar que a configuração de 265 pinos é a única que não corresponde a um quadrado perfeito, sendo esta realizada por ser uma configuração intermediária entre 144 e 529 pinos. Para os pinos distribuídos em rede aleatória, dez configurações com número de pinos $n_p = 1, 4, 9, 16, 25, 36, 49, 121, 144$ e 265 foram analisadas. Os discos foram lançados da mesma altura através de um suporte apropriado (funil). Entre o suporte de madeira e a cavidade, existem dois calços que ao serem retirados permitem que a cavidade oscile para melhor acomodar os discos.

As Figuras 39 e 40 apresentam a morfologia típica de discos rígidos empacotados em uma célula bidimensional, com pinos distribuídos em rede quadrada e aleatória respectivamente. Podemos perceber de forma qualitativa que em ambos os casos os pinos atuam como fator de desordem da distribuição de discos na célula. É também evidente que para baixa densidade de pinos a morfologia de discos empacotados é mais ordenada, enquanto que, para alta densidade de pinos, tanto em rede quadrada quanto aleatória, a morfologia torna-se mais desordenada.

4.2 Fração de empacotamento

O número de discos N no interior da célula no limite de empacotamento máximo, foi associado com a fração de empacotamento $P(n_p)$ através da relação

$$P(n_p) = \frac{\pi d^2 N}{4L_0^2} \quad . \quad (4.1)$$

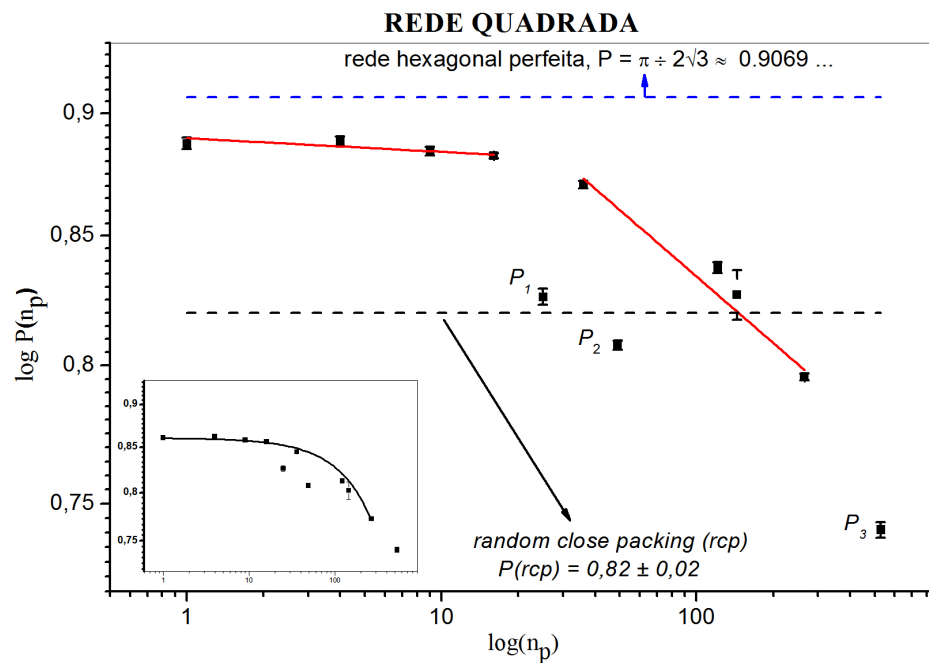
Apresentamos nas Figuras 41a e 41b a dependência da fração de empacotamento com o número de pinos, para as configurações com pinos distribuídos em rede quadrada e aleatória respectivamente. Semelhante aos fios amassados em uma cavidade bidimensional com pinos fixos discutidos na seção 2.3, a densidade de empacotamento máxima $P(n_p)$ decresce como função de n_p . As frações de empacotamento no limite rígido P_{max} e P_{min} encontradas para o empacotamento de discos, são muito maiores do que as encontradas para o empacotamento de fios, embora seu intervalo de variabilidade seja bem menor. Os valores de $P(n_p)$ são médias em oito experimentos similares, e a média das frações de empacotamento no estado rígido encontradas foram, $P(n_p)_{max} = 0,868 \pm 0,004$, e $P(n_p)_{min} = 0,719 \pm 0,002$, para os pinos distribuídos sobre a rede quadrada, e $P(n_p)_{max} = 0,861 \pm 0,002$ e $P(n_p)_{min} = 0,776 \pm 0,002$, para os pinos distribuídos sobre a rede aleatória. Para efeito de comparação, na Figura 41 as duas linhas tracejadas na horizontal dão a fração de empacotamento para uma rede hexagonal perfeita, (linha azul), e o $P(rcp)$,

fração de empacotamento no *random close packing of discs* [68], (linha preta), cujos valores são $P = \frac{\pi}{\sqrt{12}} = 0,9069\dots$ e $P(rcp) = 0,82 \pm 0,02$ respectivamente .

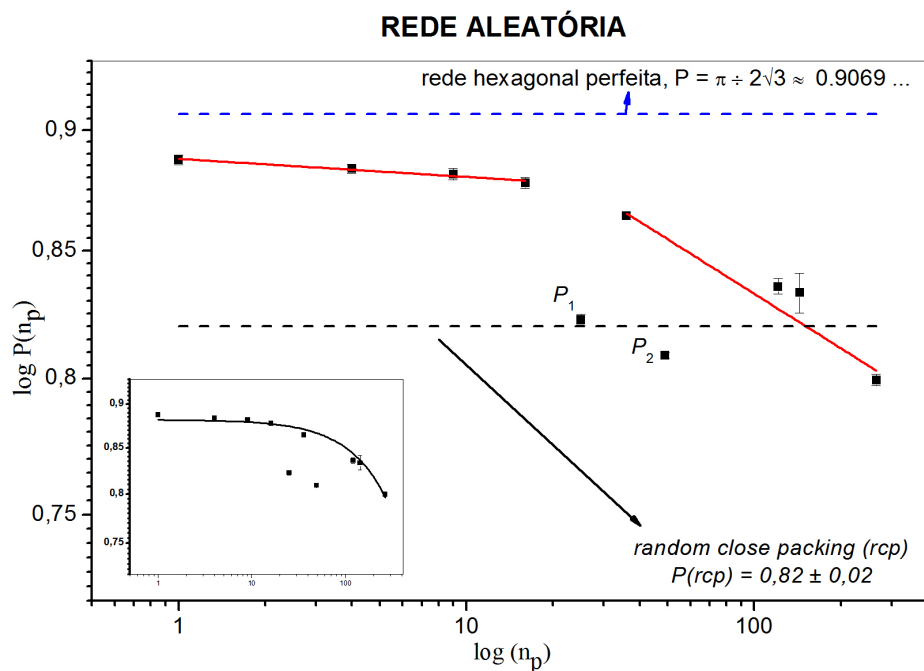
Podemos observar considerando a barra de erro dos pontos experimentais, que as configurações correspondentes a $1 \leq n_p \leq 16$ estão mais próximas da fração de empacotamento de uma rede hexagonal perfeita, do que do $P(rcp)$, enquanto que as configurações com $25 \leq n_p \leq 144$ estão mais próximas da fração de empacotamento para o *random close packing of disks*, do que para uma rede hexagonal perfeita.

Ainda nas Figuras 41a e 41b o ajuste linear mostra que $P(n_p)$ decai levemente como uma lei de potência com $P \sim n_p^{-\beta}$ para os pontos correspondentes a $n_p = 36, 121, 144$ e 265 em ambas as distribuições de pinos (quadrada e aleatória). Para os pinos distribuídos sobre a rede quadrada, $\beta = 0,0450 \pm 0,001$, para os pinos distribuídos sobre a rede aleatória $\beta = 0,0370 \pm 0,001$. O fator de correlação R do ajuste linear nos gráficos em análise, para a região de $36 \leq n_p \leq 265$, é $R = 0,96$, tanto para a rede quadrada, quanto para a rede aleatória. Os pontos P_1 e P_2 correspondentes as configurações de $n_p = 25$ e 49 pinos foram expurgados do ajuste linear, uma vez que, representam frações de empacotamento onde houve mudança de protocolo no preenchimento das cavidades para os dois grupos de distribuições de pinos (quadrada e aleatória), como já mencionado na introdução deste capítulo. Já o ponto P_3 correspondente a configuração de $n_p = 529$ pinos na Figura 41a, foi expurgado do ajuste linear por ser um ponto em que a densidade de pinos é máxima, correspondente a fração de empacotamento mínima $P(n_p)_{min} = 0,719 \pm 0,002$. Nesta configuração os efeitos de borda são visíveis, considerando que vários discos ficam emperrados nas laterais (esquerda e direita).

Podemos observar que o regime de densidade de pinos para o decaimento em lei de potência, é semelhante aos dos fios amassados estudados em [9]. Porém o expoente β para o sistema de discos empacotados estudados nesta dissertação é bem menor do que a de fios amassados. Uma possível explicação seria que o intervalo de variabilidade de " $P(n_p)$ " com " n_p " é pequeno: em princípio entre 0,73 e 0,88 (considerando-se a barra de erro para o *random close packing*). Os insets nas frações de empacotamento das Figuras 41a e 41b sugerem que $P(n_p)$ apresente decaimento logarítmico. Esta observação é testada nos gráficos da Figura 42.

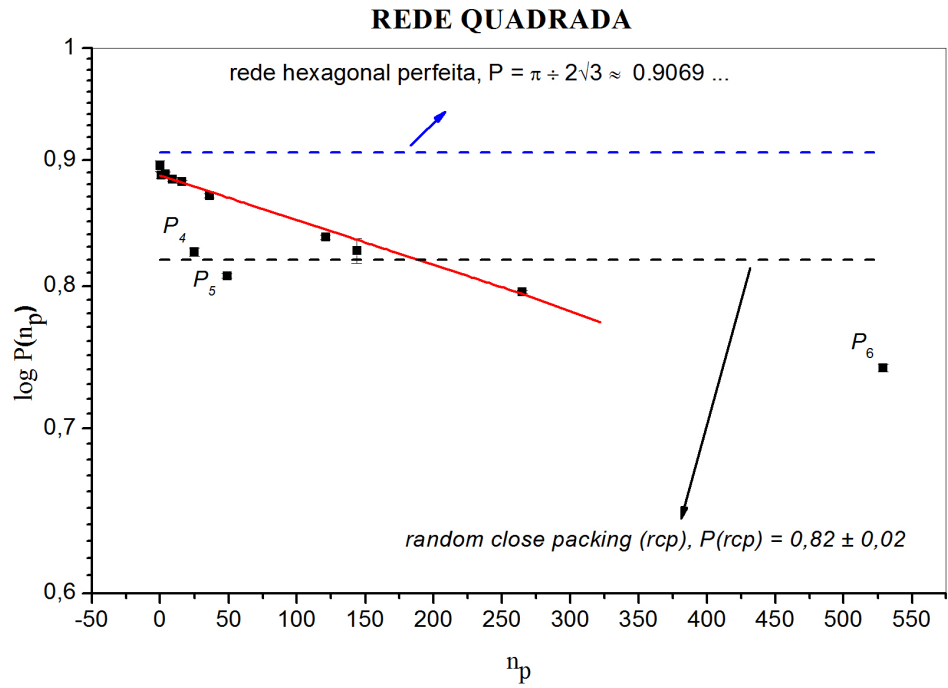


(a) Pinos distribuídos sobre rede quadrada

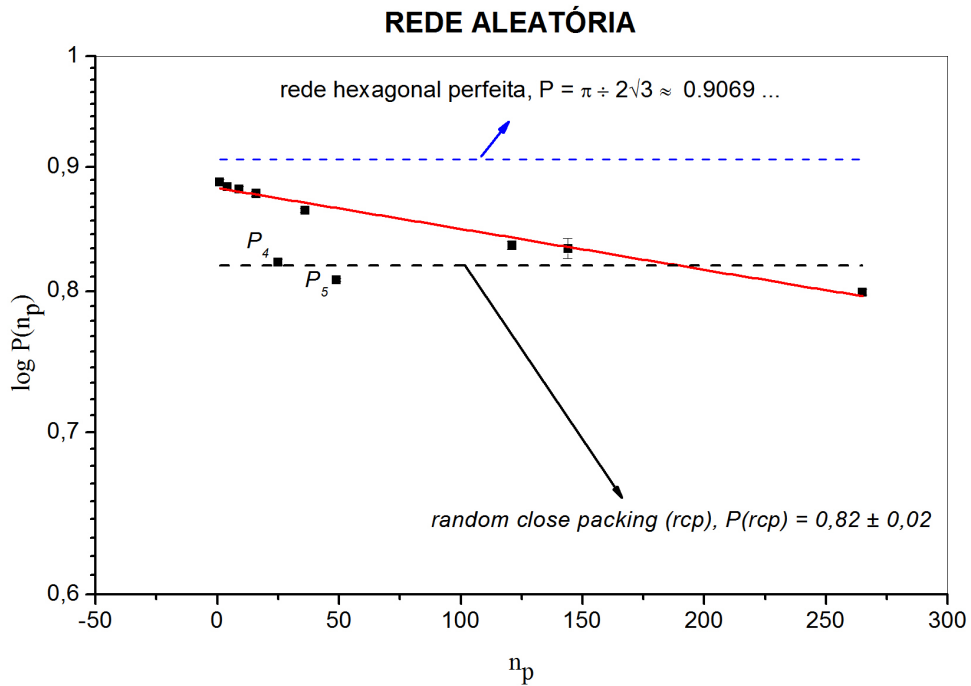


(b) Pinos distribuídos sobre rede aleatória

Figura 41: Gráfico log-log da fração de empacotamento $P(n_p)$ no limite de empacotamento máximo, como função do número de pinos. Os pontos P_1 , P_2 e P_3 correspondem a configurações de pinos que foram expurgadas do ajuste linear. Para comparação, as duas linhas tracejadas na horizontal dão a fração de empacotamento para uma rede hexagonal perfeita, (linha azul) e a fração de empacotamento no *random close packing of discs*, (linha preta). O inset sugere que para todas as configurações de pinos estudadas $P(n_p)$ apresente decaimento logarítmico.



(a) Pinos distribuídos sobre rede quadrada



(b) Pinos distribuídos sobre rede aleatória

Figura 42: Gráfico log-linear da fração de empacotamento $P(n_p)$ no limite de empacotamento máximo, como função do número de pinos. Os pontos P_4 , P_5 e P_6 correspondem a configurações de pinos que foram expurgadas do ajuste linear. Para comparação, as duas linhas tracejadas na horizontal dão a fração de empacotamento para uma rede hexagonal perfeita, (linha azul) e a fração de empacotamento no *random close packing of discs*, (linha preta).

Considerando que os valores do expoente β nos gráficos log-log discutidos acima é pequeno, mostramos nas Figuras 42a e 42b o gráfico log-linear da fração de empacotamento $P(n_p)$ no limite de empacotamento máximo, como função do número de pinos. Realizamos um ajuste linear $P(n_p)$ em ambas as redes quadrada e aleatória, considerando o intervalo de variabilidade de " $P(n_p)$ " com " n_p ". O fator de correlação R do ajuste linear nos gráficos log-linear em análise são: $R = 0,99$ para a rede quadrada e $R = 0,97$ para a rede aleatória. Nestes gráficos os pontos P_4 , P_5 e P_6 foram expurgados do ajuste linear. A razão do expurgo desses três pontos é a mesma já discutida anteriormente. Estes gráficos também confirmam aquilo já observado nos gráficos log-log da Figura 41, as configurações com $1 \leq n_p \leq 16$ estão mais próximas da fração de empacotamento de uma rede hexagonal perfeita, $P = 0,9069\dots$, e as configurações com $25 \leq n_p \leq 144$ estão mais próximas da fração de empacotamento para o *random close packing of disks*, $P(rcp) = 0,82 \pm 0,02$ [68].

Com estes dados não é possível a partir da fração de empacotamento determinar para os dois grupos de pinos, $1 \leq n_p \leq 16$ e $25 \leq n_p \leq 265$, se há ou não uma mudança brusca de regime, semelhante ao estudo feito com fios amassados [9]. Contudo, não podemos descartar uma semelhança com o trabalho de Gomes *et al.* [9] na mudança de regime para os dois grupos de pinos. Uma vez que, em ambas as análises log-log e log-linear, é possível identificar que as frações de empacotamento para o primeiro grupo de pinos estão mais próximas de $P = 0,9069\dots$ (rede hexagonal perfeita) e o segundo grupo de pinos de $P(rcp) = 0,82 \pm 0,02$ (*random close packing of disks*).

