

Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Física

**EFEITOS DA AGITAÇÃO TÉRMICA NA FORMAÇÃO DE
AGREGADOS MICELARES**

MAURICIO GIRARDI

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal de Santa Catarina
para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Figueiredo

Florianópolis
2001

EFEITOS DA AGITAÇÃO TÉRMICA NA FORMAÇÃO DE AGREGADOS MICELARES

Mauricio Girardi

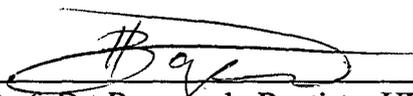
Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título
de

MESTRE EM FÍSICA

especialidade Física Teórica e aprovada em sua forma final
pelo Programa de Pós-Graduação.

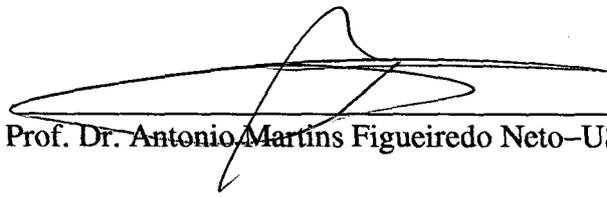


Prof. Dr. Wagner Figueiredo-UFSC
(Orientador)



Prof. Dr. Raymundo Baptista-UFSC
(Coordenador)

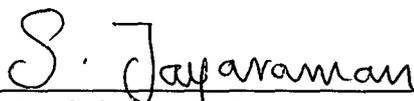
Banca examinadora



Prof. Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto-USP



Prof. Dr. Luis Guilherme Carvalho Rego-UFSC



Prof. Dr. Subramania Jayaraman-UFSC

À minha família...
Por todo amor, apoio e dedicação,
que permitiram a realização de todos
os meus maiores sonhos.

Agradecimentos

- Ao professor Wagner Figueiredo por todo apoio e paciência.
- Aos professores do Departamento de Física pela atenção despendida.
- Aos meus amigos do curso de Física.
- À FINEP, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

Sumário

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 11 |
| 1.1 | Moléculas anfífilas | 11 |
| 1.2 | Micelas | 13 |
| 1.3 | Monocamadas, Bicamadas e Vesículas | 19 |
| 1.4 | Síntese do trabalho | 20 |
| 2 | MÉTODOS DE SIMULAÇÃO | 21 |
| 2.1 | Método de Monte Carlo | 24 |
| 2.2 | Algoritmo de Metropolis | 28 |
| 2.3 | Modelo de rede para moléculas anfífilas | 29 |
| 3 | RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES | 33 |
| 3.1 | Caso bidimensional | 34 |
| 3.2 | Caso tridimensional | 42 |
| 3.3 | Correlações | 51 |
| 4 | SOLUÇÃO EXATA PARA UM MODELO DE AGREGAÇÃO UNIDIMENSIONAL | 54 |
| 5 | CONCLUSÕES | 66 |
| 6 | APÊNDICE | 67 |
| | REFERÊNCIAS | 70 |

Lista de Figuras

| | | |
|----|---|----|
| 1 | Molécula anfífilica de acordo com a sua classificação. | 11 |
| 2 | Anfífilicas na superfície da solução (A), micela esférica (B) e microemulsão (C). Os círculos vermelhos representam as moléculas de óleo. | 12 |
| 3 | Gráfico típico de CMC. | 13 |
| 4 | Gráficos da distribuição de tamanhos de agregados. Na figura (a), o pico representa um tamanho de agregado preferencial, característico de sistemas micelares. Na figura (b) temos um sistema não micelizado (altas temperaturas e/ou baixas concentrações de anfífilicas). | 17 |
| 5 | Moléculas anfífilicas e representação da área de atuação das cabeças. O tamanho e formato das anfífilicas juntamente com a área de atuação influem diretamente nos tipos de micelas formadas (cilíndricas, esféricas, etc). | 18 |
| 6 | A figura mostra em (A), uma monocamada, em (B), uma bicamada e em (C) uma vesícula. | 19 |
| 7 | Evolução da energia total com o tempo para vários δt , e trajetórias das partículas. | 23 |
| 8 | Quadrado de área 1 ua. A região hachureada representa a área a ser estimada. | 25 |
| 9 | Gráfico da magnetização em função da temperatura para uma rede com dimensão linear $L = 256$ em duas dimensões. Os círculos representam os resultados das simulações enquanto a curva cheia indica o resultado exato. Temperatura em unidades de $\frac{J}{k_B}$ | 28 |
| 10 | Redes de dimensão linear L em 2 e 3 dimensões, com suas respectivas condições de contorno. | 30 |
| 11 | Representação estilizada das anfífilicas, e anfífilicas na rede ressaltando as condições de contorno. | 31 |
| 12 | Movimentação do tipo "reptation" de uma anfífilica. Os "x" marcam as células sorteadas. Note que ambas as extremidades podem ser sorteadas. (A->B->C). | 32 |
| 13 | Quadros representando os movimentos do tipo "buckling" (dois primeiros) e "kink" (dois últimos). | 32 |
| 14 | Evolução da energia em MCs. Note que a energia tende a oscilar em torno de um valor médio. Simulação para moléculas de tamanho $N = 3$, temperatura $T = 1, 5$; concentração $X_t = 6, 5\%$, rede $L = 90$, em 2D. | 35 |

| | | |
|----|--|----|
| 15 | Gráfico da energia em função do número de MCs para dois sistemas com diferentes disposições iniciais. Simulação para moléculas de tamanho $N = 3$, $T = 1,5$; $L = 100$, $X_t = 2\%$, em 2D. Configuração aleatória denotada por CA e configuração altamente ordenada (lamela), CL. | 36 |
| 16 | Gráfico do calor específico em função da temperatura. O valor máximo ocorre na temperatura de formação de micelas. Simulações para rede $L = 100$, $X_t = 4,5\%$ e em 2D. | 37 |
| 17 | Curva típica de CMC. Simulações para moléculas de tamanho $N = 3$, rede $L = 100$, $T = 1,5$ e em 2D. | 37 |
| 18 | Curva de CMC na temperatura $T = 2,0$; rede $L = 100$ e em 2D. | 38 |
| 19 | Curva de CMC para vários tamanhos de rede. Simulações para $N = 3$, $T = 1,5$ e em 2D. | 39 |
| 20 | Representação das moléculas anfífilas na rede. Em vermelho temos as cabeças hidrofílicas e em verde as caudas. A região em branco está preenchida por solvente. Simulação para $N = 3$, $L = 100$, $X_t = 3,5\%$, em 2D. | 39 |
| 21 | Histograma na região não-micelar. Percebemos a não existência de um máximo e mínimo locais. Simulação para $N = 3$, $L = 100$, $T = 1,5$; $X_t = 1\%$, em 2D. | 40 |
| 22 | Histograma na região micelar. O máximo e mínimo locais caracterizam a formação de micelas. Simulações para $N = 3$, $L = 100$, $T = 1,5$; $X_t = 3,5\%$, em 2D. | 41 |
| 23 | Evolução dos histogramas com a temperatura. Verifica-se o desaparecimento dos agregados micelares para temperaturas superiores a 1,7. Simulações para $N = 3$ e $X_t = 3,5\%$, em 2D. | 41 |
| 24 | Evolução dos histogramas com a concentração total para a temperatura $T = 1,5$. Observamos o desaparecimento dos agregados micelares para concentrações abaixo da CMC ($CMC \simeq 1,5\%$). | 42 |
| 25 | Energia total em função de MCs para um sistema em 3D. Percebemos que o tempo de termalização é aumentado em aproximadamente quatro vezes se comparado com o caso bidimensional. A curva (a) representa um sistema cuja condição inicial é aleatória, e a curva (b), um sistema com condição inicial altamente ordenada. Simulações para $T = 1,50$; $L = 40$ e $X_t = 1,25$ | 43 |
| 26 | Curva de CMC para dois diferentes tamanhos de rede. A linha tracejada representa uma rede de tamanho $L = 40$ enquanto que a linha cheia representa $L = 20$. Simulações para temperatura $T = 1,5$; em 3D. | 44 |

| | | |
|----|--|----|
| 27 | Histograma para moléculas de tamanho $N = 4$ em rede $L = 40$ com temperatura $T = 1,3$. Nesta concentração (5%), o pico na distribuição confirma a existência de agregados micelares. | 44 |
| 28 | Evolução dos histogramas em função da temperatura para um sistema tridimensional de anfílicas. Percebemos o desaparecimento dos agregados micelares em temperaturas maiores que 1,54. Simulações para uma rede $L = 40$, $N = 4$ e concentração $X_t = 5\%$ | 45 |
| 29 | Micelas com formatos esférico e cilíndrico, vistas através de seus respectivos cortes bidimensionais. Em ambos os tipos percebemos a ausência de cabeças ou solventes em seus interiores. | 46 |
| 30 | Determinação da diferença de altura Δ entre o máximo e o mínimo locais. No gráfico vemos a evolução dos histogramas com a temperatura. | 46 |
| 31 | Gráfico do parâmetro Δ em função de T para uma concentração $X_t = 1,25\%$. A linha vermelha representa um ajuste com lei de potências. Para $T_M = 1,53$ temos a seguinte lei: $\Delta \propto T - T_M ^\gamma$ onde $\gamma = 2,1 \pm 0,4$ | 47 |
| 32 | Concentração de anfílicas isoladas X_1 em função da concentração total X_t para várias temperaturas. | 48 |
| 33 | Histogramas para as várias configurações de energia. Podemos notar que, excluindo-se a interação HT, o sistema fica descaracterizado. Simulações para $X_t = 5\%$, rede $L = 40$, em 3D. | 49 |
| 34 | Gráfico da função de correlação temporal da energia em MCs para o modelo em 2D. A curva vermelha representa o ajuste feito pela equação 37. Note que o tempo de decaimento τ_2 é de aproximadamente 60 MCs. Simulação para moléculas de tamanho $N = 3$, $T = 1,5$; $L = 100$, $X_t = 2\%$, | 53 |
| 35 | Gráfico da função de correlação temporal em MCs para o modelo em 3D. A curva vermelha representa o ajuste feito pela equação 37. Note que o tempo de decaimento τ_2 é de aproximadamente 170 MCs. Simulação para moléculas de tamanho $N = 4$, $T = 1,4$; $L = 30$ e $X_t = 9\%$ | 53 |
| 36 | Concentração de anfílicas ρ versus potencial químico reduzido $\beta\mu$ para $\beta J = 2,5$ | 59 |
| 37 | Concentração de anfílicas isoladas $\rho(1)$ em função da concentração total ρ para $\beta J = 2,5$. A linha tracejada representa o comportamento de um gás ideal. | 60 |
| 38 | Concentração de moléculas agregadas $n\rho(n)$ em função do tamanho dos agregados n para $\rho = 5\%$ e $\beta J = 2,5$. A linha serve como guia para os olhos. | 61 |

| | | |
|----|--|----|
| 39 | Concentração de moléculas agregadas $n\rho(n)$ em função do tamanho de agregados n para $\beta J = 2,5$ e $\rho = 50\%$. A linha cheia representa o resultado exato, enquanto os círculos representam os resultados da simulação para $q = 0,5$. . . | 63 |
| 40 | Concentração de moléculas agregadas $n\rho(n)$ em função da concentração total ρ de anfílicas para vários tamanhos de agregados. Utilizamos $\beta J = 2,5$. . . | 63 |
| 41 | Gráfico da concentração $n\rho(n)$ em função do tamanho n para $\beta J = 2,5$ e $\rho = 50\%$. Os círculos representam simulações para $q = 1$, enquanto as cruzes representam simulações para $q = 0$. A linha cheia indica a solução exata. . . | 64 |
| 42 | Gráfico da concentração de anfílicas isoladas $\rho(1)$ em função da densidade total ρ para $\beta J = 2,5$. A linha cheia representa o resultado exato, e as cruzes indicam os resultados para uma simulação onde $q = 1/2$ | 64 |

RESUMO

Neste trabalho estudamos modelos teóricos e computacionais de sistemas micelares, a fim de explorar sua fenomenologia. Inicialmente descrevemos as moléculas anfifílicas, classificando-as de acordo com sua função química e ressaltando suas propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas. Em seguida, damos os primeiros passos no entendimento da formação de agregados com a utilização da termodinâmica, observando seus tamanhos e formas. Introduzimos então os métodos de simulações em computadores destacando os de dinâmica molecular e de Monte Carlo, mostrando suas principais características e importância. Ao mesmo tempo, exibimos exemplos simples de aplicação de cada método, justificando a utilização do método de Monte Carlo para obtenção de nossos dados. São mostrados também os detalhes das simulações desde a modelagem até a implementação, ressaltando os problemas relacionados ao tempo de relaxação, efeitos de tamanho finito e correlações. Sendo um modelo computacional bastante aceito na literatura, realizamos ensaios de Monte Carlo em sistemas micelares em duas e três dimensões, dos quais obtemos informações sobre a concentração micelar crítica (CMC), polidispersividade e calor específico das soluções de moléculas anfifílicas. Estudamos a importância das várias energias de interação entre os componentes da solução e o comportamento das curvas de distribuição de tamanhos de agregados frente a mudança de comportamento não-micelar para o micelar em função da temperatura. Com o objetivo de resgatar algumas propriedades importantes dos sistemas anfifílicos, estudamos um modelo unidimensional de agregação baseado no modelo de Ising de spin 1. Este é resolvido exatamente a partir do método da matriz de transferência obtendo-se informações das curvas de distribuição de agregados e de uma possível CMC. Verificamos que este modelo unidimensional não é suficiente para representar um sistema anfifílico, dado que as curvas de distribuição de agregados não possuem um máximo e mínimo locais característicos dos sistemas micelares. Para este mesmo modelo unidimensional procuramos também pelas dinâmicas de spins que são necessárias à sua simulação. Observamos que as dinâmicas de Glauber e Kawasaki juntas levam a resultados numéricos em excelente concordância com os resultados exatos, o que nos permitirá realizar simulações em sistemas em maiores dimensões.