Estes resultados nos motivam a analisar a possível mudança de regime utilizando outros parâmetros de ordem. Como discutido no capítulo 3, as estruturas de discos empacotados apresentam certos padrões que podem ser melhor analisados construindo a célula de Wigner-Seitz ou tesselação de Voronoi-Poisson para tais estruturas. Nas próximas seções iremos discutir os principais resultados encontrados em tal análise.

4.3 Célula de Wigner-Seitz

As estruturas de discos empacotados estudadas nesta dissertação foram representadas como configurações da célula de Wigner-Seitz (WS) (*vide* seção 3.2). A seguir iremos discutir o método utilizado para a construção da célula de WS a partir das imagens resultantes do processo de empacotamento.

Para gerar os pontos da rede a partir do centro de cada disco, utilizamos o método de binarização através do software MATLAB. As imagens resultantes do processo de empacotamento foram transformadas em uma matriz, cujos elementos (pixels), assumem valores 0 (discos) ou 1 (espaço vazio), como mostrado na Figura 43.

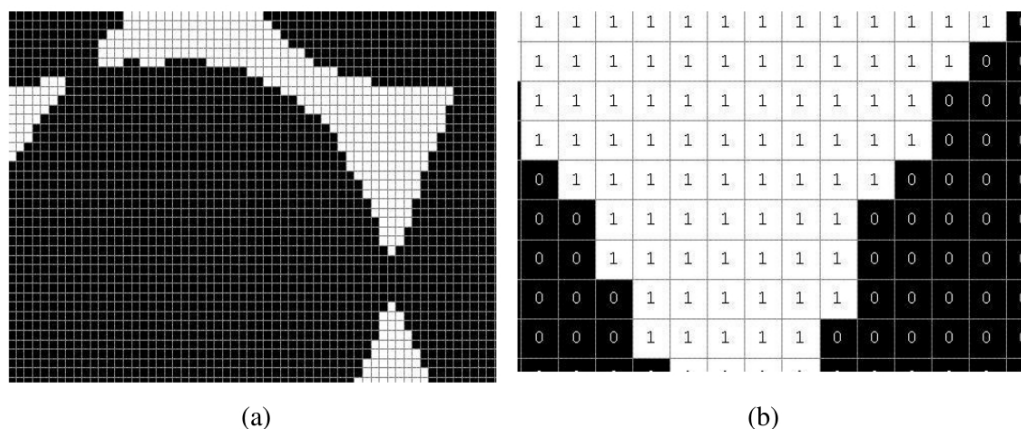


Figura 43: (a) Parte de uma configuração binarizada, (b) parte da figura (a) na qual podemos observar os elementos de matriz (pixels) com seus valores 0 (discos), 1 (espaço vazio).

Com as imagens binarizadas, foi possível calcular as posições dos centros dos discos para todas as configurações estudadas. A Figura 44 ilustra as posições dos centros dos discos (centroídes), para as configurações com densidade de pinos máxima e mínima, em ambas as distribuições, (aleatória e quadrada).

Podemos perceber da Figura 44, o caráter ordenado para as configurações com baixa densidade de pinos, e a tendência a estar mais desordenado nas configurações com alta densidade de pinos. Portanto podemos conjecturar que os pinos tendem a atuar como parâmetro de aleatoriedade, assim como, o parâmetro α da tesselação de Voronoi-Poisson discutido em [17]. À medida que aumentamos o número de pinos a rede tende a tornar-se mais desordenada, de tal forma que para $n_p=0$ a estrutura é ordenada, e para $n_p=529$ em rede quadrada ou $n_p=265$ em rede aleatória a estrutura é mais desordenada.

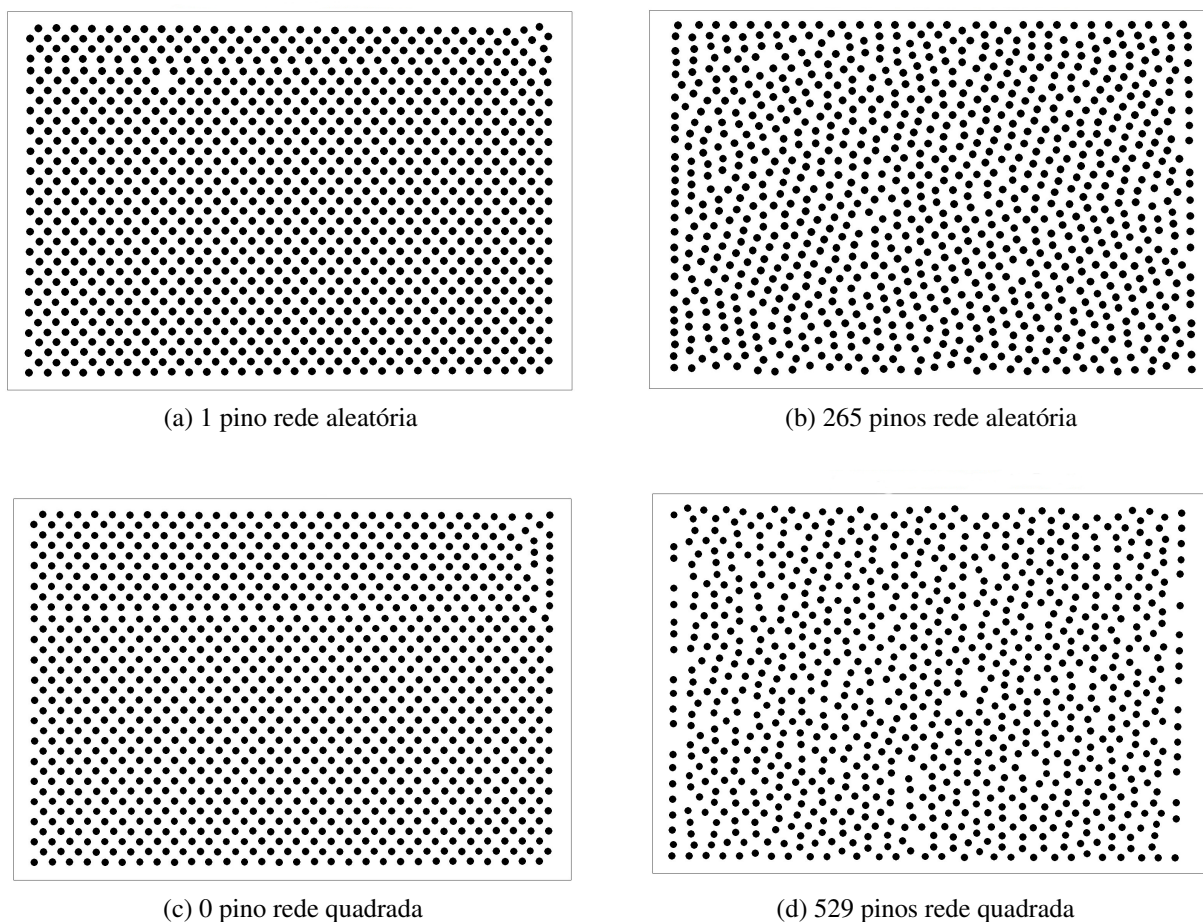


Figura 44: Imagens binarizadas dos centros dos discos para as redes quadradas e aleatórias. (a) 1 pino rede aleatória, (b) 265 pinos rede aleatória, (c) 0 pino rede quadrada. (d) 529 pinos rede quadrada.

Através da rede de pontos da Figura 44, construímos a célula de Wigner-Seitz (WS) para todas as configurações de pinos. Apresentamos na Figura 45 as configurações da célula de WS correspondentes aos centroides da Figura 44. Podemos perceber que as células de WS confirmam o caráter desordenado das estruturas para alta densidade de pinos. Percebemos ainda que o empacotamento de discos rígidos estudado nesta dissertação, apresenta uma estrutura celular semelhante às que foram discutidas no capítulo 3, (*vide* Figura 21) para efeito de comparação.

A seguir iremos discutir se as estruturas celulares de discos empacotados em uma cavidade 2D com pinos, obedecem a lei de conservação de Euler (eq 3.1), bem como os processos de transformação descritos por Weaire (1984) [1] (*vide* seção 3.4.2).

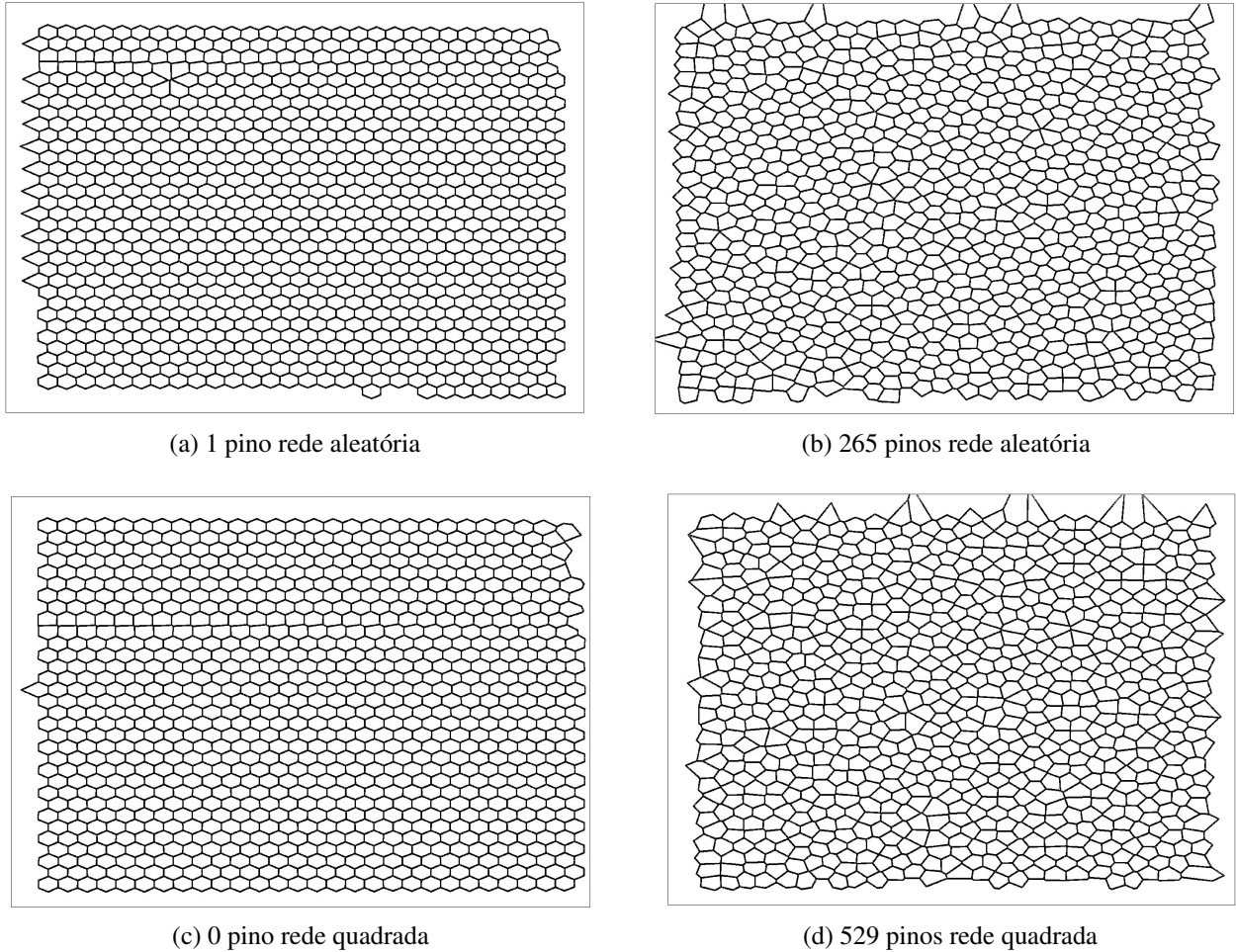


Figura 45: Configurações da célula de Wigner-Seitz para as redes quadradas e aleatórias. (a) 1 pino rede aleatória, (b) 265 pinos rede aleatória, (c) 0 pino rede quadrada, (d) 529 pinos rede quadrada.

4.3.1 Lei de conservação de Euler e processos de transformação

A lei de conservação de Euler (eq 3.1) discutida na seção 3.4.1 foi analisada a partir das células de WS. Inicialmente calculamos o número de células com n lados, F_n , em todas as configurações estudadas e através das relações $\sum_n nF_n = 2A$ e $3V = 2A$ foi possível obter o número de vértices e o número total de arestas. Aplicamos estes resultados na lei de conservação de Euler $F + V - A = \chi$ verificando que $\chi = 1$ para todas as configurações. Isto implica que, tanto para baixa, quanto para alta densidade de pinos, e independentemente da distribuição dos pinos (rede quadrada ou aleatória), a estrutura celular de discos empacotados possui número de coordenação $z = 3$. A seguir apresentamos na Figura 46 um exemplar da configuração de 529 pinos em rede quadrada, na qual podemos observar que $z = 3$, na região em destaque (quadro em vermelho), assim como, em toda a estrutura. O quadrado e a seta azul na Figura 46a enfatizam as regiões em que aparentemente $z = 4$, contudo é mostrado na Figura 46b, quando ampliamos, que nestas regiões $z = 3$. A título de

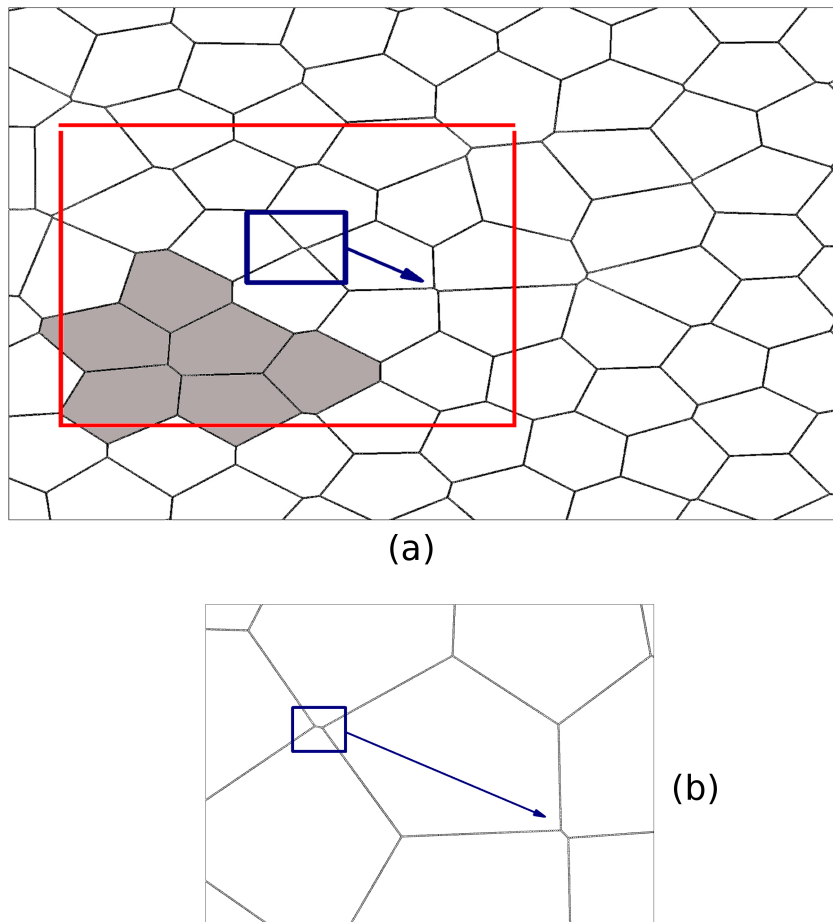


Figura 46: Exemplo da análise das células WS para uma configuração com 529 pinos em rede quadrada. (b) imagem ampliada de (a), mostrando que nas regiões onde z é aparentemente quatro, existe uma aresta, sendo portanto $z = 3$. Na região de cor cinza da Figura 46a é confirmada a lei de conservação de Euler em que $F = 6$, $A = 27$, $V = 22$ e $\chi = 1$

ilustração mostramos na Figura 46a (cor cinza), que a lei de conservação de Euler em 2D (eq 3.1) é confirmada para a imagem em análise, com $F = 6$, $A = 27$, $V = 22$ e $\chi = 1$.