ABSTRACT

In this work we studied theoretical and computational models of micellar systems in order to explore their behavior. Initially, we describe the amphiphilic molecules, classifying them according their chemical function, and showing their hydrophilic and hydrophobic properties. Next, we give the first step on understanding the formation of aggregates using thermodynamics and observing their sizes and shapes. So, we introduce the computer simulation methods, emphasizing the molecular dynamics and Monte Carlo methods, exhibiting their main characteristics and importance. At the same time, we show some simple examples of the application of each method, justifying the use of the Monte Carlo method to obtain our data. It is shown the details of the simulations from the modelling to implementation, stressing the problems related to the relaxation time, finite size effects and correlations. Being a well established computational method in the literature, we performed Monte Carlo simulations for micellar systems in two and three dimensions. We obtained information about the critical micellar concentration (CMC), polydispersivity and specific heat of the amphiphilic solutions. We studied the importance of the various energy interactions among the solution components, and the behavior of the aggregate size distribution curves as a function of temperature for the non-micellar to micellar transition. Trying to recover some important properties of the amphiphilic systems, we also studied an one-dimensional aggregation model based on the spin 1 Ising model. We solved this problem with the transfer matrix method and we obtained information about the aggregate size distribution curve, and from the expected CMC. We noted that this one-dimensional model is not particularly suitable to represent an amphiphilic system, because the aggregate distribution curve does not exhibit the local maximum and minimum characteristic of micellar systems. For the same one-dimensional model, we looked for the spin dynamics which are necessary for its simulation. We found that the simultaneous application of the Glauber and Kawasaki dynamics give excellent numerical results in agreement with the exact solution. This result will allow us to simulate this model in higher dimensions.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Moléculas anfífilas

Tendo em vista a grande aplicabilidade na indústria e nas pesquisas biológicas, o estudo das chamadas moléculas anfífilas tem sido acelerado fortemente. Detergentes sintéticos, catalisadores orgânicos, espumas, modelos de membranas, vesículas biológicas, e reguladores de tensão superficial são apenas algumas de suas muitas utilidades[1].

Reações tais como a hidrólise básica de um ácido graxo, formam moléculas orgânicas com propriedades bastante peculiares chamadas de anfífilas[2] ou surfactantes. Assim como as proteínas e lipídios, estes sais têm como principal característica a presença de uma ou mesmo duas cadeias carbônicas, flexíveis e muitas vezes longas, estando a elas ligadas íons numa das extremidades (figura 1). Podemos classificá-las em quatro grupos[3] quanto à carga de seu íon: Anfífilas aniônicas (íon de carga negativa), anfífilas catiônicas (íon de carga positiva), zwitteriônica (dois íons de cargas opostas) e não-iônicas (não há íons). Este último grupo será lembrado mais adiante quando discutirmos a importância das interações entre as diferentes partes das moléculas anfífilas e a água. As zwitteriônicas não serão tratadas neste trabalho.

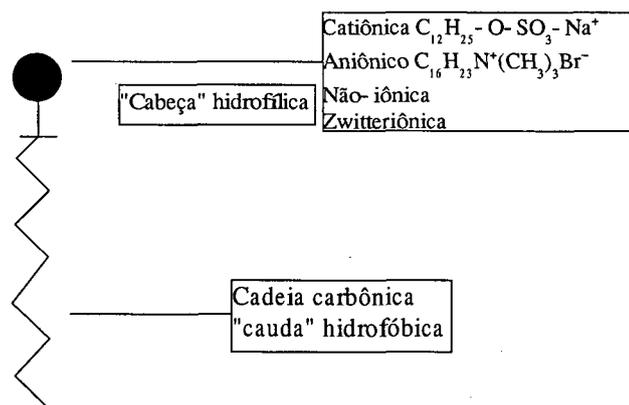


Figura 1: Molécula anfífila de acordo com a sua classificação.

Devido a esta morfologia, será de grande interesse estudarmos seu comportamento em solução aquosa. O íon presente na extremidade possui uma afinidade bastante intensa com a água que é dipolar, enquanto que a cadeia carbônica,

pelo efeito hidrofóbico[2], tende a ficar distante da água. Podemos entender facilmente este efeito levando em consideração a estrutura da água com suas pontes de hidrogênio. A molécula anfifílica em solução rompe tais pontes aumentando a energia livre do sistema. Como as ligações que se formam entre a água e a cadeia tem energia livre muito maior que as pontes de hidrogênio, vemos que a água tende a expulsar as cadeias. Ressaltamos que não existe na verdade uma força de repulsão entre a água e a cadeia carbônica, mas sim uma questão de minimização da energia livre. Da mesma maneira podemos entender como se comportam os surfactantes à medida que aumentamos sua concentração na solução aquosa (figura 2(A)). Inicialmente, quando a concentração é muito baixa, as moléculas tendem a ficar na superfície mantendo a cadeia carbônica, ou cauda, fora do contato com a água. Aumentando-se a concentração, a tensão superficial cai drasticamente (promovida pela quebra de pontes de hidrogênio), até que toda a superfície esteja ocupada pelas anfifílicas. A partir deste momento, estas começam a penetrar na solução. Aumentando-se ainda mais a concentração até chegarmos a um valor crítico, percebemos, no interior da solução, o aparecimento de agrupamentos de anfifílicas (figura 2(B)). Este agregados, chamados de micelas serão o ponto central de estudo em nosso trabalho.

Podemos também imaginar um caso em que existem na solução, além da água e do surfactante, mais uma substância: óleo (figura 2(C)). Para esta mistura, chamada de microemulsão, observamos que o surfactante age como detergente. Ao entrarem na solução, as caudas hidrofóbicas dos surfactantes penetram nas gotículas de óleo, enquanto que as cabeças hidrofílicas ficam em contato com a água. Quando vários destes surfactantes envolvem a gota de óleo, temos uma camada hidrofílica ao seu redor, o que facilita a sua dissolução em solução aquosa.

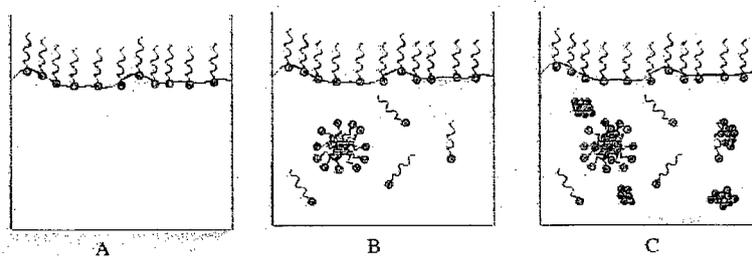


Figura 2: Anfifílicas na superfície da solução (A), micela esférica (B) e microemulsão (C). Os círculos vermelhos representam as moléculas de óleo.

1.2 Micelas

Os primeiros estudos de agregados de anfífilas foram realizados por G. S. Hartley [4] na década de 30, sendo ele o pioneiro nesta área. Com o entendimento do conceito de concentração micelar crítica (CMC), rapidamente avançaram-se as pesquisas abrindo-se frentes tanto na física experimental (difração de raios X, espectroscopia, etc.) como na física teórica. Estima-se que até 1966 havia em torno de 4600 valores de CMC para 720 compostos, tamanho o interesse nesta área[1].

Chamados de micelas[5, 6, 7], esses agregados diferenciam-se dos simples aglomerados de moléculas por estarem em equilíbrio químico com as partículas que os compõem. Definimos a concentração micelar crítica[8, 9] como sendo a concentração a partir da qual temos a constância do número de partículas livres na solução (trataremos aqui de soluções *aqüosas* de anfífilas), ou seja, a concentração a partir da qual todas as partículas que são colocadas na solução formam agregados (figura 3). Graficamente, ela é obtida pela intersecção das retas tangentes à curva de concentração de anfífilas livres no ponto onde esta muda de inclinação. Isto implica num fator importante na caracterização de um sistema micelar.

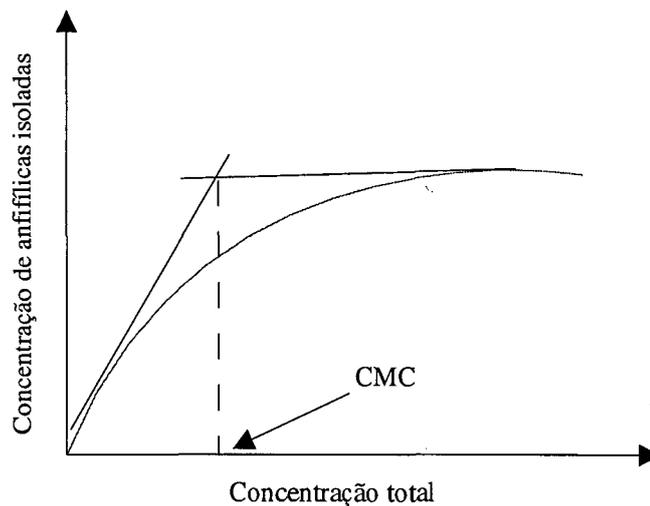


Figura 3: Gráfico típico de CMC.

Esta curva é obtida com facilidade experimentalmente mostrando a existên-

cia de uma concentração máxima de anfílicas livres. Obteremos, a partir de uma aproximação termodinâmica, um resultado semelhante como o mostrado por Israelachvili[10]. Primeiramente, devemos supor que em baixas concentrações as interações existentes entre os agregados (micelas) são irrelevantes. Podemos então aplicar o modelo de gás ideal[11] usando a equação fundamental na forma entrópica:

$$S = NS_0 + NR \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-(c+1)} \right], \quad (1)$$

onde R é a constante dos gases ideais, N é o número de moles, U é a energia interna e V o volume do sistema. Derivando a equação (1) em relação a N temos o potencial químico μ :

$$\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_0}{T_0} = -R \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)^c - R \ln \left(\frac{VN_0}{V_0N} \right). \quad (2)$$

Tomando a temperatura constante:

$$\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_0}{T} = -R \ln \left(\frac{VN_0}{V_0N} \right). \quad (3)$$

A concentração molar X é dada por $X = N/V$, assim:

$$\mu = \mu_0 - RT \ln \left(\frac{X_0}{X} \right). \quad (4)$$

Definimos desta forma a micela de tamanho m (formada por m anfílicas) como um componente deste gás ideal, representado pelo sub-índice m . X_m é a concentração de moléculas em agregados de tamanho m . Convenientemente, representamos em termos da fração molar de anfílicas incorporadas em micelas de tamanho m com uma contribuição por mol sendo:

$$\mu = \mu_{0m} + \frac{RT}{m} \ln \left(\frac{X_m}{mX_{0m}} \right). \quad (5)$$

Chamando-se $\mu_{wm} = \mu_{0m} - \frac{RT}{m} \ln(X_{0m})$ temos:

$$\mu = \mu_{wm} + \frac{RT}{m} \ln \left(\frac{X_m}{m} \right). \quad (6)$$

Para que ocorra o equilíbrio termodinâmico, o potencial químico das anfílicas em diferentes agregados deve ser o mesmo, logo:

$$\begin{aligned}\mu &= \mu_{w1} + RT \ln(X_1) = \mu_{w2} + \frac{RT}{2} \ln\left(\frac{X_2}{2}\right) = \\ &\mu_{w3} + \frac{RT}{3} \ln\left(\frac{X_3}{3}\right) = \mu_{w4} + \frac{RT}{4} \ln\left(\frac{X_4}{4}\right) \dots\end{aligned}\quad (7)$$

Colocando-se em função de X_m ,

$$X_m = m \left\{ X_1 \exp \left[\frac{(\mu_{w1} - \mu_{wm})}{RT} \right] \right\}^m. \quad (8)$$

Vamos agora considerar um agregado em três dimensões formado por estas moléculas anfifílicas. Se o número de contatos no interior da micela for proporcional a m , temos que na superfície o número de contatos entre as anfifílicas será proporcional a $m^{\frac{2}{3}}$. Desta forma, o número total de contatos é proporcional a diferença $(m - m^{\frac{2}{3}})$. Assim, se a energia livre por ligação vale $RT\alpha$, temos:

$$m\mu_{wm} = - (m - m^{\frac{2}{3}}) RT\alpha,$$

$$\mu_{wm} = - (1 - m^{-\frac{1}{3}}) RT\alpha,$$

$$\mu_{w\infty} = -RT\alpha,$$

$$\mu_{wm} = \mu_{w\infty} + \frac{RT\alpha}{m^{\frac{1}{3}}}. \quad (9)$$

Combinando as equações (8) e (9) pode-se mostrar que:

$$X_m = m \left\{ X_1 \exp \left[\alpha (1 - m^{-\frac{1}{3}}) \right] \right\}^m \approx m [X_1 e^\alpha]^m. \quad (10)$$

Sabendo-se que $\frac{X_m}{m}$ não pode ser maior que 1, no momento em que X_1 se aproxima de $\exp \left[-\frac{(\mu_{w1} - \mu_{wm})}{RT} \right]$, este deve se manter constante, indicando a ida de moléculas para agregados com $m > 1$. Este valor máximo de X_1 é a chamada concentração micelar crítica (CMC):

$$CMC = \exp \left[-\frac{(\mu_{w1} - \mu_{wm})}{RT} \right] = e^{-\alpha}. \quad (11)$$

Veremos que os resultados obtidos pelas simulações numéricas coincidem com este comportamento, inclusive quando levamos em conta as variações de temperatura. A CMC será um de nossos guias na busca de concentrações para as quais afirmaremos que existem micelas. Prosseguindo com os cálculos, chegaremos a um outro indicativo importante da presença de micelas em uma solução aquosa de anfífilas: a formação de um pico na distribuição de tamanhos destes agregados (a distribuição de agregados é também conhecida como polidispersividade[12]). Calculamos a concentração total de anfífilas como sendo:

$$C = \sum_{m=1}^{\infty} X_m, \quad (12)$$

e substituindo X_m dado pela equação (10),

$$C = \sum_{m=1}^{\infty} m [X_1 e^{\alpha}]^m, \quad (13)$$

e com a identidade $\sum_{m=1}^{\infty} m x^m = \frac{x}{(1-x)^2}$ temos,

$$X_1 = \frac{(1 + Ce^{\alpha}) - \sqrt{1 + 4Ce^{\alpha}}}{2Ce^{2\alpha}}. \quad (14)$$

Introduzindo esse último resultado para X_1 na equação (10) obtemos:

$$X_m = m \left[1 - \frac{1}{\sqrt{Ce^{\alpha}}} \right]^m e^{-\alpha} \cong m e^{-\frac{m}{\sqrt{Ce^{\alpha}}}}. \quad (15)$$

Maximizando a última equação ($\frac{\partial X_m}{\partial m} = 0$), podemos chegar no tamanho de agregado cuja concentração seja a máxima:

$$m_{MAX} = \sqrt{Ce^{\alpha}}. \quad (16)$$

Concluimos então que existe uma preferência para a formação de agregados de um determinado tamanho. Isto está intimamente ligado tanto à geometria das micelas quanto das próprias anfífilas. Veremos mais adiante que existe uma competição entre a repulsão dos grupos iônicos e o efeito hidrofóbico. Esta repulsão servirá como limitante, levando a curva de distribuição de tamanhos de

agregados a ter um máximo.

A partir das equações (15) e (16) podemos inferir a aparência da curva de distribuição. Como a concentração de anfífilas não micelizadas deve se manter constante após atingirmos a CMC, e sabendo que existe um máximo em um determinado tamanho de agregado, podemos sugerir os gráficos das figuras 4 (a) e (b):

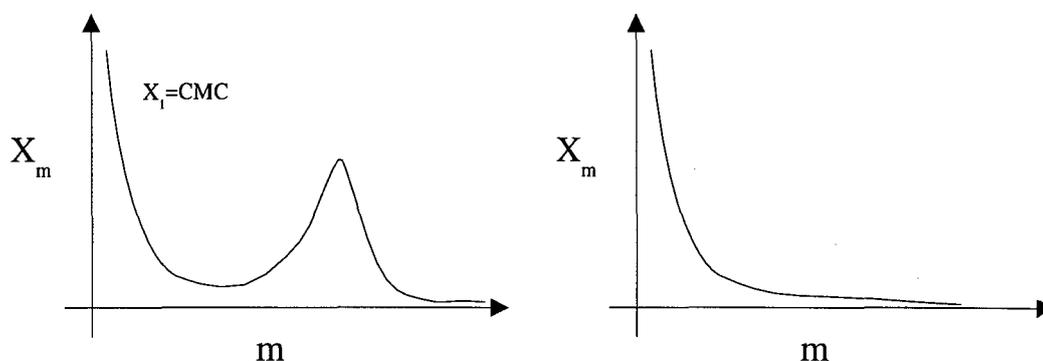


Figura 4: Gráficos da distribuição de tamanhos de agregados. Na figura (a), o pico representa um tamanho de agregado preferencial, característico de sistemas micelares. Na figura (b) temos um sistema não micelizado (altas temperaturas e/ou baixas concentrações de anfífilas).

Devemos lembrar que esta distribuição é válida após termos atingido a CMC. Para concentrações muito baixas, vemos que m_{MAX} fica próximo da unidade como previsto pela equação (16). O comportamento da curva pode então ser aproximado a uma exponencial decrescente (figura 4(b)). Estes gráficos de distribuição de tamanhos de agregados são chamados também de histogramas. É interessante notar que o pico da distribuição não depende somente da concentração, mas também do parâmetro α . Este reflete a competição entre os efeitos hidrofóbico (relacionado com a cauda da molécula) e as interações entre os grupos de íons (repulsão entre as cabeças das moléculas).

Um ponto importante a ser discutido é a geometria micelar. Nos agregados, as cabeças iônicas ocupam a parte exterior devido a afinidade com a água. Assim, temos, além de uma forte ligação com a água, uma forte repulsão entre elas mesmas. Aliado ao efeito hidrofóbico, encontramos aqui o fator limitante do tamanho e forma das micelas. Para uma melhor visualização, podemos definir uma área de atuação a_0 dos íons e um comprimento efetivo l da cauda da anfífila.

A figura 5 exibe os detalhes.

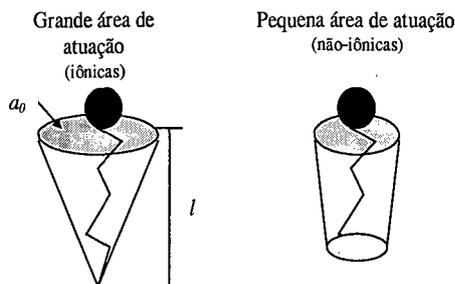


Figura 5: Moléculas anfífilas e representação da área de atuação das cabeças. O tamanho e formato das anfífilas juntamente com a área de atuação influem diretamente nos tipos de micelas formadas (cilíndricas, esféricas, etc).

Anfífilas iônicas possuem a_0 muito maior que as anfífilas não-iônicas. Tratando as anfífilas como pequenos tijolos, percebemos que o empacotamento esférico é em geral o mais estável para as iônicas. Já para as não-iônicas, há uma tendência para a formação de agregados cilíndricos devido a sua forma de cone truncado. A cauda tem também importante influência. Em anfífilas de cauda longa, vemos um enorme emaranhado, num comportamento quase como de um fluido de hidrocarbonetos, que aumenta consideravelmente a coesão entre as moléculas. Modificando-se o comprimento l , podemos passar de uma forma esférica para cilíndrica ou, vice versa, seguindo o esquema[10]:

Seja $b = \frac{v}{la_0}$ onde v é o volume do cone. Para $b < \frac{1}{3}$, assume-se preferencialmente a forma esférica, e para $\frac{1}{3} < b < \frac{1}{2}$ temos as formas cilíndricas como sendo as mais estáveis.

A determinação da forma das micelas em solução pode ser tratada não somente de forma experimental, mas também em simulações, em que os momentos de inércia principais[12, 13] dos agregados são calculados. Momentos iguais para cada eixo significa que a micela possui um formato esférico, enquanto uma assimetria em relação a um dos eixos pode identificá-la na forma de cilindros ou mesmo de discos.

1.3 Monocamadas, Bicamadas e Vesículas

O comportamento micelar descrito anteriormente é caracterizado quando o sistema se encontra em um regime de baixas concentrações de anfifílicas ($\sim 3-10\%$). Assim, enriquecendo uma solução aquosa com anfifílicas, passamos de um estado onde elas estão dispersas no interior da solução (e também em sua superfície alterando a tensão superficial), para um estado no qual elas se agregam formando as chamadas micelas. À medida que a concentração de anfifílicas cresce, perceberemos o aparecimento de estruturas cada vez mais complexas, e de comportamento termodinâmico bastante rico. Representações bidimensionais das estruturas mencionadas acima podem ser vistas na figura 6.

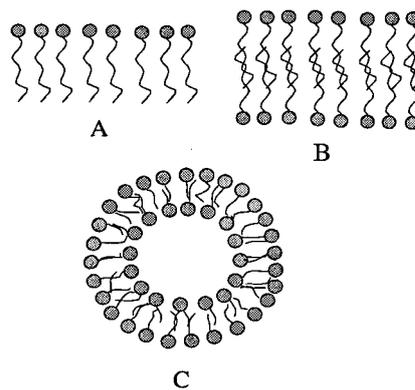


Figura 6: A figura mostra em (A), uma monocamada, em (B), uma bicamada e em (C) uma vesícula.

As monocamadas aparecem, em geral, nas interfaces entre água e óleo em uma solução ternária (água + óleo + anfifílica). As cabeças hidrofílicas ficam em contato com a água, enquanto que as caudas hidrofóbicas margeiam a região que contém óleo. O aparecimento de bicamadas ocorre quando as cadeias hidrofóbicas são compactas e as cabeças hidrofílicas são pouco polares (o que implica em uma pequena área de atuação a_0). Com esta geometria, o empacotamento em forma de bicamada é energeticamente mais favorável que aquele em forma de micela. Em concentrações não muito grandes, as bicamadas podem eventualmente se fechar na forma de vesículas. Novamente, as áreas de atuação a_0 das anfifílicas entram como fatores relevantes.

Em relação ao comportamento termodinâmico destas estruturas, verificamos

a existência de transições de fases tanto nas monocamadas quanto nas bicamadas. As monocamadas apresentam transições entre fases diluídas, em que as anfífilas da região interfacial estão relativamente separadas, e fases condensadas (fase "líquida expandida" e "líquida condensada"), nas quais as caudas se apresentam mais próximas e com grau de alinhamento maior ou menor. As bicamadas apresentam transições em que a sua espessura, a mobilidade das anfífilas e o ordenamento conformacional das caudas das anfífilas mudam descontinuamente em função da temperatura.