Os processos de transformação descritos por Weaire [1] e discutidos na seção 3.4.2 pelos quais as células ganham e perdem lados foram analisados de acordo com o número de pinos, uma vez que, quando a densidade de pinos aumenta, as células tendem a evoluir ganhando e perdendo lados. A título de ilustração apresentamos na Figura 47 um exemplo de tal análise para as configurações com pinos distribuídos em rede quadrada. Podemos observar, quando a estrutura passa da configuração de 265 para 529 pinos, que as células de seis e sete lados (cores azul e verde respectivamente) perdem um lado, e que as células de cinco e seis lados (cores vermelho e amarelo respectivamente) ganham um lado. Estando de acordo com o processo de transformação T_1 descrito por Weaire (1984) [1]. A morfologia das células de WS juntamente com esses resultados nos levam, na próxima seção, a fazer uma análise estatística do número de lados e ângulos para todas

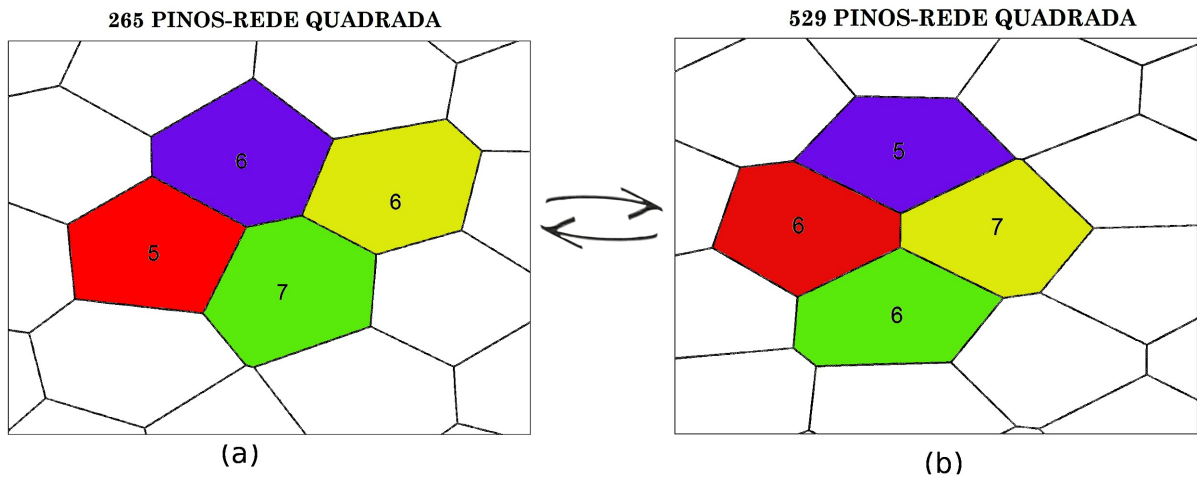


Figura 47: Processo T_1 para as estruturas de discos empacotados em uma cavidade bidimensional com pinos. (a) Configuração com 265 pinos, (b) configuração com 529 pinos. As cores ilustram o processo T_1 quando a estrutura ganha e perde lados, ao passar da configuração de 265 para 529 pinos.

as configurações de discos empacotados.

4.4 Distribuição de lados

Os histogramas da média das distribuições das células em função do número de lados, para as configurações com pinos distribuídos em rede quadrada e aleatória, são mostrados a seguir nas Figuras (48 - 51). Cada histograma é a média dos lados de oito amostras da distribuição de pinos apresentada. As contribuições com baixa ocorrência podem ser visualizadas através dos *insets*. Podemos observar dos *insets* das configurações com densidade de pinos dispostos em rede quadrada e aleatória que as células apresentam uma variedade de lados que está entre 4 e 8 lados, sendo que as contribuições de 4 e 8 lados correspondem a menos de 1% do total.

Em todas as configurações investigadas, células com 6 lados predominam tendendo a diminuir com o aumento da densidade de pinos, evidenciando que as estruturas com baixa densidade de pinos são predominantemente hexagonais e que este caráter é perdido à medida que a densidade de pinos aumenta. Para confirmar esta observação calculamos o segundo e terceiro momento μ_2 e μ_3 de $p(n)$ (eq 4.2).

$$\mu_k = \sum_n (n-6)^k p(n) \quad , \quad (4.2)$$

em que $p(n)$ é a densidade de probabilidade do número de lados n , e o valor seis é o número médio de lados das células $\langle n \rangle$ (vide seção 3.4.1).

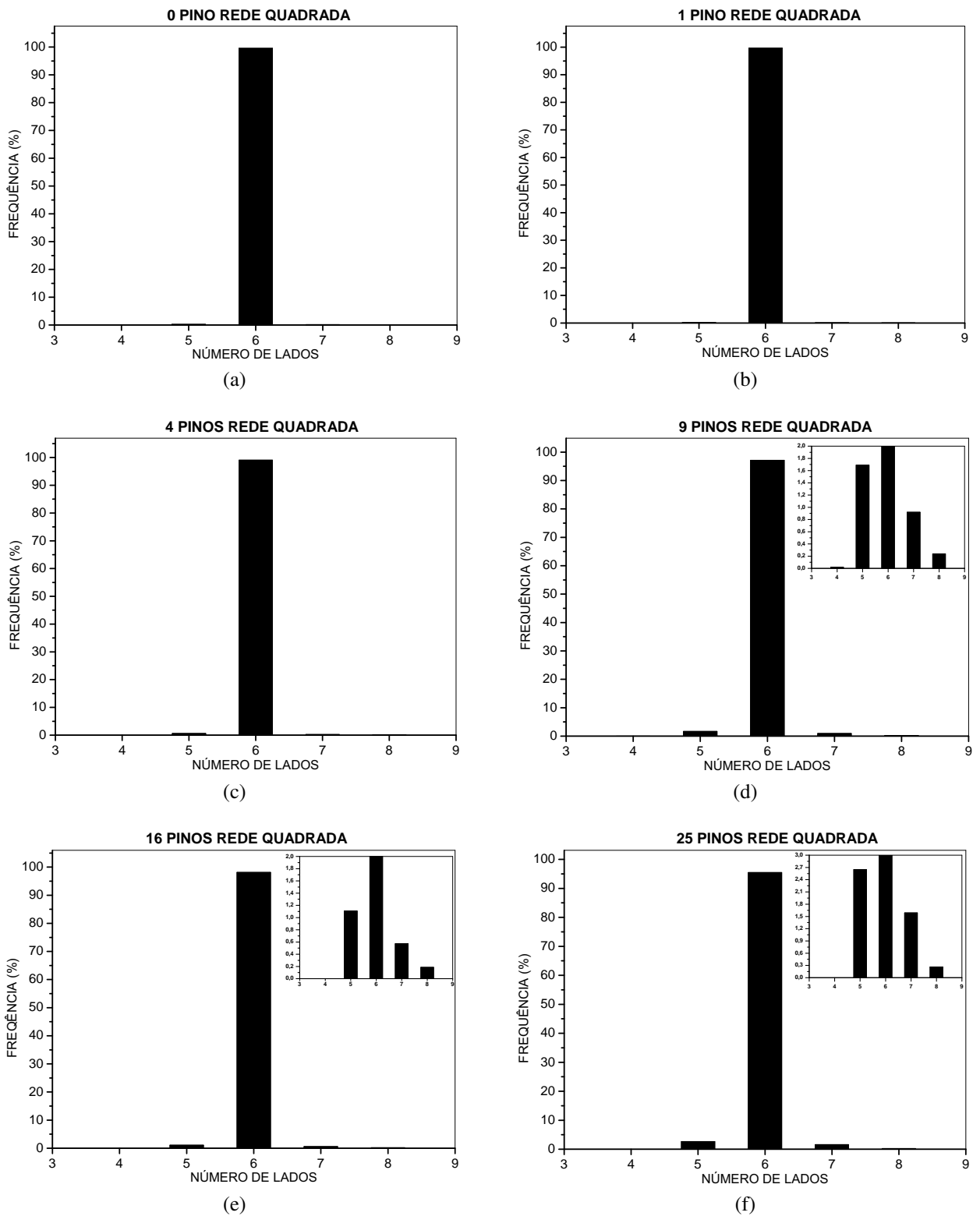


Figura 48: Histogramas da média das distribuições das células em função do número de lados, com pinos distribuídos em rede quadrada. As contribuições com baixa ocorrência podem ser visualizadas através dos insets. (a) Média de oito amostras com 0 pino, (b) 1 pino, (c) 4 pinos, (d) 9 pinos, (e) 16 pinos e (f) 25 pinos.

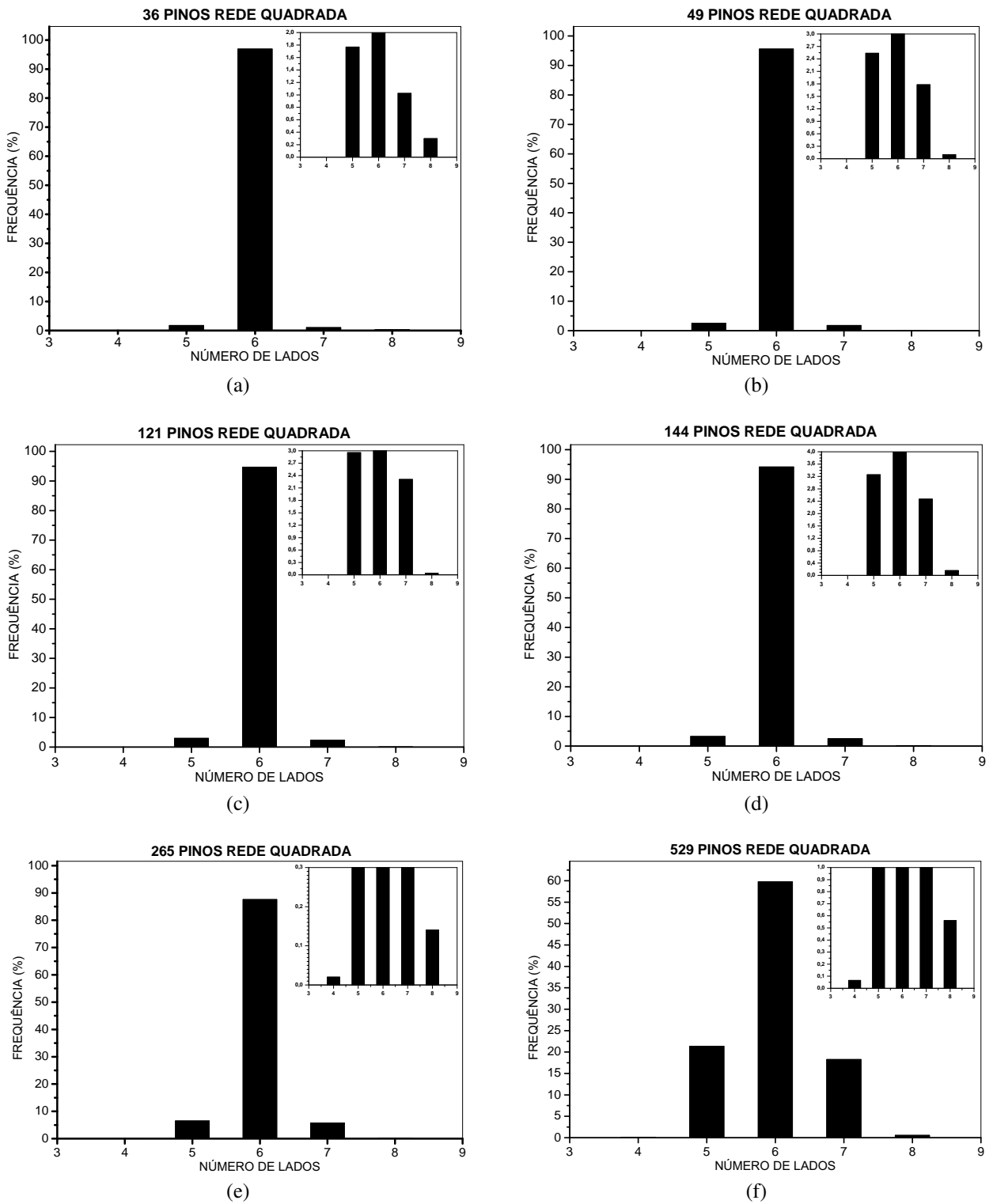


Figura 49: Histogramas da média das distribuições das células em função do número de lados, com pinos distribuídos em rede quadrada. As contribuições com baixa ocorrência podem ser visualizadas através dos *insets*. (a) Média de oito amostras com 36 pinos, (b) 49 pinos, (c) 121 pinos, (d) 144 pinos, (e) 265 pinos e (f) 529 pinos.

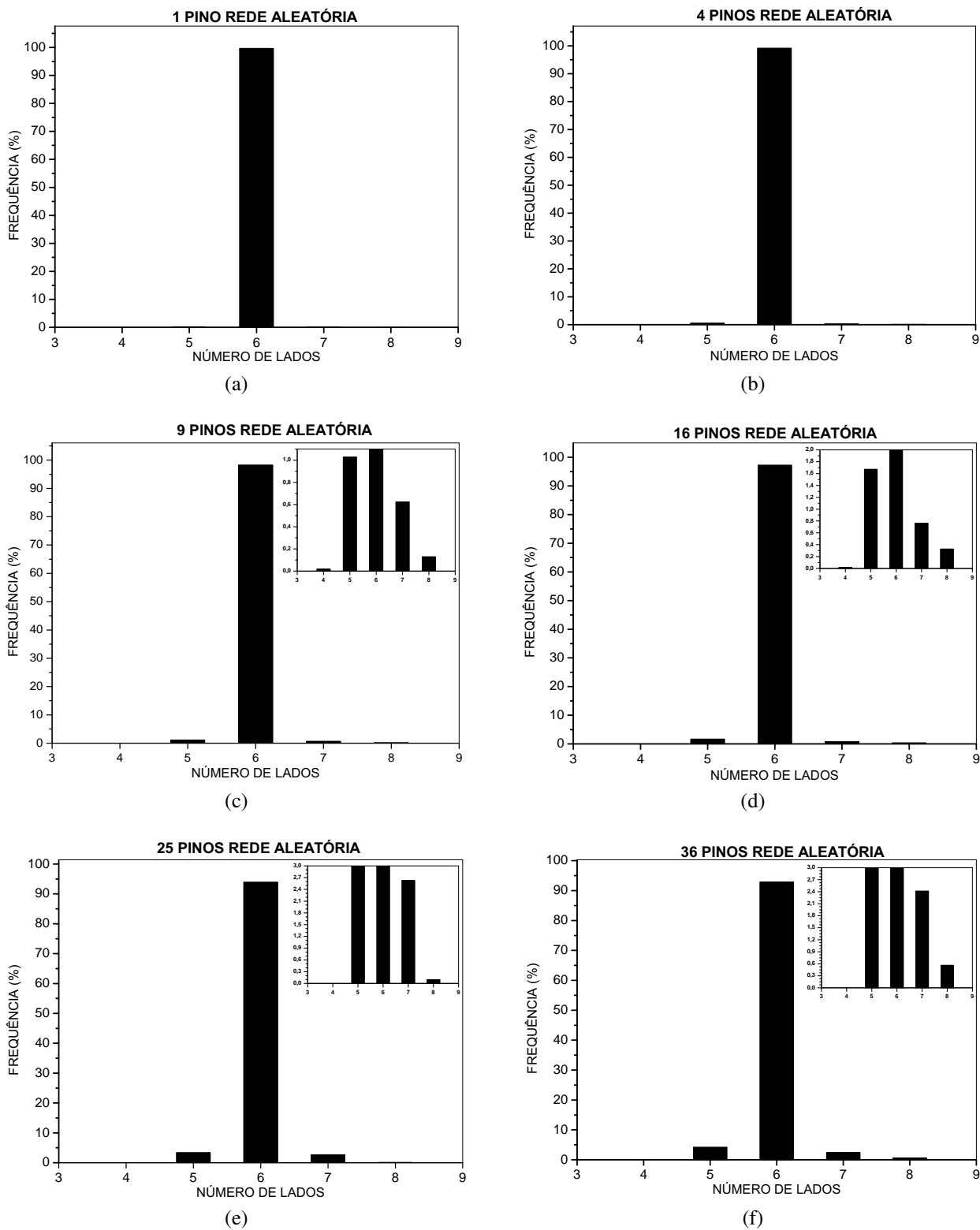


Figura 50: Histogramas da média das distribuições das células em função do número de lados, com pinos distribuídos em rede aleatória. As contribuições com baixa ocorrência podem ser visualizadas através dos *insets*. (a) Média de oito amostras com (a) 1 pino, (b) 4 pinos, (c) 9 pinos, (d) 16 pinos, (e) 25 pinos e (f) 36 pinos.