O estudo de monocamadas e bicamadas é de grande importância na área biológica, já que está intimamente relacionado com a análise do funcionamento de membranas celulares. Todavia, não nos aprofundaremos neste tópico. Nossas simulações são realizadas em baixas concentrações, não chegando aos regimes de formação das estruturas mencionadas acima.

1.4 Síntese do trabalho

Neste trabalho estudaremos os efeitos da temperatura na formação de agregados micelares para sistemas em duas e três dimensões. Verificaremos que o aparecimento de micelas está ligado à existência de um platô na curva de CMC e de um mínimo e um máximo na curva de distribuição de agregados. Desta forma, definimos o parâmetro Δ que dá a diferença de altura entre estes mínimos e máximos e encontramos sua dependência com a temperatura. Chamaremos de T_M (temperatura de micelização) a temperatura na qual Δ vai a zero, indicando o desaparecimento de agregados tipicamente micelares. O expoente γ que dá a dependência de Δ com a temperatura é próximo de 2 para o caso tridimensional e aproximadamente 1 para o caso bidimensional, indicando uma relação com a dimensionalidade do sistema. Assim, elaboramos um modelo unidimensional do tipo Ising, spin-1, de forma a resgatarmos as principais características dos sistemas micelares e obtermos um valor para o expoente γ .

No capítulo 2 introduziremos os métodos de simulação empregados neste trabalho juntamente com a descrição do modelo de rede para anfífilas em duas e três dimensões; no capítulo 3 mostraremos os resultados e apresentaremos as discussões das simulações para os casos bidimensional e tridimensional; no capítulo 4 apresentaremos os resultados exatos e simulações para o modelo unidimensional, e finalmente, no capítulo 5, as conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

2 MÉTODOS DE SIMULAÇÃO

O advento dos computadores digitais na década de quarenta trouxe ferramentas muito poderosas para o estudo de sistemas físicos, aprimorando a modelagem teórica. Com o surgimento de máquinas capazes de realizar um grande número de cálculos em tempo reduzido, problemas, tais como os de muitos corpos vistos em mecânica, puderam ser analisados mais profundamente, de maneira simples e pouco dispendiosa, mostrando resultados que seriam dificilmente obtidos por outros métodos.

Problemas em geral que não possuem uma solução analítica são submetidos a aproximações numéricas que muitas vezes são viáveis graças ao uso de computadores, já que dependem da resolução de complicadas equações ou sistema de equações não integráveis exatamente.

Basicamente existem dois métodos de simulação:

1. **Dinâmica molecular**[14], chamada de determinística.
2. **Método de Monte Carlo**[15], chamado de estocástico.

Estes métodos são aplicados de acordo com o problema que será estudado, mas ambos dependem de uma prévia modelagem do sistema em questão, onde são definidos os potenciais de interação, vínculos, aproximações, etc.

Quando o objetivo é obter informações sobre a dinâmica de algum sistema físico como, por exemplo, um satélite orbitando a Terra, ou mesmo de um conjunto de partículas interagindo através de um potencial do tipo coulombiano, utiliza-se a dinâmica molecular. Em mecânica estatística deseja-se percorrer o espaço de fase com NVE (N é o número de partículas, V é o volume e E é a energia total do sistema) como constantes, ou seja, no ensemble microcanônico, já que existe conservação da energia. Resolvem-se então as equações de movimento (equações diferenciais) numericamente, retornando dados sobre a posição, momento e energia. Uma das maneiras de resolvê-las, chamada de *diferenças finitas*, retorna o valor da grandeza a ser calculada (posição, velocidade, aceleração, etc.) no instante $t + \delta t$, sabendo-se o valor desta grandeza no instante t . Estes deltas são suficientemente pequenos de forma a manter uma boa precisão nos resultados. Resolvendo-se as equações sucessivamente, percorre-se o intervalo total de tempo no qual se quer estudar o sistema.

Como exemplo, utilizaremos o algoritmo de Verlet[14], descrito abaixo, para estimar a trajetória de um conjunto de três partículas sujeitas a um potencial conservativo. O algoritmo de Verlet resolve diretamente a equação:

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \vec{a}(t), \quad (17)$$

onde $\vec{r}(t)$ é a posição da partícula no instante t , $\vec{a}(t)$ é a aceleração e δt é o intervalo de tempo no qual são feitas as iterações. Esta vem da soma das equações:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t), \quad (18)$$

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t), \quad (19)$$

que são desenvolvimentos em série de Taylor de $\vec{r}(t)$. A velocidade sai então de:

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)}{2\delta t}. \quad (20)$$

Escolhemos o seguinte potencial radial entre as partículas como exemplo:

$$V = \frac{5}{r^2} - \frac{2}{r}, \quad (21)$$

que é qualitativamente semelhante ao potencial de Lenard-Jones. Não podemos nos esquecer que as posições podem assumir quaisquer valores, ou seja, temos um espaço contínuo. Atribui-se, então, posições e velocidades iniciais para cada partícula e resolve-se as equações de movimento. As acelerações são obtidas a partir da derivação do potencial, e devem ser calculadas em cada passo.

Os gráficos das figuras 7(a), 7(b) e 7(c) exibem a evolução temporal da razão entre a energia no instante t e a energia inicial. Podemos notar que as flutuações na energia total diminuem de forma significativa à medida que δt diminui. A figura 7(d) mostra as trajetórias das três partículas. O intervalo de tempo é o mesmo para cada figura, logo, o número de iterações foi aumentado de acordo com os valores escolhidos de δt .

Percebemos que o número de equações a serem resolvidas deve ser no mínimo nove vezes o número de partículas (três para as acelerações, três para as posições e três para as velocidades); assim, para N partículas teremos $9N$ equações, que

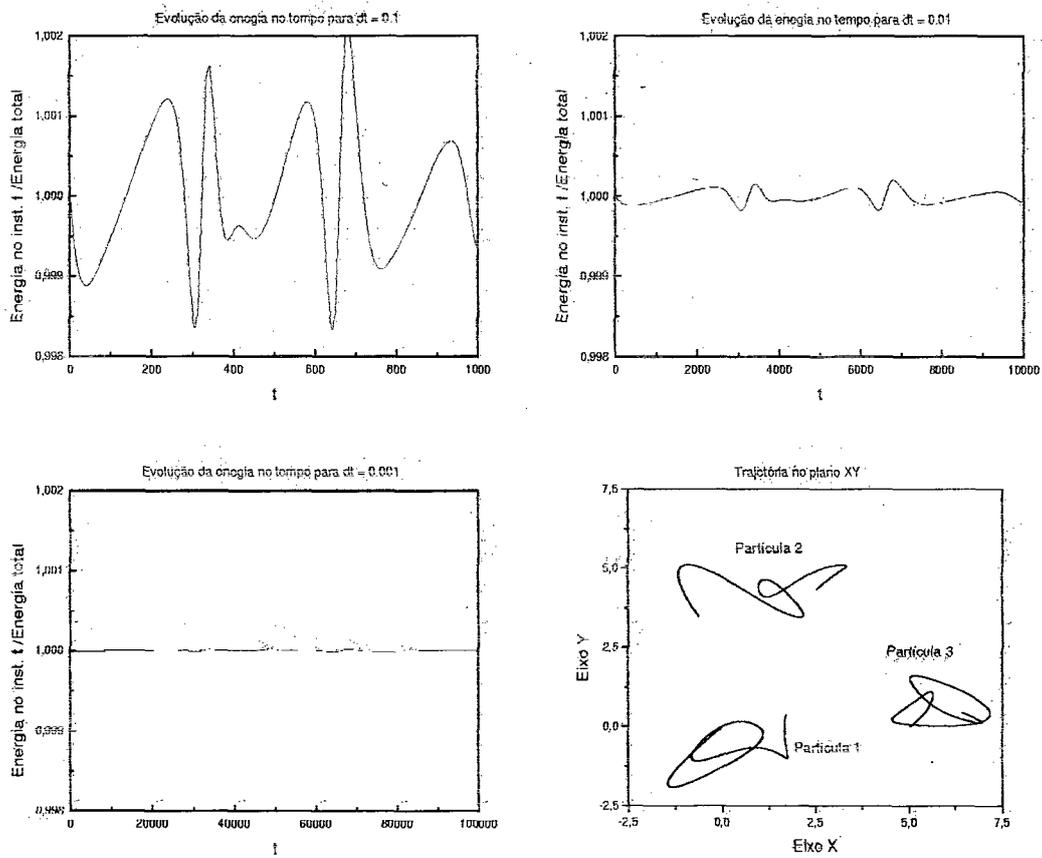


Figura 7: Evolução da energia total com o tempo para vários δt , e trajetórias das partículas.

devem ser resolvidas $\frac{t}{\delta t}$ vezes. Este é um processo muito lento e que pode propagar erros com facilidade, devido à precisão limitada das variáveis e do tamanho de δt .

Outro algoritmo, chamado de "preditor-corretor", também é bastante utilizado e segue os seguintes passos:

1. Prediz-se as posições, velocidades e acelerações no tempo $t+\delta t$, utilizando-se os valores iniciais.
2. Calculam-se as forças e as acelerações para as novas posições.
3. Corrigem-se os novos valores usando-se a nova aceleração.
4. Calculam-se quantidades de interesse: energias, momentos, etc.
5. Retorna-se ao passo (1) até que o tempo total de simulação seja alcançado.

Simulações de sistemas micelares utilizando dinâmica molecular requerem algoritmos complexos, sendo que, um tratamento quântico de sistemas com muita moléculas torna-se quase impossível. Costuma-se então utilizar a dinâmica clássica combinada com potenciais empíricos, que em geral, pouco se parecem com as interações reais. Assim, simplificações são realizadas de maneira a tornar o modelo tratável. Por exemplo, pode-se ignorar as moléculas de água da solução para se estudar a formação de micelas. Outras vezes, a inclusão da água é imprescindível, como no caso do estudo da estabilidade de micelas em solução. Veremos que o método de Monte Carlo é o mais desejável para o estudo destes sistemas.

2.1 Método de Monte Carlo

Como discutido acima, para sistemas onde o número de partículas torna-se grande demais, o método da dinâmica molecular torna-se pouco atraente. Uma alternativa é percorrer o espaço de fase escolhendo configurações do sistema que satisfaçam a uma lei de probabilidade (amostragem por importância). Desta forma, não mais nos preocupamos com a dinâmica do sistema, mas sim, em gerar aleatoriamente diferentes estados do mesmo (partículas, spins, etc.). Pode-se, desta forma, calcular uma média das grandezas de interesse (energia, calor específico, etc) nos estados de maior importância ou de maior probabilidade de ocorrer. Para termos

uma idéia do funcionamento do método, vamos mostrar um exemplo simples de sua aplicação no cálculo de integrais.

Suponhamos um quadrado de área igual a uma unidade de área e em cujo interior, existe uma figura cuja área desejamos conhecer (figura 8).

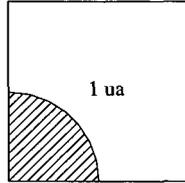


Figura 8: Quadrado de área 1 ua. A região hachureada representa a área a ser estimada.

Se começássemos a atirar aleatoriamente pequenos grãos de areia sobre esta figura, veríamos, após várias tentativas, que a razão entre o número de grãos que cairiam dentro da figura hachureada e fora desta, mas dentro do quadrado, seria proporcional à razão entre a área da figura hachureada e a do quadrado.

Assim, temos uma maneira de se estimar a área de uma figura, ou seja, de obter a integral

$$I = \int f(y)dy, \quad (22)$$

se parametrizarmos adequadamente a curva que envolve a figura hachureada. Este resultado tem implicações importantes na determinação de uma grandeza física. Já que em simulações o que obtemos na verdade é a média de uma grandeza A qualquer, o que temos na verdade é a seguinte equação:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t A(x(t))dt, \quad (23)$$

onde $x(t)$ representa um estado no instante t . Podemos ainda escrever essa equação na forma:

$$\langle A \rangle = \sum_x A(x)P(x), \quad (24)$$

que é a chamada hipótese ergódica, ou seja, a hipótese de que as médias no tempo e no conjunto de todos os estados acessíveis ao sistema são iguais. Esta suposição é válida para uma grande parte dos sistemas simuláveis, pois indica que, em um tempo finito, o sistema passará pelos seus estados mais prováveis. Modelos

como os de *spin glass* não satisfazem esta hipótese[15]. Nesta equação, $P(x)$ é a probabilidade de encontrar o sistema no estado x . Gerando aleatoriamente um número elevado de configurações (estados), podemos inferir o valor médio de A . A probabilidade depende do sistema em questão. Para o ensemble canônico (NVT constantes) como o que estudaremos para os sistemas micelares, a probabilidade segue a lei de Boltzmann.

Por simplicidade, o espaço no qual ocorrem as configurações é tornado discreto, tendo-se assim uma rede onde estarão dispostos os elementos a serem estudados, limitando-se o número possível de configurações.

Uma analogia com o exemplo da figura, mostra que a posição de cada grão seria um estado x tomado ao acaso, a curva descreveria o comportamento da grandeza A em relação a x , e a probabilidade seria uma constante.

Um ponto importante é o da obtenção das diferentes configurações. Para isto utiliza-se um algoritmo capaz de gerar números de maneira aleatória. Em nossos estudos fazemos uso do gerador RAN1[16], que devolve, a partir de uma dada semente (número inteiro, em geral grande, ímpar e negativo), uma seqüência de números pseudo-aleatórios. O melhor valor para esta semente pode ser obtido estimando-se o valor de várias grandezas conhecidas como por exemplo o número π .

Para entendermos melhor como aplicar o método de Monte Carlo, vamos introduzir rapidamente os procedimentos para a simulação de um modelo físico simples: o modelo de Ising. Falaremos também do algoritmo de Metropolis que é empregado em todas as simulações realizadas neste trabalho.

O modelo de Ising, primeiramente introduzido por Ising (1925), tem o objetivo de explicar os fenômenos do ferro e do anti-ferromagnetismo, cujo tratamento pela mecânica quântica é bastante difícil. Consiste em modelo de spins na rede que podem assumir apenas dois valores $s_i = \pm 1/2$ e que interagem por uma Hamiltoniana da forma:

$$H = -J \sum_{\{i,j\}} s_i s_j, \quad (25)$$

onde J é a constante de acoplamento entre os spins, s_i é o valor do spin na posição i , e o somatório é realizado sobre todos os primeiros vizinhos de s_i . Com $J > 0$ temos o comportamento ferromagnético, já que spins paralelos tendem a minimizar a energia do sistema. Para $J < 0$, o sistema assume um caráter anti-ferromagnético (existe uma tendência de os spins ficarem antiparalelos). Este

modelo foi resolvido exatamente, calculando-se a sua função de partição, para um sistema de spins $1/2$ em uma dimensão linear por Ising, e posteriormente em duas dimensões por Onsager em 1944. Para o modelo em três dimensões ainda não existe uma solução analítica; logo, várias tentativas para se obter informações acerca desse modelo em três dimensões foram elaboradas, e dentre elas, as simulações através do método de Monte Carlo. Um algoritmo para realizar simulações neste modelo pode ser apreciado a seguir:

1. Definimos uma rede ou matriz com tamanho e dimensão desejados.
2. Associamos a cada sítio da rede a variável de spin, podendo esta coleção de spins ser uma configuração aleatória dos valores $\pm 1/2$.
3. Calculamos a energia inicial total do sistema.
4. Escolhemos aleatoriamente um spin da rede e fazemos a sua inversão.
5. Verificamos a variação da energia (ΔH) do sistema; caso esta diminua, a mudança é aceita com probabilidade igual a 1; caso contrário, o peso probabilístico é dado pela expressão: $\exp[-\beta\Delta H]$, ou seja, quanto maior a variação de energia menor a probabilidade de se aceitar o movimento. (Para verificarmos o aceite, sorteamos um número aleatório, e comparamos com o valor da exponencial. Sendo este número aleatório menor que $\exp[-\beta\Delta H]$, aceita-se a mudança de estado). Na expressão acima, $\beta = \frac{1}{k_B T}$, onde T é a temperatura absoluta e k_B é a constante de Boltzmann.
6. Realizam-se os passos 3, 4 e 5 até que seja dada a chance de todos os spins serem escolhidos, ou seja, realizam-se N sorteios, onde N é o número total de spins. Esta seqüência é definida como sendo um passo de Monte Carlo (MCs).
7. Tendo o sistema entrado em equilíbrio termodinâmico (a energia total do sistema começa a flutuar em torno de um valor médio), começamos a inferir os valores das grandezas de interesse, como a magnetização, a suscetibilidade, o calor específico, etc. (A magnetização é dada, por exemplo, pelo módulo da soma de todos os spins dividido por N).
8. A cada MCs faz-se as medidas das propriedades do sistema, e no final de um número N_t de passos, calcula-se o valor médio destas grandezas.

Podemos ver um gráfico da magnetização em função da temperatura do modelo de Ising em duas dimensões juntamente com o resultado exato na figura 9.

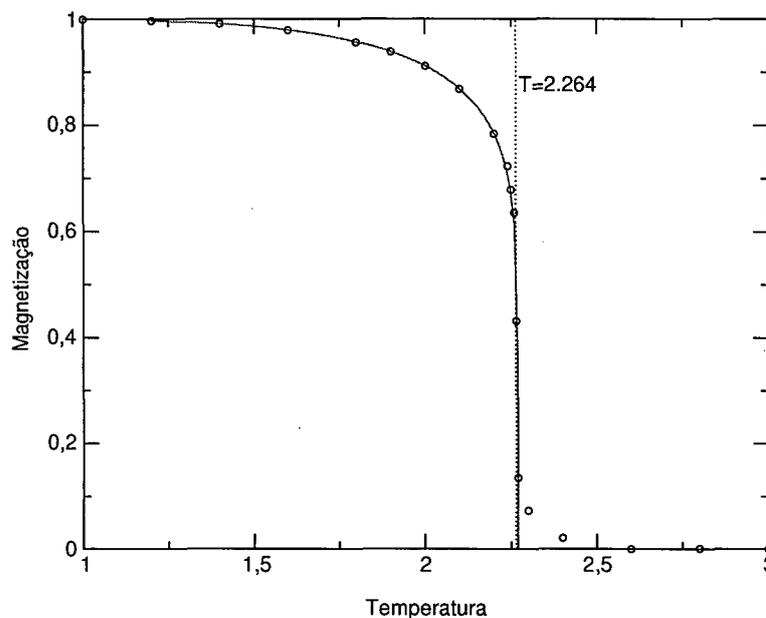


Figura 9: Gráfico da magnetização em função da temperatura para uma rede com dimensão linear $L = 256$ em duas dimensões. Os círculos representam os resultados das simulações enquanto a curva cheia indica o resultado exato. Temperatura em unidades de $\frac{J}{k_B}$.

Os valores médios obtidos pelas simulações do modelo de Ising com este algoritmo são bastantes satisfatórios. Devemos notar que existem inúmeros algoritmos para a simulação do modelo de Ising. O esquema acima é baseado no algoritmo de Metropolis. Neste, o ponto chave é que as modificações são feitas em um spin de cada vez. Outros algoritmos, como o de Swendsen-Wang, têm como objetivo a inversão de um conjunto de spins simultaneamente[15].

Veremos agora alguns detalhes sobre o algoritmo de Metropolis.

2.2 Algoritmo de Metropolis

O algoritmo de Metropolis[17], como os demais existentes para as simulações de Monte Carlo, tem como objetivo levar o sistema de um estado x_i para um estado x_j seguindo um conjunto de propriedades que são enumeradas abaixo:

1. O novo estado do sistema depende unicamente do estado imediatamente anterior, seguindo uma chamada "cadeia de Markov".
2. A probabilidade de transição $W(x_i \rightarrow x_j) \equiv W_{ij} \geq 0$ deve satisfazer:
 - Ergodicidade : Para quaisquer estados i e j existe uma seqüência de estados que leva o sistema do estado i para o estado j tal que $W_{ij} > 0$, ou seja, qualquer estado do sistema é acessível a partir de qualquer outro.
 - Normalização: $\sum_i W_{ij} = 1$.
 - Balanço detalhado: $W_{ij} \exp[-\beta H_i] = W_{ji} \exp[-\beta H_j]$.

Dadas estas condições, pode ser mostrado que a probabilidade de transição, que não é definida univocamente, pode ser dada por:

$$W_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{se } H_i > H_j, \\ \exp[\beta(H_i - H_j)] & \text{se } H_i < H_j, \end{cases} \quad (26)$$

ou seja, a probabilidade do sistema ir a um estado de menor energia é 1, enquanto que a probabilidade do sistema ter sua energia aumentada é $\exp[\beta(H_i - H_j)]$, que em geral, é um valor pequeno. O fato do algoritmo permitir o aumento da energia total do sistema simula as flutuações térmicas observadas nos sistemas reais.

O método de Monte Carlo utilizando o algoritmo de Metropolis será melhor explorado a seguir, quando introduzirmos o modelo para sistemas micelares.

2.3 Modelo de rede para moléculas anfífilas

Primeiramente definiremos como serão tratadas as moléculas anfífilas, ou seja, como o espaço será ocupado por elas, sua forma, as interações entre as anfífilas e as demais moléculas, e a maneira como estas moléculas se movimentarão na solução.

Como visto anteriormente, para aplicarmos o método de Monte Carlo, tornamos o espaço discreto, ou seja, construímos uma rede, ou matriz, na qual estarão as anfífilas juntamente com a água. A figura 10 mostra redes em 2 e 3 dimensões.

Então, cada um dos elementos dos quadrados (2D) ou cubos (3D) são células que abrigarão tanto moléculas de água quanto anfífilas. Estas redes possuem

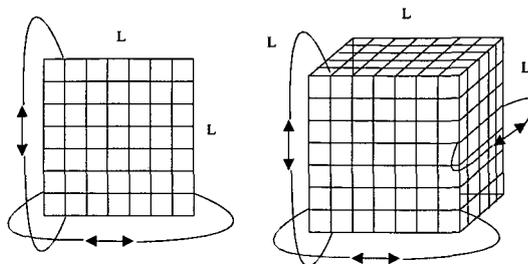


Figura 10: Redes de dimensão linear L em 2 e 3 dimensões, com suas respectivas condições de contorno.

tamanhos suficientemente grandes de forma a abrigar o número de moléculas desejado que será utilizado nas simulações.

O primeiro problema que aparece ao definirmos o espaço desta forma é o dos efeitos de borda. Em princípio, uma molécula disposta nas proximidades de uma das bordas estaria sofrendo interações diferentes daquelas cujas posições sejam mais internas (força repulsiva das paredes como em um gás confinado em uma câmara). Para evitar isto, admitimos condições periódicas de contorno, que nada mais são que ligações entre as bordas do retículo. Isto implica, por exemplo, que se uma molécula tentar deslocar-se além de um dos limite laterais, esta reaparecerá no limite lateral oposto. As interações seguem a mesma regra. Cuidado deve ser tomado em sistemas onde as interações entre as moléculas são de longo alcance, pois o tamanho da rede não pode ser menor que a maior distância de interação, já que teríamos a chance de uma molécula interagir com ela mesma.

As anfífilas apresentar-se-ão na forma de um conjunto de pequenos segmentos inseparáveis possuindo propriedades de cabeça e cauda. Elas serão indivisíveis e também flexíveis. A figura 11 mostra moléculas anfífilas em uma rede bidimensional.

As moléculas de água não estão representadas, mas cada uma delas ocupa uma única célula, sendo equivalentes aos segmentos das cabeças das anfífilas.

As interações entre as moléculas são de curto alcance, agindo somente entre os primeiros vizinhos. Assim, para uma rede em duas dimensões, cada segmento interage com os 4 vizinhos mais próximos (laterais) e, em três dimensões, com os 6 mais próximos. Estes são os chamados números de coordenação em duas e três dimensões, respectivamente. O valor destas interações é dado de acordo com os elementos encontrados no sistema. Temos basicamente 3 tipos distintos de

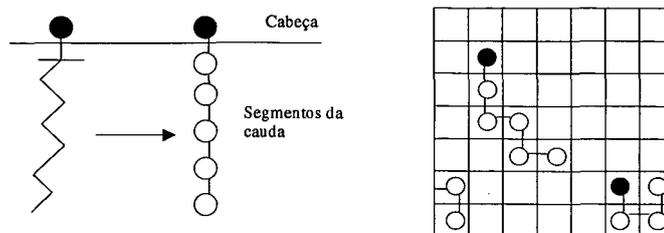


Figura 11: Representação estilizada das anfífilicas, e anfífilicas na rede ressaltando as condições de contorno.

elementos: A cabeça, denotada por H , cada unidade da cauda, chamada de T e cada molécula de água, chamada de S . Portanto, pode haver 6 tipos de interações diferentes. Denotaremos a energia de interação entre dois elementos pelo conjunto das letras que os representam. Por exemplo, a energia de interação entre uma cabeça e um elemento da cauda é representada por HT . Como as anfífilicas são flexíveis, atribuímos também uma energia associada à conformação. Desta forma, para cada ângulo de 90° , computamos um acréscimo de energia ε_c .