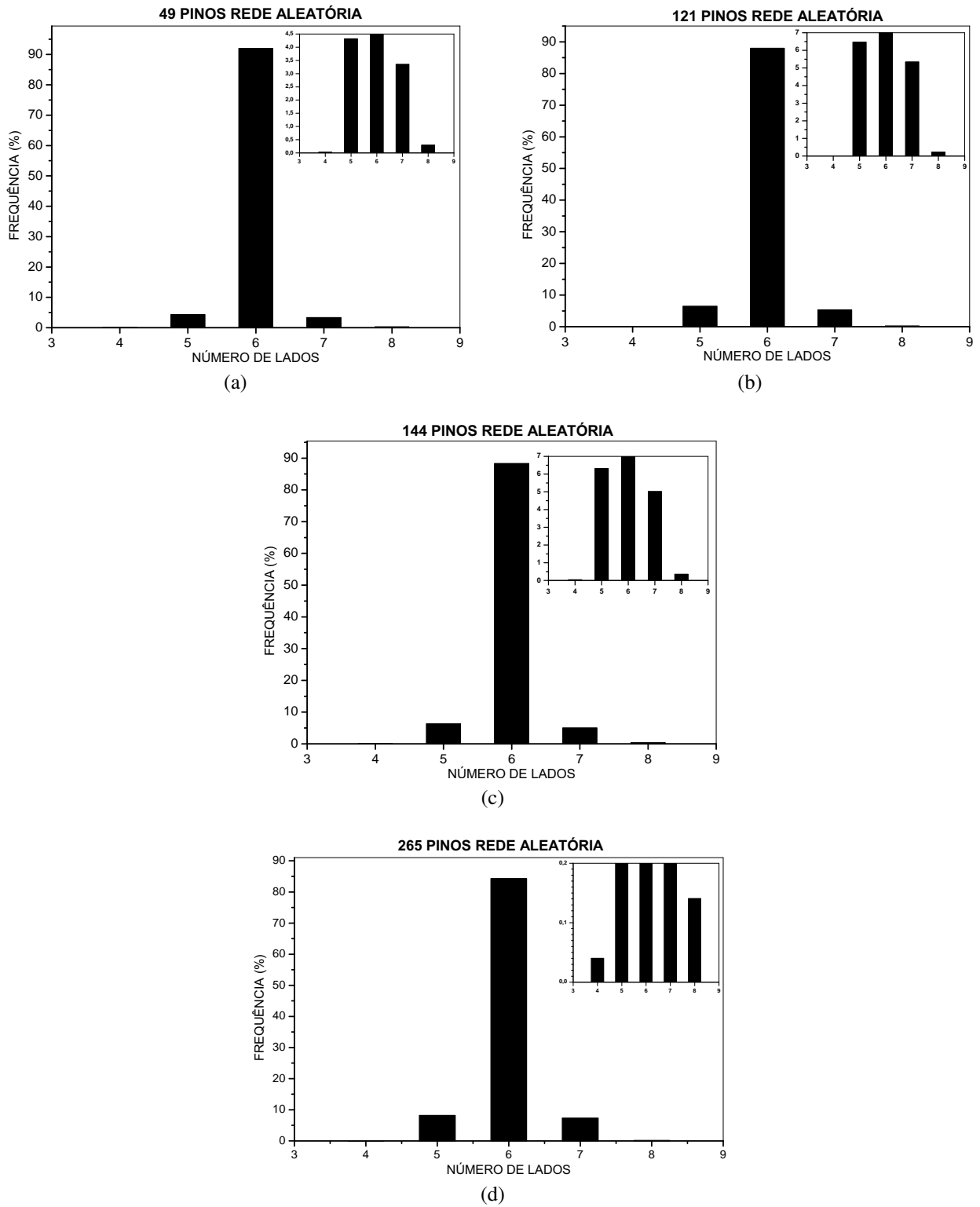


Figura 51: Histogramas da média das distribuições das células em função do número de lados, com pinos distribuídos em rede aleatória. As contribuições com baixa ocorrência podem ser visualizadas através dos *insets*. (a) Média de oito amostras com (a) 49 pinos, (b) 121 pinos, (c) 144 pinos e (d) 265 pinos.

Na Tabela 1 apresentamos os resultados do segundo e terceiro momentos para as configurações estudadas. Podemos confirmar das distribuições dos momentos que à medida que a densidade de pinos aumenta as estruturas se tornam menos hexagonais.

Tabela 1: Segundo e terceiro momentos centrais da distribuição de lados vizinhos a uma célula de n lados, para as redes quadrada e aleatória. μ_2 e μ_3 é a média de oito amostras para cada configuração.

Tipo de Distribuição	Número de Pinos	μ_2	μ_3
Rede Quadrada	1	0,004	0,001
	16	0,024	0,009
	36	0,039	0,016
	121	0,054	-0,003
	144	0,053	0,006
	265	0,129	0,002
	529	0,420	0,009
Rede Aleatória	1	0,004	0,0004
	16	0,038	0,015
	36	0,088	0,027
	121	0,126	0,006
	144	0,128	0,012
	265	0,162	-0,0006

Além disso verificamos por meio dos histogramas e através da Figura 52 que em média o número de lados das células é $\langle n \rangle \simeq 6$, estando em concordância com a lei de conservação de Euler 3.3.

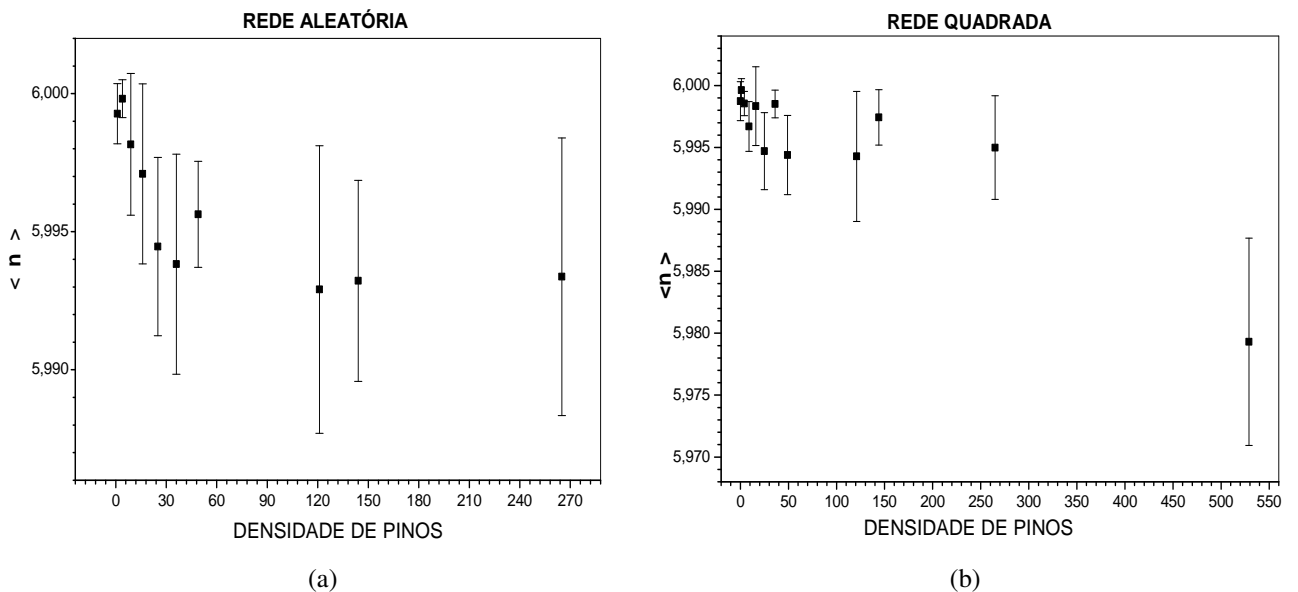


Figura 52: (a) Valor médio de n por densidade de pinos para as configurações em rede aleatória, (b) valor médio de n por densidade de pinos para as configurações em rede quadrada.

Podemos ainda observar para as redes com pinos distribuídos aleatoriamente, que o aumento do número de pinos não implica, como esperado, numa redução apreciável no número de células hexagonais, não havendo diferença significativa na frequência de células hexagonais, entre as redes quadrada e aleatória, exceto para o caso extremo de 529 pinos distribuídos sobre rede quadrada. Esta observação pode ser compreendida melhor através da frequência de pentágonos e heptágonos relativa a de hexágonos na Figura 53.

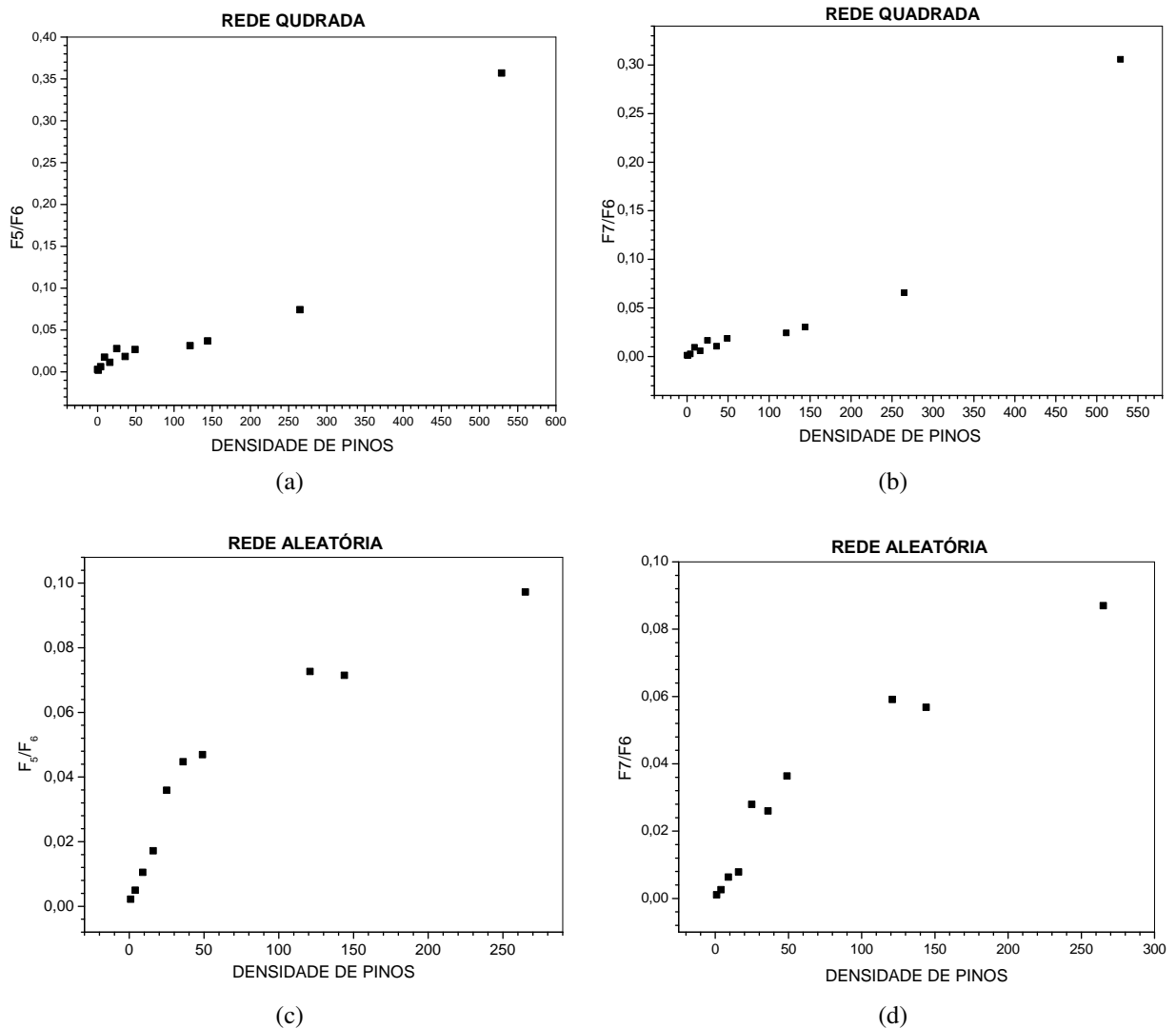


Figura 53: (a) Frequência de pentágonos relativa a de hexágonos por densidade de pinos em rede quadrada, (b) frequência de heptágonos relativa a de hexágonos por densidade de pinos em rede quadrada, (c) frequência de heptágonos relativa a de hexágonos por densidade de pinos em rede aleatória, (d) frequência de heptágonos relativa a de hexágonos por densidade de pinos em rede aleatória.

4.5 Distribuição de ângulos

Analisando o arranjo das células percebemos que a distribuição de lados e ângulos internos para as configurações com baixa densidade de pinos é muito semelhante a de um cristal com pequenos defeitos. Além disso ficou evidenciado da análise sobre a distribuição de lados na seção anterior, que para baixa densidade de pinos a estrutura é predominantemente hexagonal.

Nesta seção faremos uma análise estatística da distribuição de ângulos a fim de verificar para as configurações com baixa densidade de pinos o caráter hexagonal da estrutura celular de discos empacotados. Antes, contudo, para efeito de ilustração, é importante ressaltar que segundo Weaire (1974) [64] os ângulos internos a uma dada célula, como por exemplo, a célula da Figura 54, é em média

$$\theta_n = \pi \left(1 - \frac{2}{n} \right) . \quad (4.3)$$

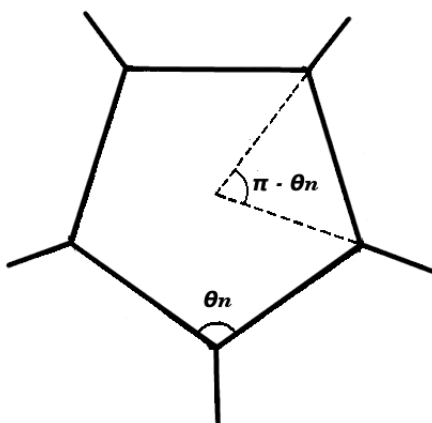
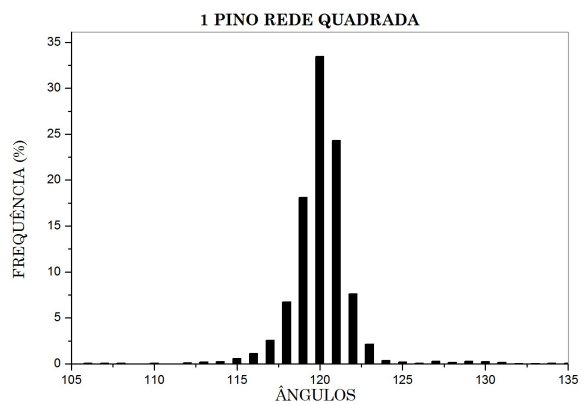
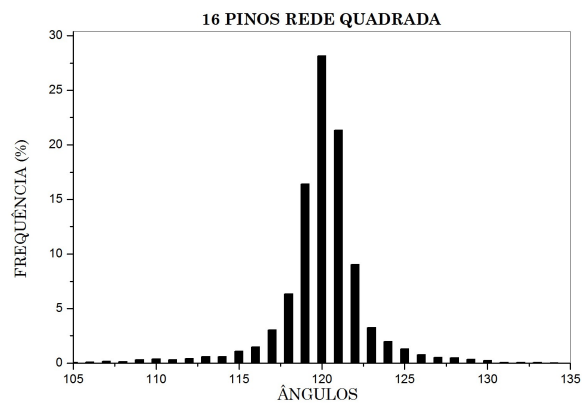


Figura 54: Célula pentagonal em uma rede bidimensional, ilustrando os ângulos internos θ_n .

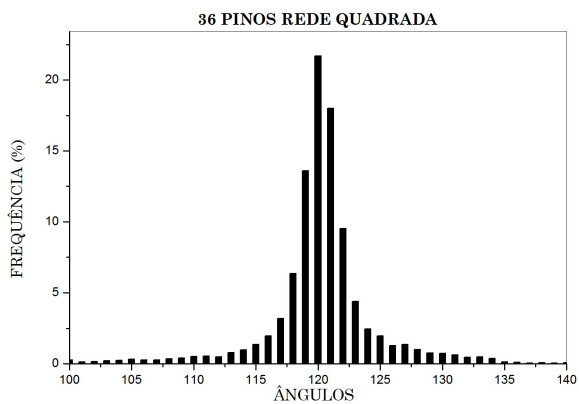
Nas Figuras 55 e 56 apresentamos a distribuição de ângulos internos θ_n das células de WS para ambas as redes de pinos quadrada e aleatória respectivamente. Para baixa densidade de pinos o caráter cristalino é confirmado na estatística de ângulos, em que é possível observar, que os ângulos médios são majoritariamente $120^\circ \pm 2^\circ$. O caráter desordenado pode ser identificado na estatística de ângulos para as configurações de 529 pinos em rede quadrada e 265 pinos em rede aleatória, nas Figuras 55f e 56f respectivamente, bem como na distribuição de lados nas Figuras 49f e 51d correspondentes a estas configurações.