A expressão para a energia total do sistema[18] é então dada por:

$$E = n_{HH}HH + n_{HT}HT + n_{HS}HS + n_{TT}TT + n_{TS}TS + n_{SS}SS + n_{\varepsilon_c}\varepsilon_c, \quad (27)$$

onde n_{ij} é igual ao número de ligações do tipo ij . No caso bidimensional, tomamos os seguintes valores para estas energias:

$$\begin{aligned} HH = HT = TS = \varepsilon_c = \alpha, \\ HS = TT = SS = -\alpha, \end{aligned} \quad (28)$$

onde $\alpha > 0$. No caso tridimensional, as energias de interação foram também escolhidas da mesma forma que na situação em duas dimensões.

Para a movimentação das moléculas anfífilicas na rede utilizamos uma seqüência de passos chamada de "reptation" (devido à semelhança com o movimento de uma serpente).

Este movimento segue os seguintes passos:

1. Escolhe-se uma das extremidades da molécula.

2. Sorteia-se um dos primeiros vizinhos desocupados.
3. Move-se a molécula para a nova posição, segmento por segmento.
4. A última posição, ocupada anteriormente por um segmento, é preenchida por água.

A figura 12 mostra a movimentação de uma dessas moléculas.

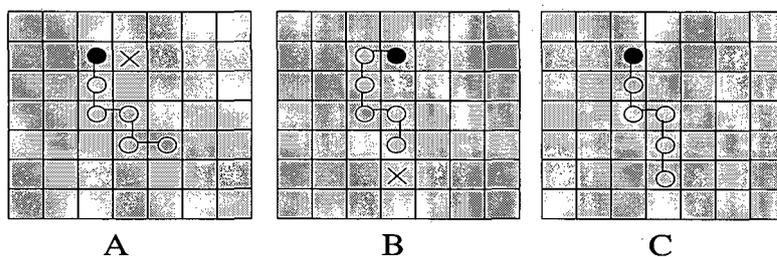


Figura 12: Movimentação do tipo "reptation" de uma anfifílica. Os "x" marcam as células sorteadas. Note que ambas as extremidades podem ser sorteadas. (A->B->C).

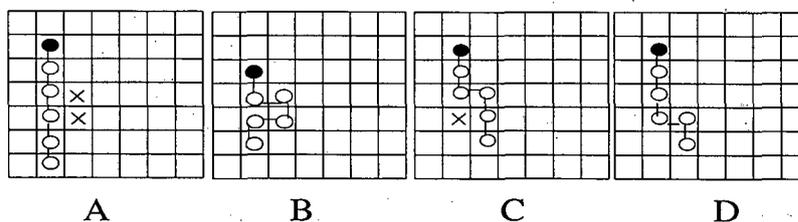


Figura 13: Quadros representando os movimentos do tipo "buckling" (dois primeiros) e "kink" (dois últimos).

Outros tipos de movimentos poderiam ser considerados, tais como "buckling" e "kink"[19] que são mostrados na figura 13. Para o caso de moléculas de tamanhos maiores ($n > 12$)[14], estes devem ser utilizados, pois, caso contrário, haveria a possibilidade das moléculas atingirem uma situação tal que envolveriam as duas extremidades, impedindo que se movimentassem pelo algoritmo de "reptation". Este seria um caso típico de quebra de ergodicidade.

No modelo simplificado que consideramos nesta dissertação, as moléculas consistem de três segmentos em duas dimensões e de quatro segmentos no caso tridimensional.

3 RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES

Tendo-se definido as interações entre as moléculas e a maneira pela qual estas se movimentam na rede (modo pelo qual percorrem o espaço de fase), podemos aplicar o método de Monte Carlo para obtermos algumas das propriedades dos sistemas micelares.

Como havia sido mencionado, para estimarmos uma determinada grandeza por este método, fazemos uma média desta grandeza passando pelos estados de maior importância. Estes estados são selecionados através da distribuição de Boltzmann:

$$P(x_i) = \exp[-\beta H(x_i)] , \quad (29)$$

que representa a probabilidade de se encontrar o sistema no estado x_i que tem energia total $H(x_i)$, sendo $\beta = 1/k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Para passarmos de um estado x_i para um estado x_j a probabilidade é dada por:

$$\frac{P_{x_i}}{P_{x_j}} = \exp[\beta(H(x_j) - H(x_i))] . \quad (30)$$

Desta forma, ao tentarmos movimentar uma anfifílica, existe uma probabilidade de se aceitar ou não o movimento, que é dada pela equação 30, ou pela equação normalizada:

$$P = \frac{1}{1 + \exp[\beta\Delta H]} . \quad (31)$$

Percebemos facilmente que a diminuição da energia livre é favorecida. O equilíbrio pode então ser alcançado (mínimo da energia livre) se realizarmos um número suficientemente grande de movimentos. Um gráfico da distribuição de probabilidade da energia H seguindo esta lei de probabilidade é uma gaussiana, o que equivale a dizer que a energia H flutuará em torno de um valor médio.

Aplicamos então um algoritmo bastante simples, o qual, de forma iterativa, escolhe aleatoriamente uma molécula da rede e a movimenta de acordo com a probabilidade acima. Definiremos neste ponto a unidade de tempo para o modelo considerado. Uma unidade de tempo, chamada de um passo de Monte Carlo (MCs) equivale a realizarmos N sorteios na rede, sendo N o número de moléculas anfifílicas. Desta forma, num passo de Monte Carlo, todas as moléculas têm a

mesma probabilidade de serem sorteadas: $1/N$.

As simulações podem então ser resumidas pelo seguinte algoritmo:

1. Definem-se os parâmetros iniciais (número de anfílicas, tamanho da rede, temperatura, número de MCs, etc.).
2. Distribui-se aleatoriamente as anfílicas na rede.
3. Calcula-se a energia total inicial do sistema.
4. Inicia-se o laço principal que será realizado M vezes a unidade MCs.
5. Sorteia-se uma anfílica e tenta-se uma nova posição para ela.
6. Calcula-se a possível variação de energia do sistema.
7. Sorteia-se um número aleatório no intervalo de 0 a 1, e de acordo com a equação 31, admite-se ou não o movimento da anfílica.
8. Retorna-se ao passo (5) caso não tenha terminado o número total de passos.
9. Calculam-se as grandezas de interesse (histograma, calor específico, etc.) caso o sistema já tenha termalizado.
10. Terminado o número de passos, calcula-se a média das grandezas medidas em cada estado.

3.1 Caso bidimensional

Os primeiros resultados são mostrados para uma rede bidimensional na figura 14. Nesta, vemos a evolução da energia em função do número de passos de Monte Carlo.

O sistema é composto por 526 moléculas anfílicas em uma rede de lado $L = 90$, temperatura $T = 1,5$ e $M = 50K$. Como esperávamos, a energia convergiu para um valor médio em torno do qual ocorrem flutuações. Para o caso de 2 dimensões, e com temperaturas $T > 1,2$, isto ocorre rapidamente. É muito importante que a energia tenha se estabilizado, caso contrário não poderíamos estimar nenhuma grandeza, pois o sistema estaria fora do equilíbrio termodinâmico.

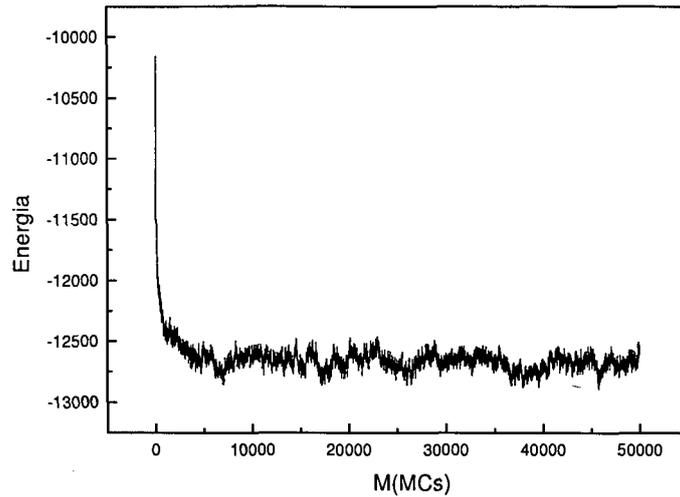


Figura 14: Evolução da energia em MCs. Note que a energia tende a oscilar em torno de um valor médio. Simulação para moléculas de tamanho $N = 3$, temperatura $T = 1,5$; concentração $X_t = 6,5\%$, rede $L = 90$, em 2D.

Com o sistema nesta condição, as probabilidades de cada estado têm praticamente o mesmo valor, o que permite utilizar a seguinte igualdade:

$$\langle A \rangle = \sum_x A(x)P(x) = \frac{1}{M} \sum_x A(x). \quad (32)$$

A figura 15 apresenta uma forma de verificarmos se o sistema se encontra em equilíbrio. São realizadas duas simulações com diferentes condições iniciais que se diferenciam pela disposição das anfífilas na rede. Uma delas é totalmente aleatória (de maior energia) e a outra parte de uma situação ordenada na forma de duas lamelas (de menor energia). Nota-se que em ambos os casos a energia convergiu para um mesmo valor. Se, de outra forma, as duas curvas não tivessem se encontrado, um número maior de passos deveriam ser considerados até que isto ocorresse. Para casos de muito baixas temperaturas, $T \leq 1$, temos um número impraticável de passos, já que o sistema evolui muito lentamente (probabilidade de se aceitar um movimento é muito pequena).

Nos estados de equilíbrio podemos estimar também o calor específico[19],

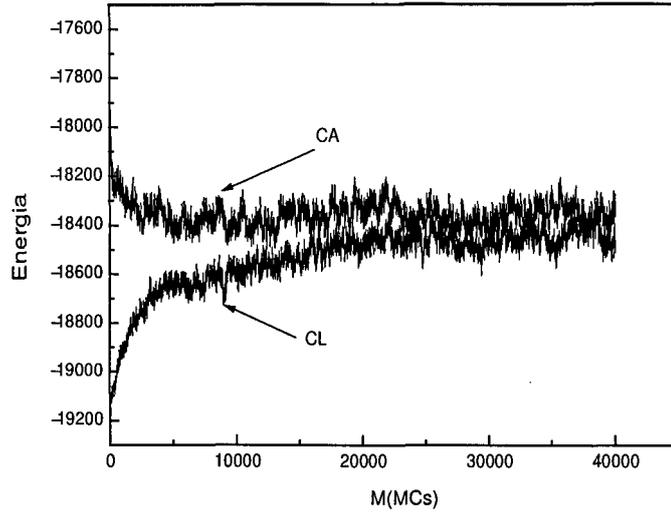


Figura 15: Gráfico da energia em função do número de MCs para dois sistemas com diferentes disposições iniciais. Simulação para moléculas de tamanho $N = 3$, $T = 1,5$; $L = 100$, $X_t = 2\%$, em 2D. Configuração aleatória denotada por CA e configuração altamente ordenada (lamela), CL.

através das equações[20]:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2, \quad (33)$$

$$C_v = \frac{1}{L^2} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\langle (\Delta E)^2 \rangle}{L^2}, \quad (34)$$

onde E é a energia total e C_v é o calor específico. Uma curva do calor específico em função da temperatura é vista na figura 16. O pico representa o máximo de variação na organização do sistema, ou seja, na faixa de temperaturas onde provavelmente ocorre o aparecimento de agregados micelares.