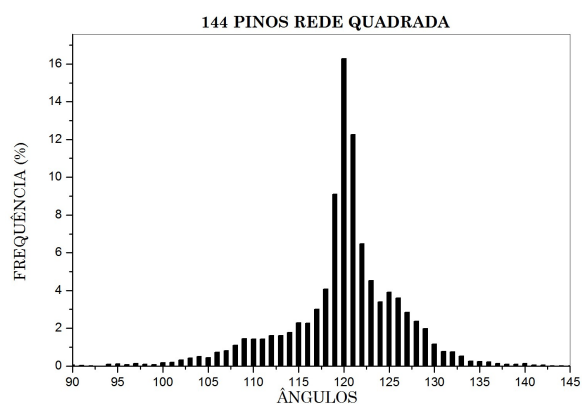
(a)



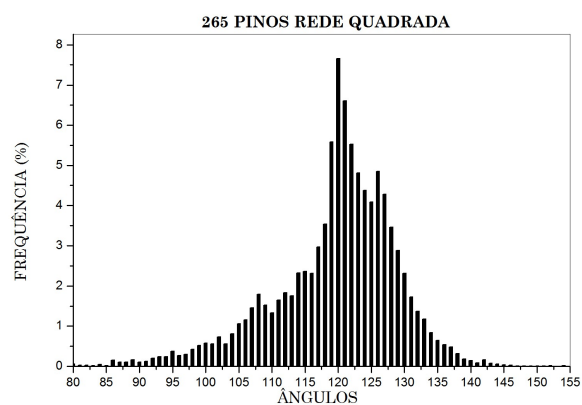
(b)



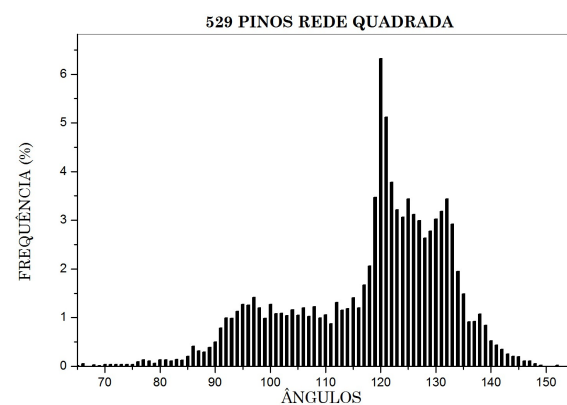
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 55: Distribuição média dos ângulos das células de WS, com pinos distribuídos em rede quadrada. Média em oito amostras com: (a) 1 pino, (b) 16 pinos, (c) 36 pinos, (d) 144 pinos, (e) 265 pinos e (f) 529 pinos.

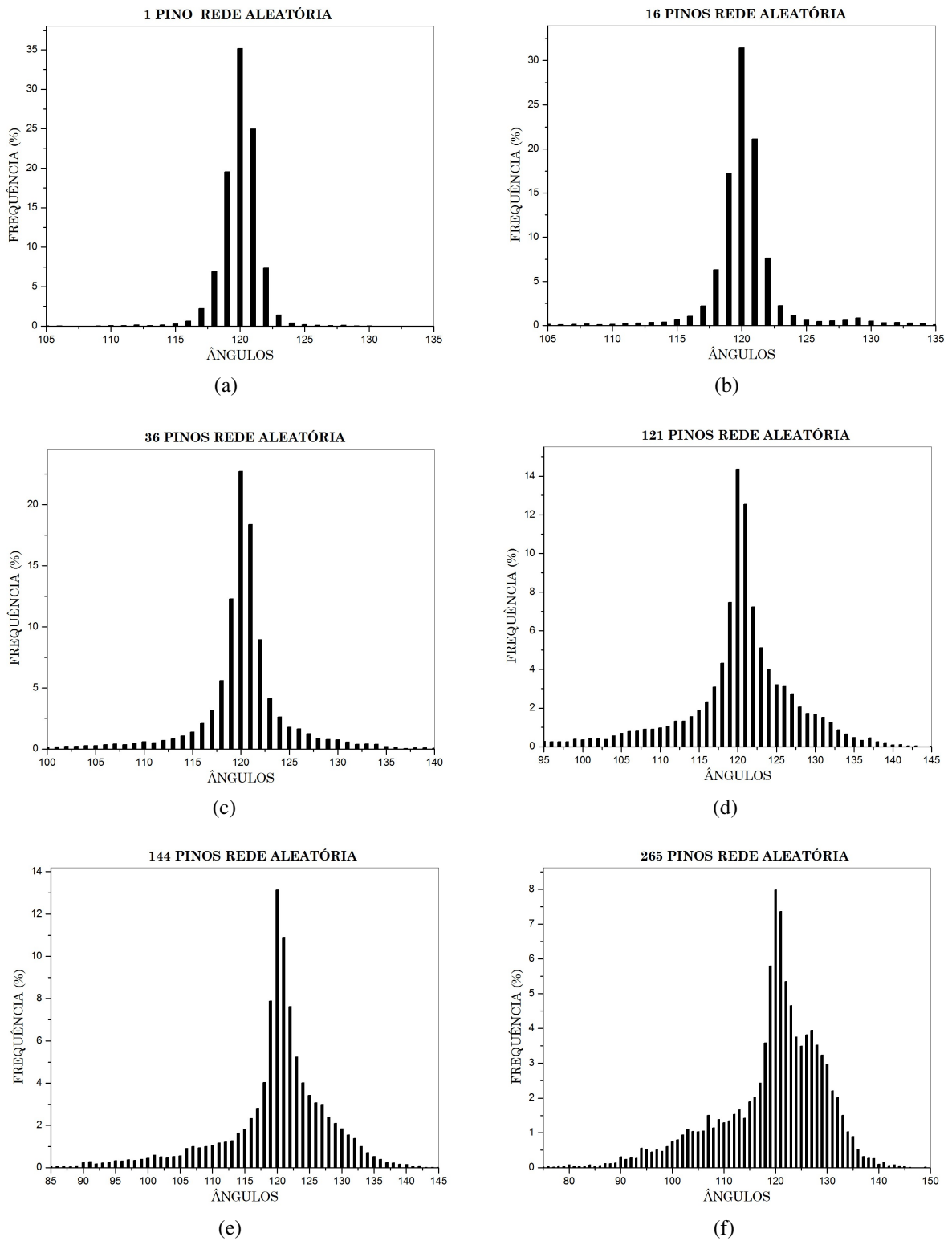


Figura 56: Distribuição média dos ângulos das células de WS, com pinos distribuídos em rede aleatória. Média em oito amostras com: (a) 1 pino, (b) 16 pinos, (c) 36 pinos, (d) 121 pinos, (e) 144 pinos e (f) 265 pinos.

V. P. Brito *et.al* (2004) [7] mostraram que para um sistema com a geometria de um colar-de-contas em uma cavidade quase-2D, a configuração com fração de empacotamento $p = 0,784$ é dominada por uma geometria com eixos formando ângulos de $60^\circ \pm 1^\circ$. Os ângulos identificados no sistema estudado por V. P. Brito, são exatamente os ângulos $\pi - \theta_n$ da Figura 54 e que está de acordo com a estatística de ângulos para o sistema de discos empacotados, nas configurações com baixa densidade de pinos. A título de ilustração apresentamos na Figura 57 um exemplar semelhante ao mostrado por V. P. Brito *et.al* [7] para as configurações de baixa densidade de pinos, em que a distribuição de lados e ângulos aponta para uma geometria hexagonal. Na Figura 57b, mesmo nas regiões em que há pinos, observamos a presença de eixos formando ângulos de aproximadamente $60^\circ \pm 1^\circ$.

Assim, fica claro da distribuição de lados e ângulos que para baixas densidades de pinos o regime de empacotamento é dominado por hexágonos com ângulos internos de aproximadamente 120° . Na medida que aumentamos a densidade de pinos, os ângulos e lados ficam mais distribuídos e a rede perde o padrão ordenado se assemelhando a uma estrutura amorfa. Os dados sugerem a existência de uma fase intermediária chamada hexática, predita pela teoria KTHNY [6, 53, 13] (*vide* seção 2.4), com transição do tipo sólido-hexático e hexático-líquido a qual procuramos melhor caracterizar, calculando a função de correlação de pares e o parâmetro de ordem orientacional local para as configurações.

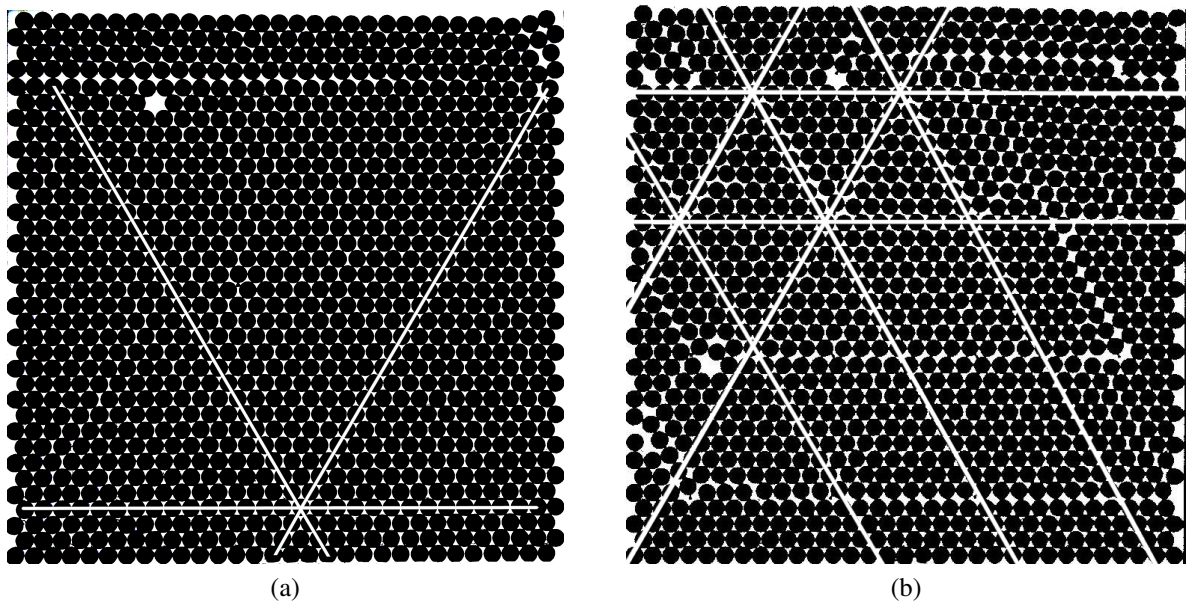


Figura 57: Morfologia típica das configurações de discos empacotados em uma célula bidimensional com pinos. (a) 1 pino em rede aleatória, (b) 16 pinos em rede quadrada. Os eixos formam ângulos de aproximadamente $60^\circ \pm 1^\circ$.

4.6 Função de correlação de pares e função de correlação orientacional

A fim de estudar o comportamento de transições de fases para um sistema de discos empacotados em uma cavidade bidimensional com pinos, calculamos a partir dos centroides de cada configuração as funções de correlações de pares e orientacional local. Estas funções atuam como parâmetro de ordem para identificar fases em sistemas complexos, como por exemplo, sistemas de discos rígidos [14] e sistemas de partículas coloidais [13, 44], como discutido na seção 2.4.

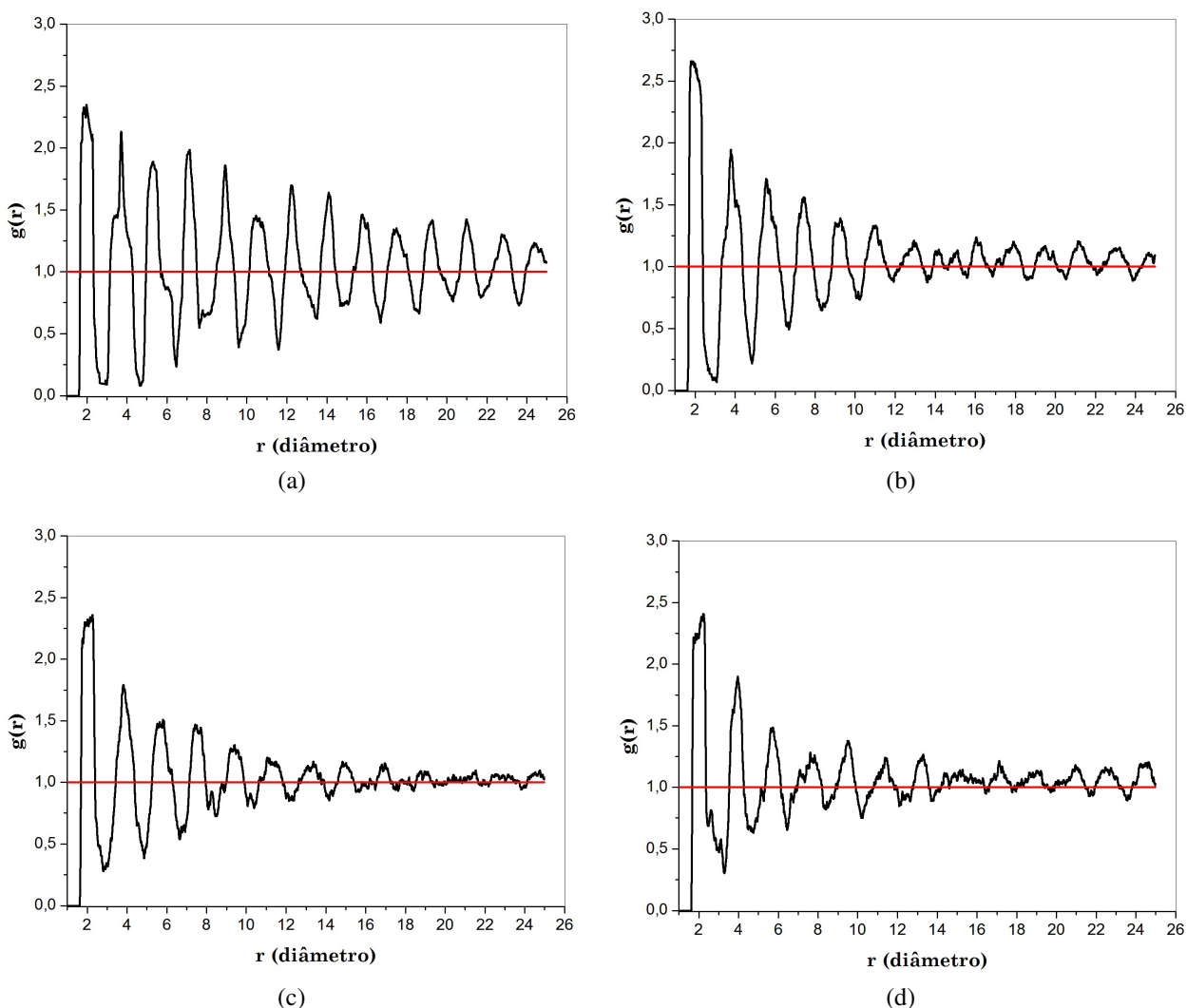


Figura 58: Função de correlação de pares $g(r)$ para as configurações de discos empacotados em rede quadrada, para vários valores de pinos. (a) 1 pino, (b) 144 pinos, (c) 265 pinos e (d) 529 pinos. Para $n_p = 1$ o sistema está na fase sólida uma vez que a situação extrema de correlação de quase-longo-alcance na rede cristalina é identificada. Para $n_p = 144$ as oscilações na função de correlação caem rapidamente, o que caracteriza a ordem de curto alcance, sendo esta fase identificada como uma fase intermediária. Enquanto que para $n_p = 265$ e $n_p = 529$ as oscilações caem ainda mais rapidamente sem nenhum caráter cristalino, o que caracteriza uma fase fluida.

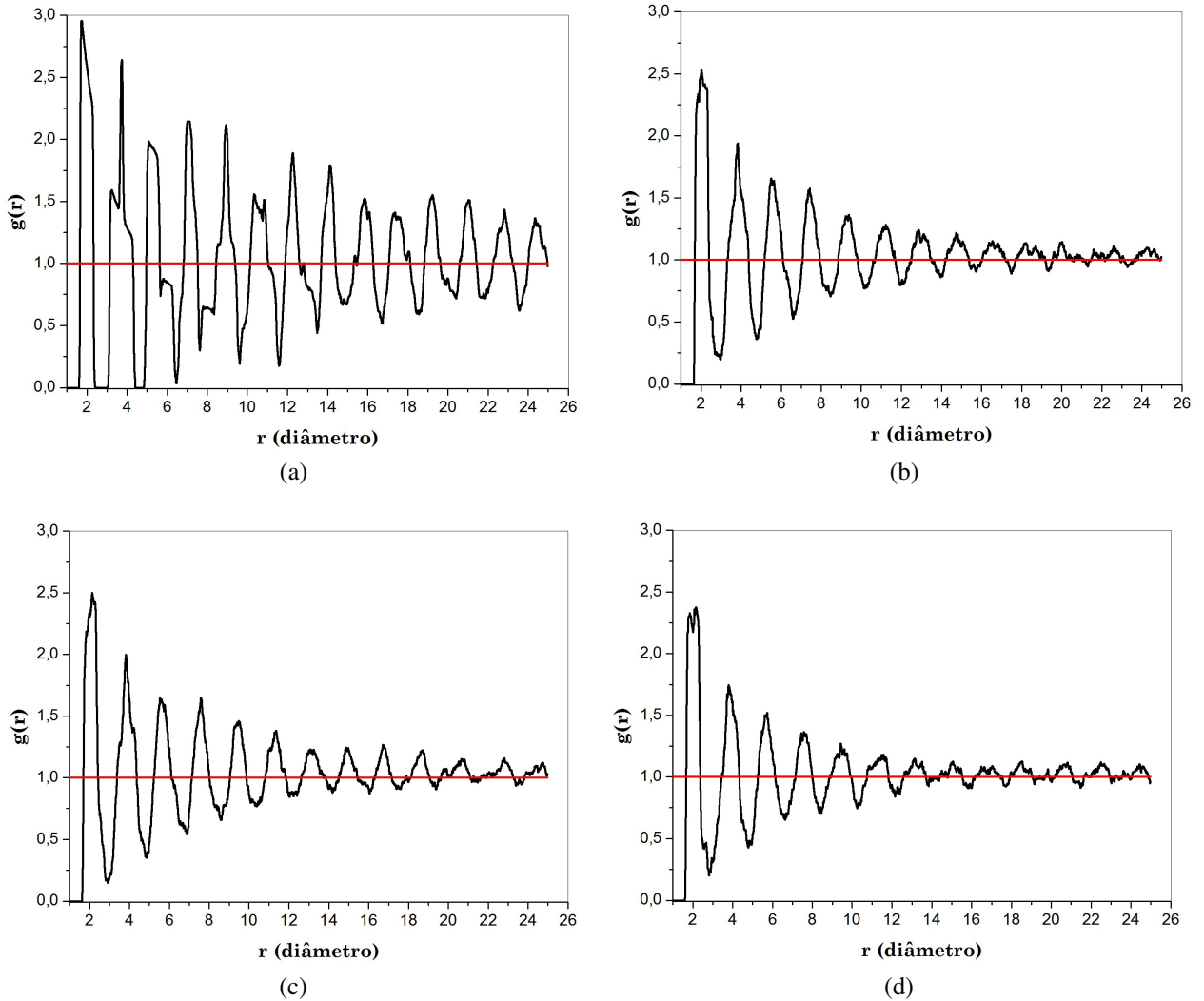


Figura 59: Função de correlação de pares $g(r)$ para as configurações de discos empacotados em rede aleatória, para vários valores de pinos. (a) 1 pino, (b) 121 pinos, (c) 144 pinos e (d) 265 pinos. Para $n_p = 1$ o sistema está na fase sólida uma vez que a situação extrema de correlação de quase-longo-alcance na rede cristalina é identificada. Para $n_p = 121$ e $n_p = 144$ as oscilações na função de correlação caem rapidamente, o que caracteriza a ordem de curto alcance, sendo esta fase identificada como uma fase intermediária. Enquanto que para $n_p = 265$ as oscilações caem ainda mais rapidamente sem nenhum caráter cristalino, o que caracteriza uma fase fluida.

Nas Figuras 58 e 59 apresentamos a função de correlação de pares, para as configurações de baixa e alta densidade de pinos em rede quadrada e aleatória, respectivamente. Para ambas as distribuições de pinos quadrada e aleatória, podemos observar claramente a diferença de regime entre as configurações de baixa e alta densidade de pinos (Figuras 58a e 58d para rede quadrada e 59a e 59d para rede aleatória). Independente da distribuição de pinos, as configurações com $n_p = 1$ apresentam caráter cristalino, uma vez que a situação extrema de correlação de quase-longo-alcance é identificada em tais configurações. Enquanto que para $n_p = 265$, tanto em rede quadrada quanto na rede aleatória, e $n_p = 529$ na rede quadrada, as oscilações caem rapidamente

sem nenhum caráter cristalino, o que caracteriza uma fase fluida. Observamos também que para $n_p = 144$ nas Figuras 58b e 59c e $n_p = 121$ na Figura 59b as oscilações na função de correlação de pares caem rapidamente, o que caracteriza a ordem de curto alcance. Nestas configurações há a predominância da fase hexática preservando muito do caráter cristalino, como será confirmada através da função de correlação orientacional local g_6 nas Figuras 60 e 61.

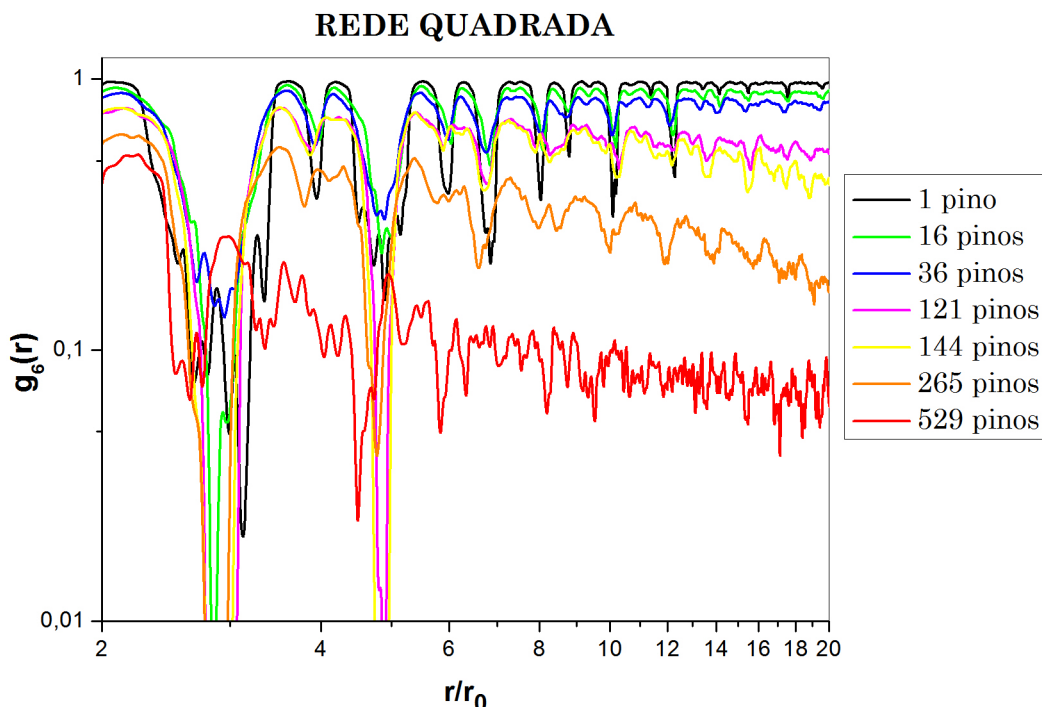


Figura 60: Gráfico log-log da função de correlação orientacional g_6 para as configurações com pinos distribuídos em rede quadrada. Para $n_p = 1, 16$ e 36 pinos a ordem é de longo alcance, enquanto que para $n_p = 144$ e $n_p = 121$ a curva decai algebricamente, o que implica a existência da fase hexática. Para $n_p = 265$ e $n_p = 529$ pinos, fica evidente o decaimento exponencial da função de correlação orientacional local g_6 , o que caracteriza a fase fluida.

As configurações com $n_p = 1, 16$ e 36 pinos mostram a fase cristalina com ordem orientacional de longo alcance, como discutido na seção 2.4. As configurações com $n_p = 121$ e 144 pinos apontam para uma fase intermediária, com ordem de quase-longo-alcance, a qual identificamos como sendo a fase hexática, o que está de acordo com a função de correlação de pares discutido acima. As configurações de 265 pinos em rede quadrada e aleatória e 529 pinos em rede quadrada mostram a fase fluida com ordem de curto alcance. Os resultados concordam com a teoria KTHNY, uma vez que a ordem orientacional de quase-longo-alcance é perdida na fase fluida, o que pode ser observado pelo decaimento exponencial de g_6 .

Assim, as funções de correlação de pares e orientacional local apontam para a existência de três regimes, um cristalino com baixa densidade de pinos e um fluido acontecendo quando a densidade de pinos é alta, separados por uma fase intermediária, a qual identificamos como a fase

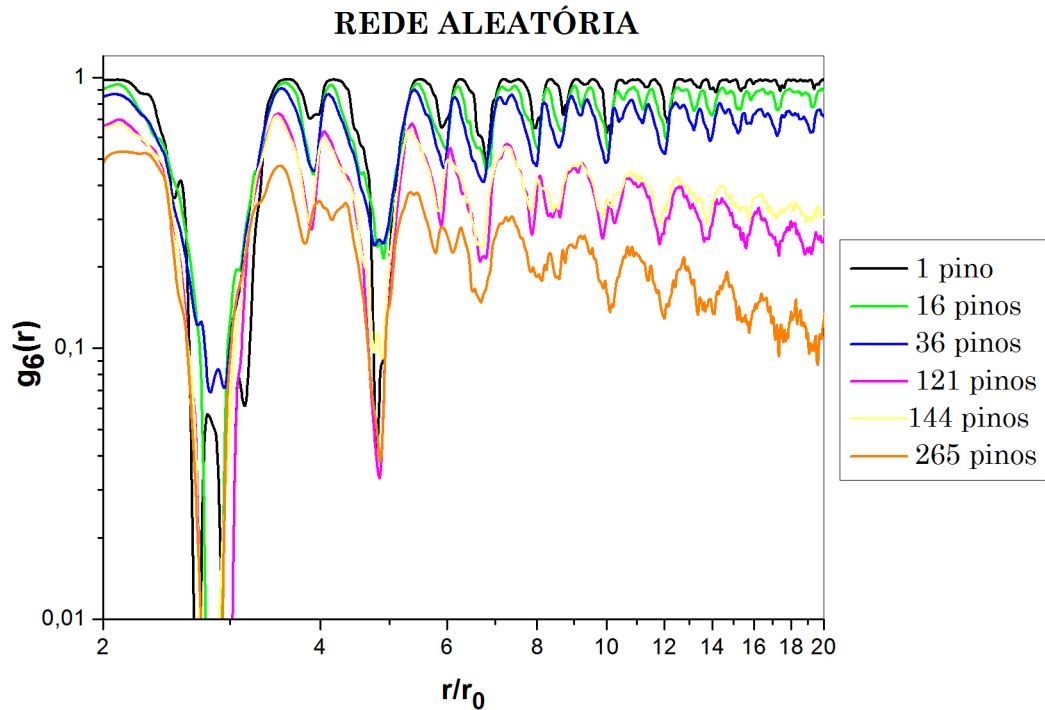


Figura 61: Gráfico log-log da função de correlação orientacional g_6 para as configurações com pinos distribuídos em rede aleatória. Para $n_p = 1, 16$ e 36 pinos a ordem é de longo alcance, enquanto que para $n_p = 144$ e $n_p = 121$ a curva decai algebricamente, o que implica a existência da fase hexática. Para $n_p = 265$ pinos, fica evidente o decaimento exponencial da função de correlação orientacional local g_6 , o que caracteriza a fase fluida.

hexática, independente da rede de pinos ser periódica ou aleatória.

Como visto na seção 2.4, segundo a teoria KTHNY a transição da fase sólida para a líquida ocorre devido ao surgimento de defeitos topológicos na estrutura cristalina. De acordo com a literatura [44, 13, 14] estes defeitos são a criação e aniquilação de pentágonos e heptágonos a partir de hexágonos. Podemos observar a partir dos histogramas nas Figuras 48 a 51, assim como através da frequência de pentágonos e heptágonos relativa a de hexágonos na Figura 53, que os defeitos topológicos surgem com o aumento do número de pinos e que para $n_p < 121$ pinos em ambas as redes quadrada e aleatória, a frequência de pentágonos e heptágonos relativa a de hexágonos é relativamente uniforme. Enquanto que nas configurações com $n_p = 121$ e $n_p = 144$ pinos é evidente um regime intermediário, que é confirmado através da análise das funções de correlações.

4.7 Distribuição lognormal

A fim de compreender melhor o comportamento de estruturas aleatórias bidimensionais, analisamos segundo a hipótese de Shackelford (ver seção 3.5.2) os sistemas envolvendo discos rígidos em uma célula plana com pinos, os quais formam padrões aleatórios bastante interessantes como pode ser observado da Figura 62, a qual mostra um exemplar de tal estrutura com sua respectiva célula de Wigner-Seitz.

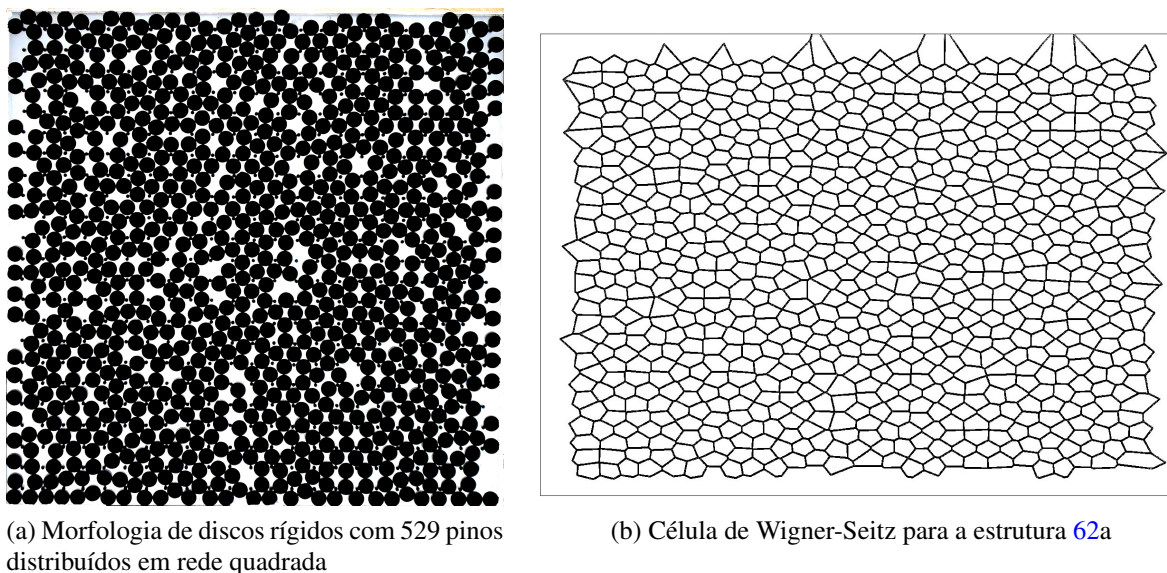


Figura 62: (a) Estrutura celular de discos rígidos em uma célula plana com 529 pinos dispostos em rede quadrada. (b) Célula de Wigner-Seitz para uma tal estrutura.

Como já discutido neste capítulo, a análise das estruturas foi dividida de acordo com a distribuição de pinos (rede quadrada ou aleatória). Os histogramas da média das distribuições das células em função do número de lados, com pinos distribuídos em rede quadrada e aleatória, as quais foram submetidas à hipótese de Shackelford são mostrados nas Figuras 49(a,d,e,f) e 50f, 51(b-d). Os histogramas das redes com baixa densidade de pinos apresentam em sua maioria células com seis e cinco lados, sendo portanto omitidas por não poderem ser investigadas de acordo com a hipótese de Shackelford.

A fim de verificar a hipótese de Shackelford, comparamos quatro configurações correspondendo aos histogramas citados acima de acordo com a distribuição de pinos (rede quadrada e aleatória). A seguir apresentamos nas Figuras 63 e 64 a distribuição lognormal em função do número de lados n .