Outras informações podem ser obtidas tendo o sistema atingido o equilíbrio. Uma delas, é a curva da CMC. Como mencionado anteriormente, esta será utilizada como um dos parâmetros na determinação da existência de micelas na solução. Um exemplo típico é exibido na figura 17. A concentração de moléculas livres mantém-se constante a partir de um determinado valor da concentração inicial, indicando a presença de agregados para uma concentração total próxima a 2% em uma rede de $L = 100$ e temperatura $T = 1,5$ em duas dimensões.

Para uma temperatura maior, $T = 2,0$, verificamos um aumento da CMC

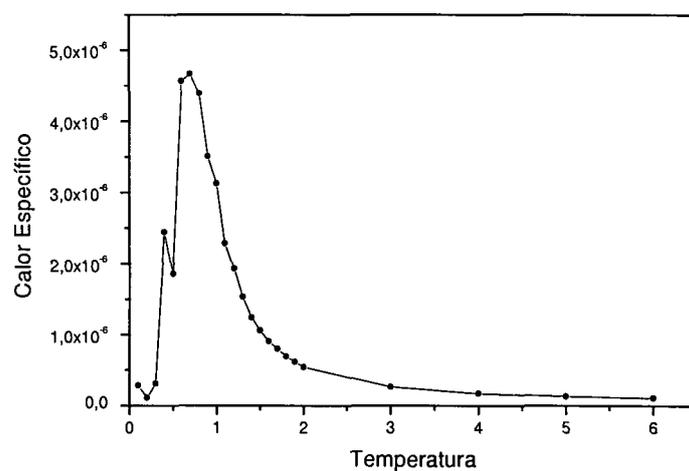


Figura 16: Gráfico do calor específico em função da temperatura. O valor máximo ocorre na temperatura de formação de micelas. Simulações para rede $L = 100$, $X_t = 4,5\%$ e em 2D.

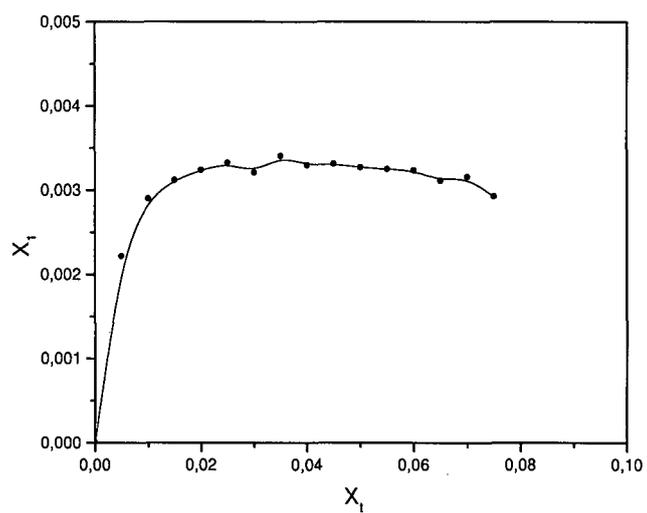


Figura 17: Curva típica de CMC. Simulações para moléculas de tamanho $N = 3$, rede $L = 100$, $T = 1,5$ e em 2D.

(figura 18), ou seja, é necessário um número maior de anfílicas para observarmos o aparecimento de micelas. Com a curva de CMC, podemos ainda estimar uma faixa de concentrações na qual seja mais provável o aparecimento de micelas. Esta se encontra no platô, e para a temperatura $T = 1,5$, utilizaremos concentrações de anfílicas entre 15% e 4% em volume.

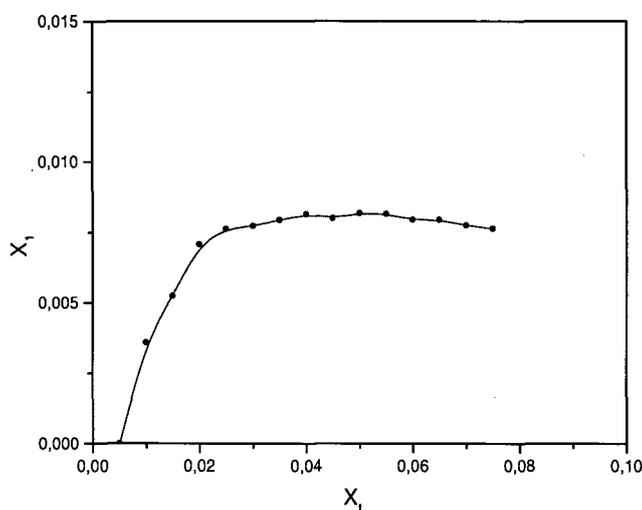


Figura 18: Curva de CMC na temperatura $T = 2,0$; rede $L = 100$ e em 2D.

O problema do tamanho finito (tamanho do sistema) se apresenta de maneira interessante na determinação da CMC. Como podemos observar na figura 19, para redes de pequeno tamanho ($20 \leq L \leq 40$), ocorrem muitas flutuações nos valores das concentrações de anfílicas isoladas. No entanto, estas flutuações praticamente não interferem na determinação da CMC. Desta forma, podemos realizar simulações rápidas (quanto menor a rede, menor o número de anfílicas para uma determinada concentração e mais rápidas são as simulações) nas quais encontramos com facilidade uma faixa de trabalho para as concentrações de anfílicas.

Podemos verificar a existência de micelas nestas concentrações, observando uma das configurações instantâneas do sistema (figura 20). Agregados nas formas circular e elíptica, possuindo como envoltório as cabeças das anfílicas, são observados, da mesma maneira que vemos anfílicas isoladas, em equilíbrio na solução.

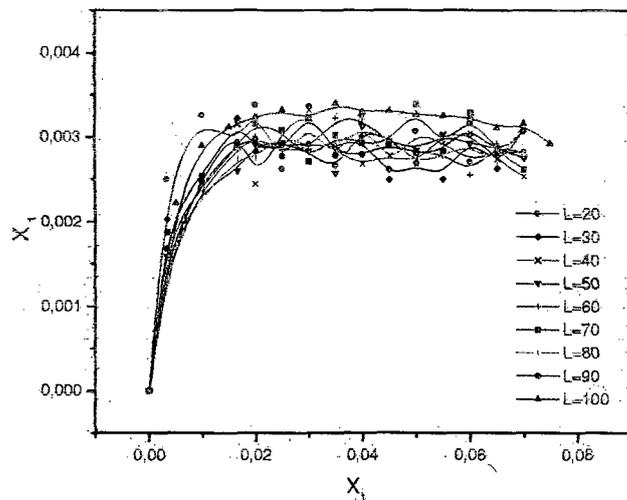


Figura 19: Curva de CMC para vários tamanhos de rede. Simulações para $N = 3$, $T = 1,5$ e em 2D.

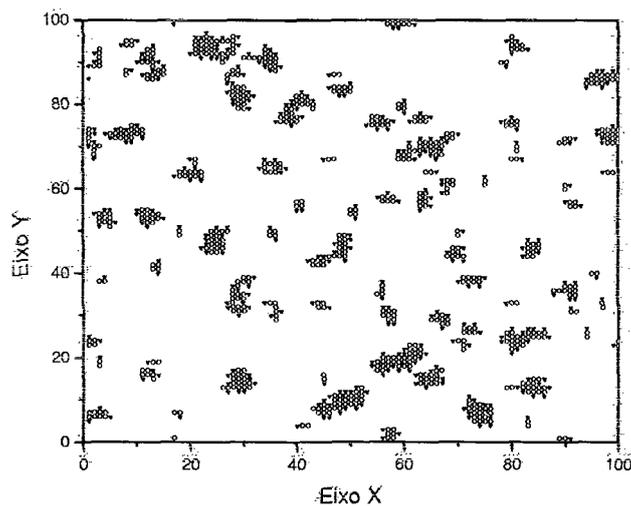


Figura 20: Representação das moléculas anfífilas na rede. Em vermelho temos as cabeças hidrofílicas e em verde as caudas. A região em branco está preenchida por solvente. Simulação para $N = 3$, $L = 100$, $X_t = 3,5\%$, em 2D.

Determinamos também os gráficos de distribuição de tamanhos de micelas ou histogramas. Estes se apresentam na forma prevista anteriormente quando fizemos a aproximação do gás ideal. Assim, acima da CMC, para uma determinada temperatura, observamos o aparecimento de um pico, que representa o tamanho do agregado preferencialmente formado. Já, abaixo desta, a curva de distribuição cai exponencialmente, não apresentando nenhum máximo e nem a existência de micelas (figuras 21 e 22).

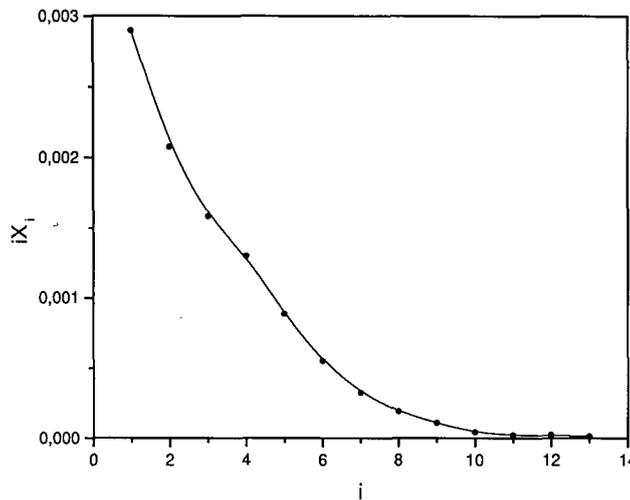


Figura 21: Histograma na região não-micelar. Percebemos a não existência de um máximo e mínimo locais. Simulação para $N = 3$, $L = 100$, $T = 1,5$; $X_t = 1\%$, em 2D.

O comportamento dos histogramas para diferentes temperaturas e concentrações é mostrado nas figuras 23 e 24. É fácil entender porque na figura 23 vemos o desaparecimento do pico à medida que aumentamos a temperatura. Em altas temperaturas torna-se mais difícil a formação de agregados (maior probabilidade de aumentar a energia do sistema, Eq. 31), a CMC aumenta, de forma que, para uma dada concentração total, não há mais a formação de agregados preferenciais acima de uma determinada temperatura.

Da figura 24, que mostra a evolução dos histogramas para várias concentrações totais de anfífilas, podemos fazer uma comparação com o valor da CMC estimado na figura 17 ($CMC \simeq 1,5\%$ em volume). Percebemos que está praticamente de acordo com este valor, já que o pico desaparece completamente abaixo de 2% em volume. No entanto, não devemos nos esquecer que o problema de tamanho

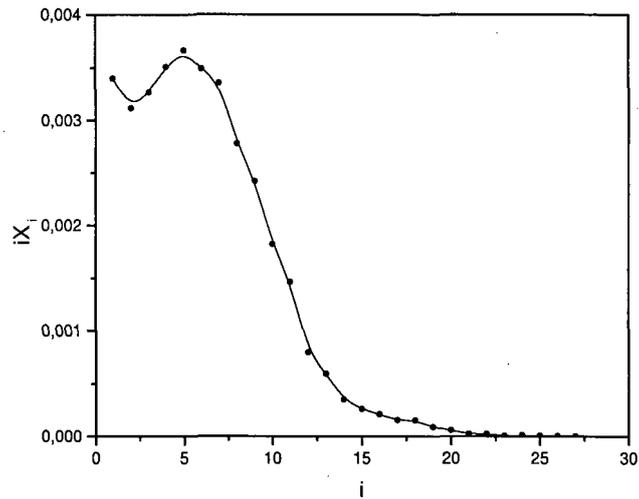


Figura 22: Histograma na região micelar. O máximo e mínimo locais caracterizam a formação de micelas. Simulações para $N = 3$, $L = 100$, $T = 1,5$; $X_t = 3,5\%$, em 2D.