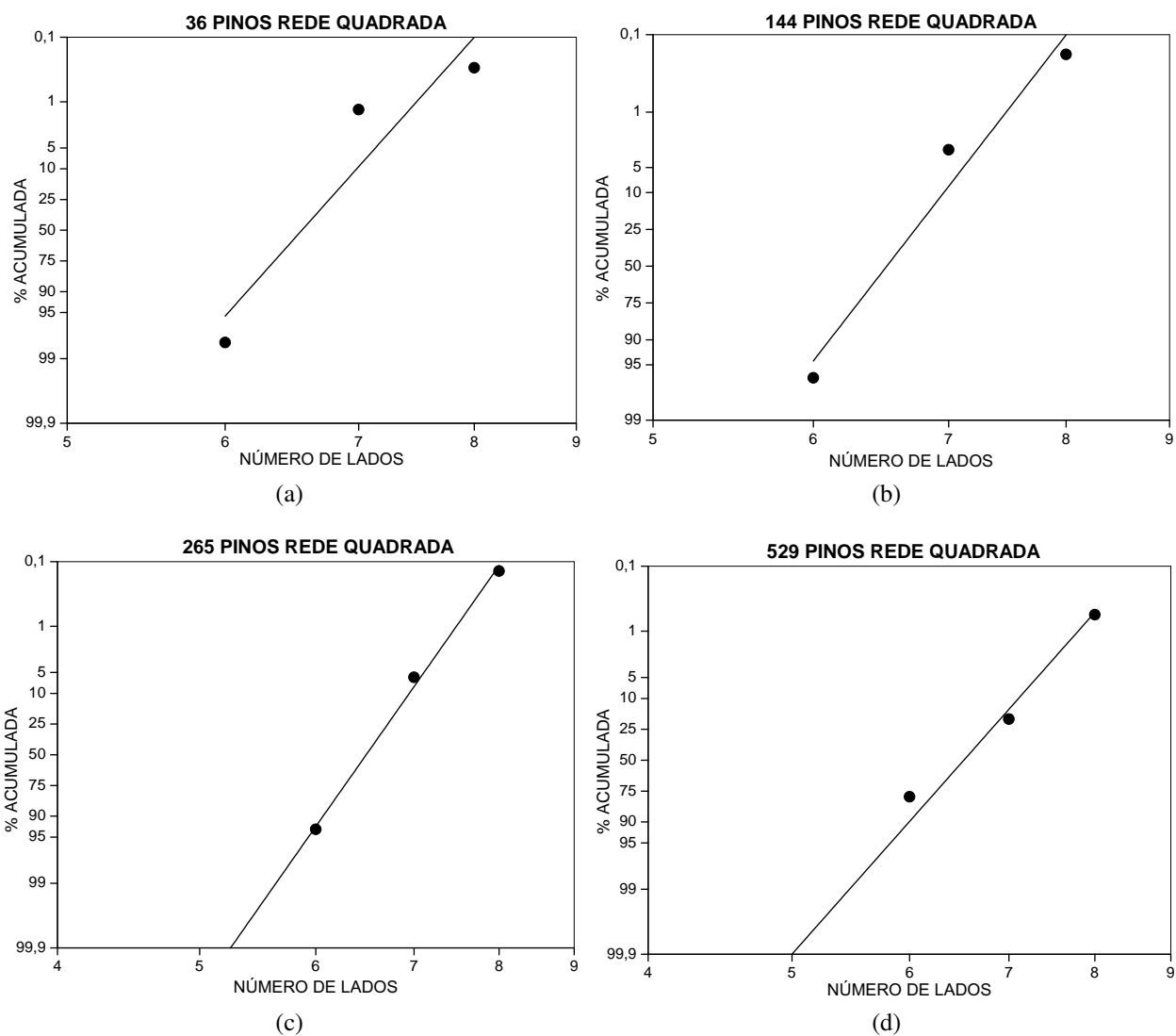


Figura 63: Gráfico lognormal da distribuição de lados da estrutura de discos rígidos com pinos dispostos em rede quadrada. (a) 36 pinos, (b) 144 pinos, (c) 265 pinos, (d) 529 pinos.

As configurações em rede quadrada com 36 e 144 pinos não se adequam ao ajuste linear da função de distribuição lognormal. A configuração com 265 pinos ajusta-se bem a lognormal e a configuração com 529 pinos se ajusta, mas com pequeno desvio, assim como a folha de grafeno e a molécula TBPB apresentada por Buechner *et al.* (2014) [3].

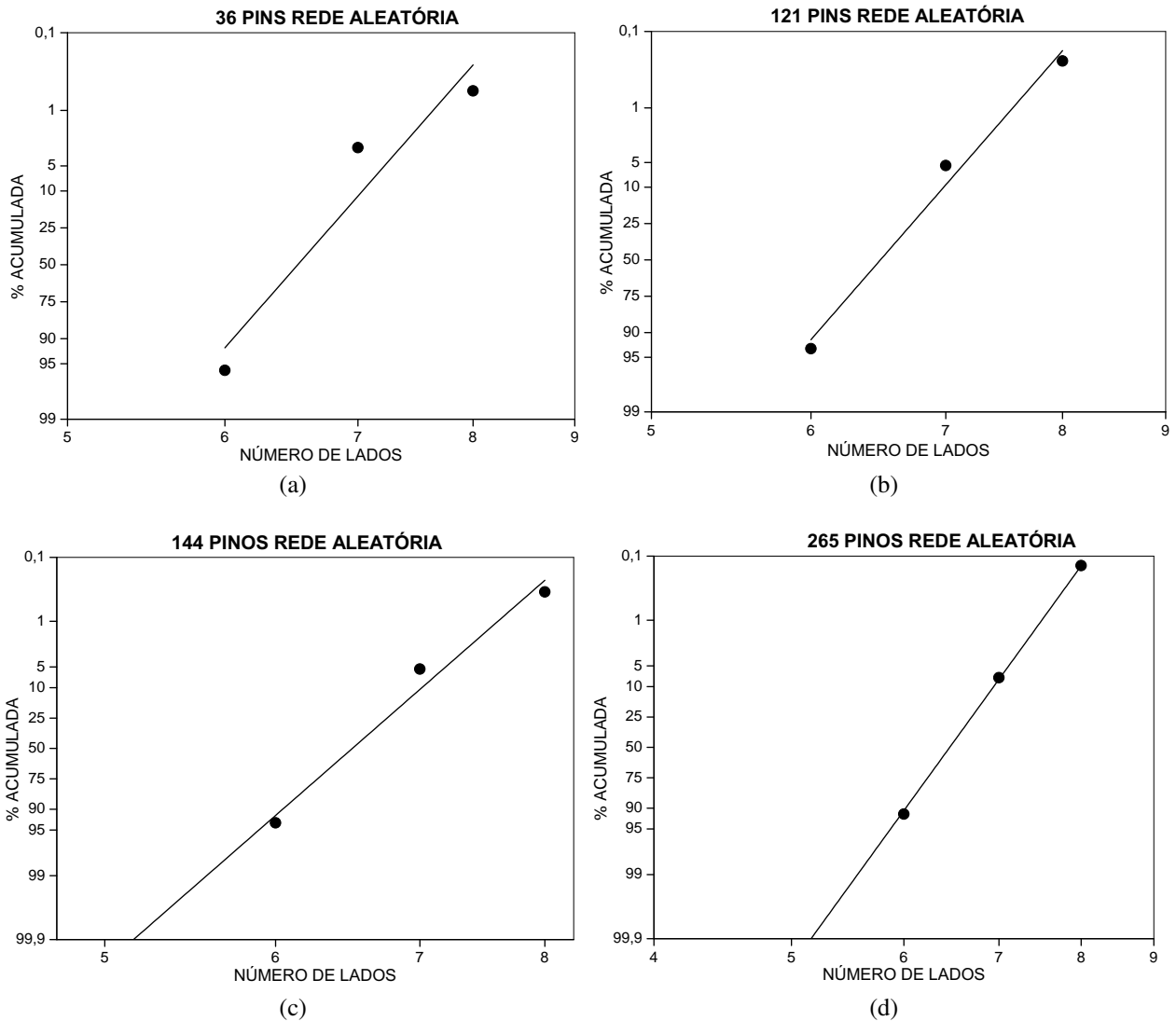


Figura 64: Gráfico lognormal da distribuição de lados da estrutura de discos rígidos com pinos dispostos em rede aleatória.(a) 36 pinos, (b) 121 pinos, (c) 144 pinos, (d) 265 pinos.

Como discutido na seção 3.5.2, Buechner (2014) argumenta que a hipótese de Shackelford [2] é válida para estruturas aleatórias em que a distância entre os primeiros vizinhos é relativamente uniforme. Verificamos que este argumento não é válido para explicar o ajuste linear da função de distribuição lognormal nas configurações descritas acima, uma vez que, a distância média entre os primeiros vizinhos nas configurações com baixa densidade de pinos é relativamente uniforme, assim como, nas configurações com maior densidade de pinos. Para efeito de comparação mostramos a seguir na Tabela 2, a distância média entre os primeiros vizinhos para todas as distribuições de pinos usadas neste trabalho. Nas configurações em que a hipótese de Shackelford foi testada, $n_p = 36, 121, 144$ e 265 pinos na rede aleatória e $n_p = 36, 144, 265$ e 529 pinos na rede quadrada, verificamos que $\langle d \rangle$ é uniforme.

Tabela 2: Distância média $\langle d \rangle$ (em unidades do diâmetro dos discos) entre os primeiros vizinhos e desvio padrão para as redes quadrada e aleatória.

Tipo de Distribuição	Número de Pinos	$\langle d \rangle$	σ
Rede Quadrada	1	1,001	0,028
	16	1,004	0,053
	36	1,004	0,051
	121	1,038	0,061
	144	1,034	0,060
	265	1,035	0,079
	529	1,054	0,108
Rede Aleatória	1	1,002	0,031
	16	1,015	0,052
	36	1,020	0,061
	121	1,037	0,066
	144	1,033	0,065
	265	1,032	0,081

Podemos ver das distribuições com pinos dispostos em rede aleatória, que o ajuste da log-normal melhora quando a densidade de pinos aumenta, adequando-se bem em 265 pinos. Observamos portanto que a hipótese de Shackelford é fracamente confirmada para as estruturas discos empacotados estudadas. Além destes resultados buscamos na próxima seção verificar se as estruturas de discos empacotados obedecem a lei de Aboav-Weaire discutida na seção 3.6.

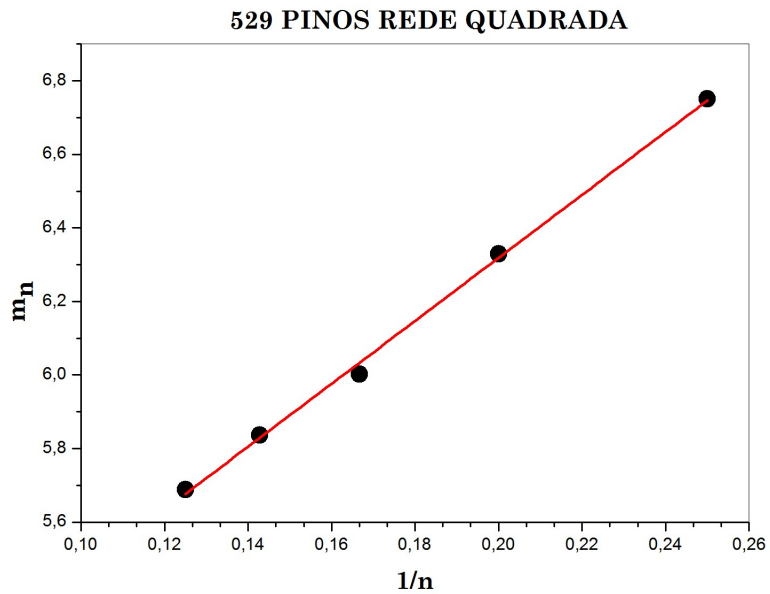
4.8 Lei de Aboav-Weaire

Como já visto na seção 3.6.1, Aboav e Weaire [4, 64, 65] analisaram a distribuição das células de espumas de sabão em diferentes estágios de crescimento (*vide* Figura 34), e determinaram a correlação do número de lados das células vizinhas a uma célula central de n lados (*vide* seção 3.6). Apresentamos na Figura 65 os gráficos da correlação do número de lados $m(n)$ das células vizinhas a uma célula de n lados, para as configurações de 529 pinos sobre rede quadrada e 265 pinos sobre rede aleatória, calculadas a partir da célula de Wigner-Seitz (Figuras 45b e 45d).

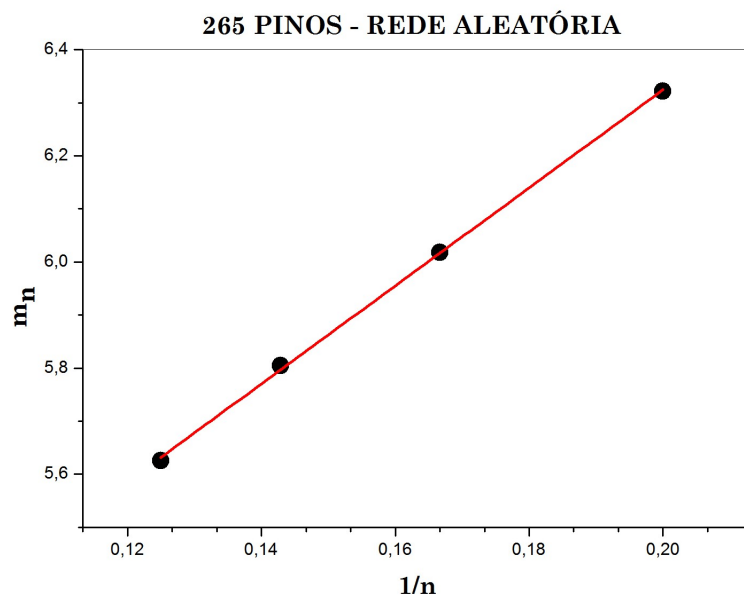
A partir do coeficiente angular da reta dos gráficos da Figura 65 e utilizando o segundo momento central da distribuição de lados vizinhos a uma célula de n lados μ_2 da Tabela 1, foi possível calcular o valor da constante a na relação de Aboav-Weaire (eq. 3.5). Para a configuração de 529 pinos sobre rede quadrada, encontramos o valor de $a \simeq 1,36$, e para a configuração de 265 pinos sobre rede aleatória, encontramos o valor de $a \simeq 1,51$. Dentro dos erros estatísticos, o valor da constante a encontrada para as configurações de discos empacotados analisadas nesta dissertação, está de acordo com Boots (1982) [66], que afirma que a não é uma constante para todas as redes aleatórias, como por exemplo, para o *Polígono de Voronoi Aleatório* (PVA) $a \simeq 0,5$,

para o *Composto Binominal Negativo* (CNB) $a \simeq 0,47$ [66] e para espumas de sabão $a \simeq 1,2$ [4]. Na Figura 65b, foi omitido a fração das células com quatro lados, uma vez que correspondem a menos de 0,04% do total, representando portanto uma flutuação para o cálculo da lei de Aboave-Waire.

Podemos observar portanto que a lei de Aboav-Weaire, mantém-se com boa precisão dentro dos limites verificados experimentalmente, no qual n varia tipicamente entre 4 e 8.



(a)



(b)

Figura 65: Teste da lei de Aboav-Weaire para as configurações com densidade máxima de pinos em ambas as redes quadrada e aleatória. (a) Configuração com 529 pinos em rede quadrada, (b) configuração com 265 pinos em rede aleatória. Encontramos $a \simeq 1,51$ para a configuração de 265 pinos em rede aleatória e $a \simeq 1,36$ para a configuração de 529 pinos em rede quadrada.

5 Conclusões

Na tentativa de identificar características que sejam fundamentais para a física de sistemas bidimensionais, examinamos experimentalmente o empacotamento de discos rígidos em uma cavidade bidimensional com pinos fixos, de diâmetro muito menor do que os dos discos, no limite da densidade de empacotamento máxima. Neste estudo analisamos 176 configurações de tal empacotamento, separadas em grupos considerando a densidade de pinos e a natureza de sua distribuição, rede quadrada ou rede aleatória.

Inicialmente procuramos estabelecer a correlação entre a máxima taxa de ocupação $P(n_p)$ e o número de pinos n_p colocados na cavidade. Observamos que com o aumento do número de pinos, $P(n_p)$ decai segundo uma lei de escala com comportamento diferenciado em duas regiões de valores de n_p , apontando para uma possível transição de fase. Estes resultados se assemelham com os obtidos no estudo de arames de liga metálica (Sn-Pb) empacotados em uma célula quase-2D povoada por pinos, em seu limite máximo de empacotamento [7].

A fim de estudar a morfologia de discos empacotados em uma cavidade bidimensional com pinos fixos, como função do número de pinos, utilizamos o método de binarização para transformar as imagens resultantes do processo de empacotamento em uma matriz, cujos elementos (pixels), assumem valores 0 (discos) ou 1 (espaço vazio). Com as imagens binarizadas, calculamos as posições dos centros dos discos (centroides) para todas as configurações, e a partir destes, construímos a célula de Wigner-Seitz (WS). Após uma extensa análise das células de WS, verificamos que os processos de transformação de uma estrutura hexagonal para uma estrutura desordenada ocorre segundo a descrição dada por Weaire e Nivier [1]. Observamos também que as faces (F), arestas (A) e vértices (V) obedecem a lei de conservação de Euler $F-A+V=1$, a qual implica que o número médio de lados vizinhos a uma célula é seis.

Motivados pelos resultados e discussões da referência [1], realizamos uma análise estatística do número de lados e ângulos das células de WS. Da análise estatística para o número de lados, observamos nas configurações com densidade de pinos dispostos em rede quadrada e aleatória que as células apresentam uma variedade de lados que está entre 4 e 8 lados, sendo que as contribuições de 4 e 8 lados correspondem a menos de 1% do total. Em todas as configurações investigadas, células com 6 lados predominam tendendo a diminuir com o aumento da densidade de pinos, evidenciando que as estruturas com baixa densidade de pinos são predominantemente hexagonais e que este caráter é perdido à medida que a densidade de pinos aumenta. Observamos ainda, para as redes com pinos distribuídos aleatoriamente, que o aumento do número de pinos não implica, como esperado, numa redução apreciável no número de células hexagonais, não havendo diferença sig-

nificativa na frequência de células hexagonais, entre as redes quadrada e aleatória, exceto para o caso extremo de 529 pinos distribuídos sobre rede quadrada. Para a análise estatística dos ângulos, verificamos que para baixa densidade de pinos o caráter cristalino é confirmado, em que observamos que os ângulos internos médios são majoritariamente $120^\circ \pm 2^\circ$. O caráter desordenado foi identificado na estatística de ângulos para as configurações de 529 pinos em rede quadrada e 265 pinos em rede aleatória.

Estes resultados nos mostram que para baixas densidades de pinos o regime de empacotamento é dominado por hexágonos com ângulos internos de aproximadamente 120° . Na medida que aumentamos a densidade de pinos, os ângulos e lados ficam mais distribuídos e a rede perde o padrão ordenado se assemelhando a uma estrutura amorfa. Os resultados apontam para uma transição de fase do tipo sólido-hexático e hexático-líquido, a qual procuramos melhor caracterizar calculando a função de correlação de pares e o parâmetro de ordem orientacional local para as configurações.

As funções de correlações de pares e orientacional local para os discos foram obtidas e analisadas. A função de correlação de pares mostra que independente da distribuição de pinos, (quadrada ou aleatória), as configurações com $n_p = 1$ pino apresentam caráter cristalino, uma vez que a situação extrema de correlação de quase-longo-alcance é identificada em tais configurações. Enquanto que para $n_p = 265$ pinos, tanto em rede quadrada quanto na rede aleatória, e $n_p = 529$ pinos na rede quadrada, as oscilações caem rapidamente sem nenhum caráter cristalino, o que caracteriza uma fase fluida. Para a função de correlação orientacional local observamos nas configurações com $n_p = 1, 16$ e 36 pinos a existência da fase cristalina com ordem orientacional de longo alcance. As configurações com $n_p = 121$ e 144 pinos apontam para uma fase intermediária, com ordem de quase-longo-alcance, a qual identificamos como sendo a fase hexática. As configurações de 265 pinos em rede quadrada e aleatória e 529 pinos em rede quadrada mostram a fase fluida com ordem de curto alcance.

Os resultados obtidos a partir da análise das funções de correlação concordam com a teoria de transição de fases em 2D (KTHNY), uma vez que o surgimento de defeitos topológicos na estrutura cristalina são observados da frequência de pentágonos e heptágonos relativa a de hexágonos (*vide* Figura 53). As funções de correlação de pares e orientacional local confirmam portanto a existência de três regimes: um cristalino, um hexático e um fluido, independente da rede de pinos ser periódica ou aleatória.

Além destes resultados apresentados, examinamos a correlação do número de lados $m(n)$ das células vizinhas a uma célula de n lados, proposta por Aboav e Weaire [4]. A lei de Aboav-Weaire foi testada para as configurações de 529 pinos sobre rede quadrada e 265 pinos sobre rede aleatória. A partir do coeficiente angular do ajuste linear dos gráficos da Figura 65 e utilizando o

segundo momento central da distribuição de lados vizinhos a uma célula de n lados μ_2 da Tabela 1, foi possível calcular o valor da constante a na relação de Aboav-Weaire (eq. 3.5). Para a configuração de 529 pinos sobre rede quadrada, encontramos o valor de $a \simeq 1,36$, e para a configuração de 265 pinos sobre rede aleatória, encontramos o valor de $a \simeq 1,51$. Dentro dos erros estatísticos, o valor da constante a encontrada para as configurações de discos empacotados analisadas nesta dissertação, está de acordo com Boots (1982) [66]. Observamos que a correlação entre o número de lados de uma célula e o número de lados de seus vizinhos é consideravelmente bem descrita pela lei de Aboav-Weaire. Por fim, a hipótese de Shackelford-Masaryk foi testada e encontramos que os argumentos de Buechner *et al.* [3] não se aplicam a este estudo para explicar a distribuição lognormal proposta em [2].

Referências

- [1] D. Weaire and N. Rivier. Soap, cells and statistics – random patterns in two dimensions. *Contemporary Physics*, **25**:59–99, 1984.
- [2] J. F. Shackelford and J. S. Masaryk. The interstitial structure of vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **30**:127–134, 1978.
- [3] C. Buechner, S. Philomena, L. Leonid, S. Stefanie, H. Markus, and F. Hans-Joachim. Topological investigation of two-dimensional amorphous materials. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*, **228**:587–607, 2014.
- [4] D. A. Aboav. The arrangement of cells in a net. *Metallography*, **13**:43–58, 1980.
- [5] B. I. Halperin and D. R. Nelson. Theory of two-dimensional melting. *Physical Review Letters*, **41**:121, 1978.
- [6] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless. Long range order and metastability in two dimensional solids and superfluids. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **5**:L124–L126, 1972.
- [7] V. P. Brito, W. S. Castro, A. S. O. Coelho, and M. A. F. Gomes. Beads-on-a-string packing in two dimensions. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **342**:419–427, 2004.
- [8] F. N. Sousa. *Estudo de correlações espaciais em um fio empacotado em uma cavidade bi-dimensional populada por pinos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Piauí, Teresina-PI, 2011.
- [9] M. A. F. Gomes, V. P. Brito, M. S. Araújo, and C. C. Donato. Crumpled states of a wire in a two-dimensional cavity with pins. *Physical Review E*, **81**:031127, 2010.
- [10] C. F. Schreck and C. S. O’Hern. *Experimental and Computational Techniques in Soft Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, New York, 1st edition, 2010.
- [11] D. L. Sidebottom. *Fundamentals of Condensed Matter and Crystalline Physics: An Introduction for Students of Physics and Materials Science*. Cambridge University Press, New York, 1st edition, 2012.
- [12] U. Gasser, C. Eisenmann, G. Maret, and P. Keim. Melting of crystals in two dimensions. *European journal of chemical physics and physical chemistry*, **11**:963–970, 2010.

- [13] Q. Wei-Kai, Q. Shao-Meng, Z. Xiao-Ying, and C. Yong. Coexistence of hexatic and isotropic phases in two-dimensional Yukawa systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20**:245102, 2008.
- [14] E. P. Bernard and W. Krauth. Two-step melting in two dimensions: First-order liquid-hexatic transition. *Physical Review Letters*, **107**:155704, 2011.
- [15] R. Zallen. *The Physics of Amorphous Solids*. John Wiley & Sons, United States of America, 1st edition, 1998.
- [16] M. A. Fortes and A. C. Ferro. Topology and transformations in cellular structures. *Acta Metallurgica*, **33**:1697–1708, 1985.
- [17] H. X. Zhu, S. M. Thorpe, and A. H. Windle. The geometrical properties of irregular two-dimensional Voronoi tessellations. *Philosophical Magazine A*, **81**:2765–2783, 2001.
- [18] J. F. Shackelford. Triangle rafts — extended Zachariasen schematics for structure modeling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **49**:19–28, 1982.
- [19] T. Aste and D. Weaire. *The Pursuit of Perfect Packing*. Taylor & Francis, New York-London, 2nd edition, 2008.
- [20] H. J. Hilhorst. Planar Voronoi cells: the violation of Aboav’s law explained. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, **39**:7227–7243, 2006.
- [21] C. H. Chen, J.C. Phillips, P. M. Bridenbaugh, and D. A. Aboav. Large scale domain structure in evaporated thin films of chalcogenide alloy glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **65**:1–28, 1984.
- [22] J. A. Aguiar, M. A. F. Gomes, and A. S. Neto. Geometrical and electrical-properties of crumpled wires. *Journal of Physics A- Mathematical and General*, **24**:L109 – L112, 1991.
- [23] M. A. F. Gomes, F. F. Lima, and V. M. Oliveira. Plastic properties of crumpled wires. *Philosophical Magazine Letters*, **64**:361–364, 1991.
- [24] M. A. F. Gomes and V. M. Oliveira. Repacking of crumpled systems. *Philosophical Magazine Letters*, **64**:361–3364, 1991.
- [25] C. C. Donato, M. A. F. Gomes, and R. E. de Souza. Crumpled wires in two dimensions. *Physical Review E*, **66**:015102, 2002.
- [26] M. A. F. Gomes and A. S. Neto. Geometrical and eletrical properties of crumpled wires. *Philosophical Magazine Letters*, **78**:325–329, 1998.

- [27] J. R. de Bruyn and A. M. Walsh. Penetration of spheres into loose granular media. *Canadian Journal of Physics*, **82**:439–446, 2004.
- [28] S. Jasty, M. Al-Naghy, and M. de Llano. Critical exponent for glassy packing of rigid spheres and disks. *Physical Review A*, **35**:1376–1381, 1987.
- [29] X. Wen, C. W. Garland, T. Hwa, M. Kardar, E. Kokufuta, Y. Li, M. Orkisz, and T. Tanaka. Crumpled and collapsed conformation in graphite oxide membranes. *Nature*, **335**:426–428, 1992.
- [30] M. A. F. Gomes, V. P. Brito, and A. S. Araujo. Geometric properties of crumpled wires and the condensed non-solid packing state of very long molecular chains. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **19**:293–298, 2008.
- [31] M. A. F. Gomes, V. P. Brito, A. S. O. Coelho, and C. C. Donato. Plastic deformation of 2d crumpled wires. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **41**:235408, 2008.
- [32] M. A. F. Gomes, G. L. Vasconcelos, and C. C. Nascimento. Blackish fractal balls. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, **20**:L1167–L1169, 1987.
- [33] C. C. Donato and M. A. F. Gomes. Condensation of elastic energy in two-dimensional packing of wires. *Physical Review E*, **75**:066113, 2007.
- [34] C. C. Donato, M. A. F. Gomes, and R. E. de Souza. Scaling properties in the packing of crumpled wires. *Physical Review E*, **67**:026110, 2003.
- [35] H. X. Zhu, P. Zhang, D. Balint, S. M. Thorpe, J. A. Elliott, A. H. Windle, and J. Lin. The effects of regularity on the geometrical properties of Voronoi tessellations. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **406**:42–58, 2014.
- [36] M. Engel, J. A. Anderson, S. C. Glotzer, M. Isobe, E. P. Bernard, and W. Krauth. Hard-disk equation of state: First-order liquid-hexatic transition in two dimensions with three simulation methods. *Physical Review E*, **87**:042134, 2013.
- [37] F. T. Lewis. The correlation between cell division and the shapes and sizes of prismatic cells in the epidermis of cucumis. *The Anatomical Record*, **38**:341–376, 1928.
- [38] J. C. M. Mombach, M. A. Z. Vasconcelos, and R. M. C. Almeida. Arrangement of cells in vegetable tissues. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **23**:600, 1990.
- [39] D. A. Aboav. The arrangement of grains in a polycrystal. *Metallography*, **3**:383–390, 1970.
- [40] S. J. Mejía-Rosales, R. Gámez-Corrales, B. Ivlev, and J. Ruiz-García. Evolution of a colloidal soap-froth structure. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **276**:30–49, 2000.

- [41] J. A. Glazier, S. P. Gross, and J. Stavans. Dynamics of two-dimensional soap froths. *Physical Review A*, **36**:306–312, 1987.
- [42] B. Okabe, A. Boots, S. Kokichi, N. C. Sung, and D. G. Kendall. *Spatial Tessellations: Concepts and Applications of Voronoi Diagrams*. John Wiley & Sons Ltd, 2nd edition, 2000.
- [43] J. Stavans. Evolution of two-dimensional cellular structures: The soap froth. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **194**:307–314, 1993.
- [44] A. H. Marcus and A. R. Stuart. Observations of first-order liquid-to-hexatic and hexatic-to-solid phase transitions in a confined colloid suspension. *Physical Review Letters*, **77**:2577–2580, 1996.
- [45] D. R. Nelson and B. I. Halperin. Dislocation-mediated melting in two dimensions. *Physical Review B*, **19**:2457–2484, 1979.
- [46] J. F. Shackelford and D. B. Brown. The lognormal distribution in the random network structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **44**:379–382, 1981.
- [47] E. Katzav, M. Adda-Bedia, and A. Boudaoud. A statistical approach to close packing of elastic rods and to DNA packaging in viral capsids. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **103**:18900–18904, 2006.
- [48] D. Hilbert. XVIII *Problème: Partition de l'espace en polyèdres congruents*. Problèmes Futurs Des Mathématiques: Deuxième Congrès International des Mathématiciens, Paris, France, 1900.
- [49] M. A. F. Gomes. Paper crushes fractally. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, **20**:L283–L284, 1987.
- [50] M. A. F. Gomes and J. H. P. Soares. Electrical resistance of crumpled surfaces. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **22**:989–990, 1989.
- [51] A. P. Young. Melting and the vector Coulomb gas in two dimensions. *Physical Review B*, **19**:1855, 1979.
- [52] K. Zahn, R. Lenke, and G. Maret. Two-stage melting of paramagnetic colloidal crystals in two dimensions. *Physical Review Letters*, **82**:2721–2724, 1999.
- [53] P. Keim, G. Maret, and H. H. Von Grünberg. Frank's constant in the hexatic phase. *Physical Review E*, **75**:031402, 2007.
- [54] R. Radhakrishnan, K. E. Gubbins, and M. Sliwinska-Bartkowiak. Existence of a hexatic phase in porous media. *Physical Review Letters*, **89**:076101, 2002.

- [55] P. Dimon, P. M. Horn, M. Sutton, R. J. Birgeneau, and D. E. Moncton. First-order and continuous melting in a two-dimensional system: Monolayer xenon on graphite. *Physical Review B*, **31**:437–447, 1985.
- [56] J. C. Fernández-Toledano, A. Moncho-Jordá, F. Martínez-López, A. E. González, and R. Hidalgo-Álvarez. Short- and long-range topological correlations in two-dimensional aggregation of dense colloidal suspensions. *Physical Review E*, **71**:041401, 2005.
- [57] D. Weaire and N. Rivier. Soap, cells and statistics – random patterns in two dimensions. *Contemporary Physics*, **50**:199–239, 2009.
- [58] T. Kiang. Random fragmentation in two and three dimensions. *Zeitschrift fur Astrophysik*, **64**:433–439, 1966.
- [59] P. J. Wray, O. Richmond, and H. L. Morrison. Use of the Dirichlet tessellation for characterizing and modelling nonregular dispersions of second-phase particles. *Metallography*, **16**:39–58, 1983.
- [60] J. Lemaître, A. Gervois, J. P. Troadec, N. Rivier, M. Ammi, L. Oger, and D. Bideau. Arrangement of cells in Voronoi tessellations of monosize packings of discs. *Philosophical Magazine Part B*, **67**:347–363, 1993.
- [61] B. N. Boots and D. J. Murdoch. The spatial arrangement of random Voronoi polygons. *Computers & Geosciences*, **9**:351–365, 1983.
- [62] W. H. Zachariasen. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, **54**:3841–3851, 1932.
- [63] D. Weaire, J. D. Barry, and S. Hutzler. Foam as a complex system. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21**:474227, 2009.
- [64] D. Weaire. Some remarks on the arrangement of grains in a polycrystal. *Metallography*, **7**:157–160, 1974.
- [65] C. J. Lambert and D. L. Weaire. Theory of the arrangement of cells in a network. *Metallography*, **14**:307–318, 1981.
- [66] B. N. Boots. The arrangement of cells in “random” networks. *Metallography*, **15**:53–62, 1982.
- [67] G. L. Caer and R. Delannay. Correlations in topological models of 2D random cellular structures. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, **26**:3931–3954, 1993.

- [68] J. G. Berryman. Random close packing of hard spheres and disks. *Physical Review A*, **27**:1053–1061, 1983.