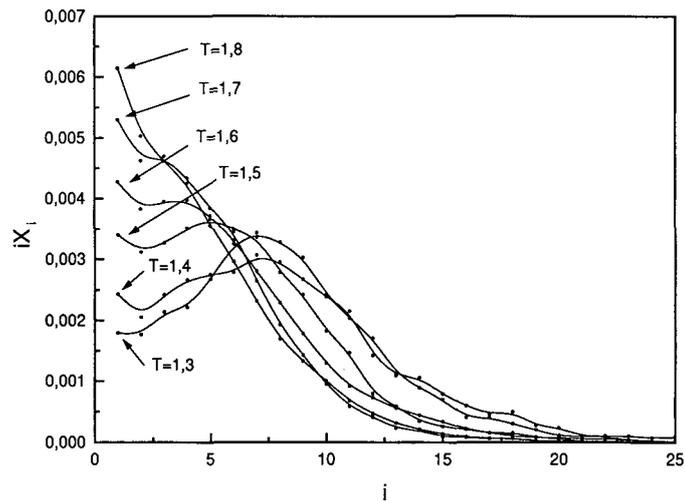


Figura 23: Evolução dos histogramas com a temperatura. Verifica-se o desaparecimento dos agregados micelares para temperaturas superiores a 1,7. Simulações para $N = 3$ e $X_t = 3,5\%$, em 2D.

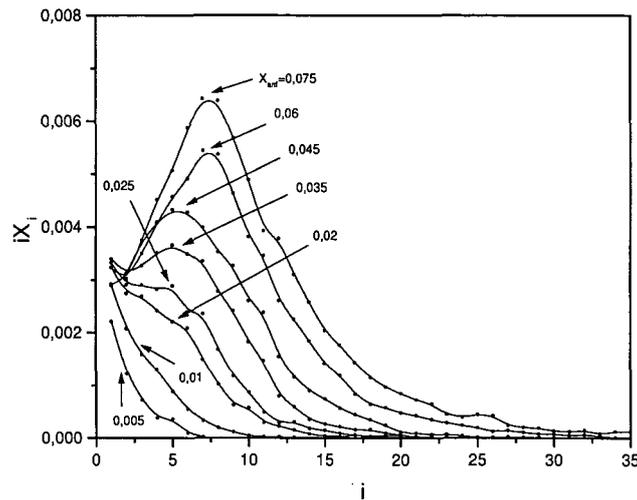


Figura 24: Evolução dos histogramas com a concentração total para a temperatura $T = 1, 5$. Observamos o desaparecimento dos agregados micelares para concentrações abaixo da CMC ($CMC \simeq 1,5\%$).

finito refletir-se-á nos histogramas. Por exemplo, se o pico no histograma indicar a preferência pela formação de estruturas de tamanho 30, e a rede tiver tamanho $L = 20$, para uma concentração de 5% o máximo tamanho de agregado seria de 6 anfífilicas.

Mesmo não sendo um modelo muito realista (2 dimensões), este apresenta o comportamento esperado para um sistema de anfífilicas, ou seja, curvas de CMC e histogramas compatíveis com as aproximações teóricas e a fenomenologia.

3.2 Caso tridimensional

Vamos então estudar um sistema tridimensional com anfífilicas um pouco maiores e considerando ainda as mesmas interações que em duas dimensões. O acréscimo de mais uma coordenada espacial não envolve maiores complicações no desenvolvimento do programa para simulação; no entanto, este requer um tempo maior de CPU devido ao elevado número de instruções a serem realizadas. Observando a evolução da energia total na figura 25, percebemos que o número de passos para cada simulação é aumentado, já que o número de estados acessíveis ao sistema em três dimensões é maior que em relação ao sistema bidimensional.

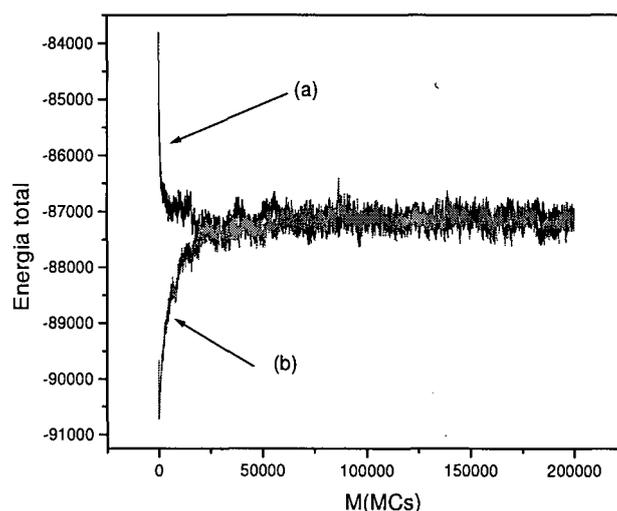


Figura 25: Energia total em função de MCs para um sistema em 3D. Percebemos que o tempo de termalização é aumentado em aproximadamente quatro vezes se comparado com o caso bidimensional. A curva (a) representa um sistema cuja condição inicial é aleatória, e a curva (b), um sistema com condição inicial altamente ordenada. Simulações para $T = 1,50$; $L = 40$ e $X_t = 1,25$.

A determinação das curvas de CMC e dos histogramas também foram realizados para sistemas em 3 dimensões, dando-se ênfase à questão dos valores das interações entre as moléculas, e fazendo-se uma análise da relação entre as alturas dos picos nos histogramas e a existência de micelas na solução. Com a curva da figura 26, estimamos uma faixa de concentrações na qual provavelmente encontraremos micelas para a temperatura $T = 1,3$. Temos a estimativa para dois tamanhos de rede: $L = 40$ e $L = 20$. Percebemos, novamente, que os efeitos de tamanho finito não são relevantes para a determinação da CMC. Na figura 27 vemos o histograma de tamanhos de agregados nesta mesma temperatura. O pico neste histograma confirma a existência de micelas para a concentração total de 5% em volume, que se encontra na faixa prevista anteriormente.

O tamanho escolhido para as anfifílicas nas simulações em 3D é 4, ou seja, um segmento para a cabeça e 3 para a cauda. A figura 28 exhibe o comportamento dos histogramas para várias temperaturas de forma análoga ao caso bidimensional. É importante percebermos as irregularidades (picos secundários) na curva de distribuição de tamanhos. Isto se deve em grande parte ao número insuficiente de passos em cada simulação.

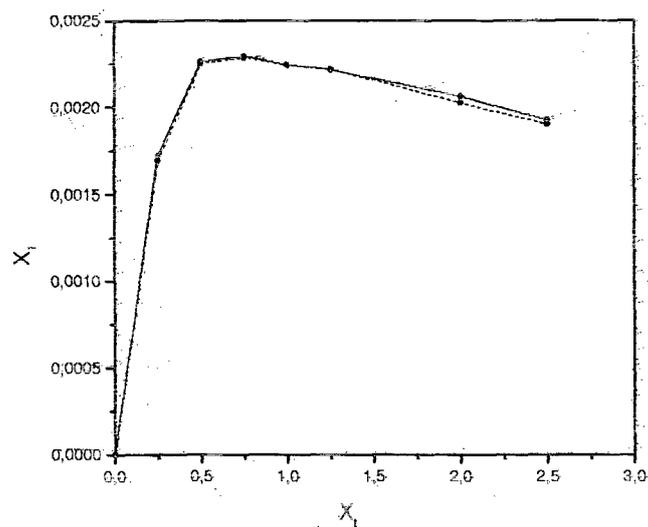


Figura 26: Curva de CMC para dois diferentes tamanhos de rede. A linha tracejada representa uma rede de tamanho $L = 40$ enquanto que a linha cheia representa $L = 20$. Simulações para temperatura $T = 1, 5$; em 3D.

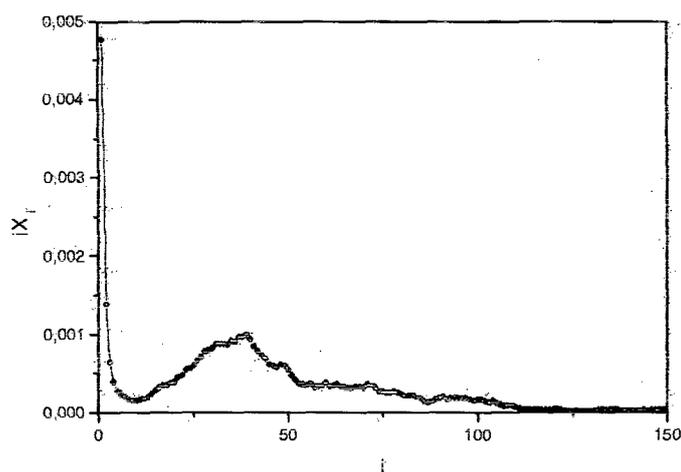


Figura 27: Histograma para moléculas de tamanho $N = 4$ em rede $L = 40$ com temperatura $T = 1, 3$. Nesta concentração (5%), o pico na distribuição confirma a existência de agregados micelares.

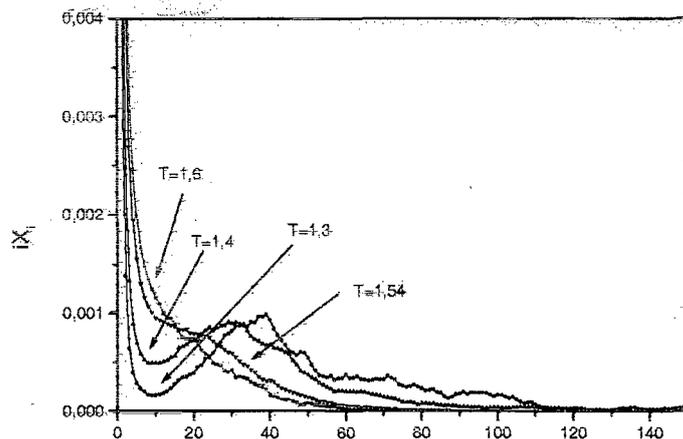


Figura 28: Evolução dos histogramas em função da temperatura para um sistema tridimensional de anfífilas. Percebemos o desaparecimento dos agregados micelares em temperaturas maiores que 1,54. Simulações para uma rede $L = 40$, $N = 4$ e concentração $X_t = 5\%$.

Quanto maior este número, mais regular a curva se apresenta. Outra hipótese [21] é a existência de micelas de diferentes geometrias, como por exemplo, micelas esféricas e cilíndricas coexistindo. Teríamos assim estruturas estáveis com diferentes tamanhos e formas. A figura 29 mostra algumas destas estruturas em outras configurações instantâneas.

A partir dos histogramas podemos ainda determinar uma temperatura de micelização T_M , na qual o sistema torna-se não micelizado. Para isto, realizamos um número elevado de simulações próximas da temperatura em que verificamos o desaparecimento dos picos. Como um dos critérios utilizados para verificar a existência de micelas é o aparecimento de um máximo e mínimo locais [23] na curva de distribuição de tamanhos, podemos tomar a diferença entre o máximo e o mínimo (Δ) vistos anteriormente e, onde esta se anular, teremos a temperatura de micelização (figura 30). Um gráfico destas diferenças para um sistema em 3 dimensões para uma rede $L = 40$ e concentração 5% em volume, é mostrado na figura 31. A temperatura de micelização para este sistema é aproximadamente $T = 1,53$. Temos na figura 31 um gráfico da diferença de altura Δ em função da temperatura onde observamos que o decaimento segue uma lei de potências cujo expoente é $\gamma = 2,1 \pm 0,4$. Trabalho recente de Moraes e Figueiredo [24] para

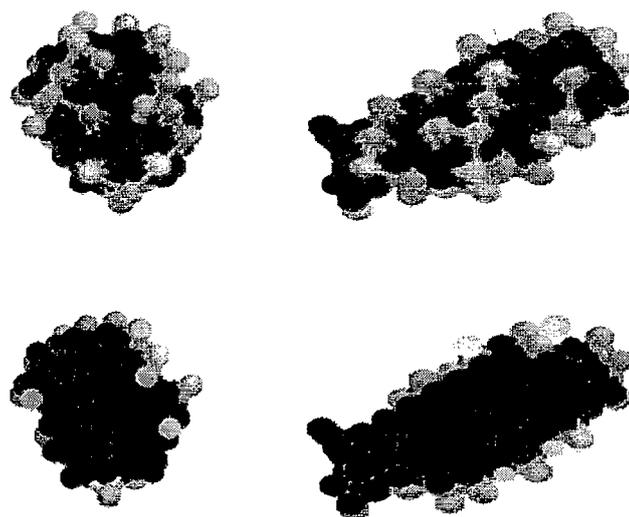


Figura 29: Micelas com formatos esférico e cilíndrico, vistas através de seus respectivos cortes bidimensionais. Em ambos os tipos percebemos a ausência de cabeças ou solventes em seus interiores.

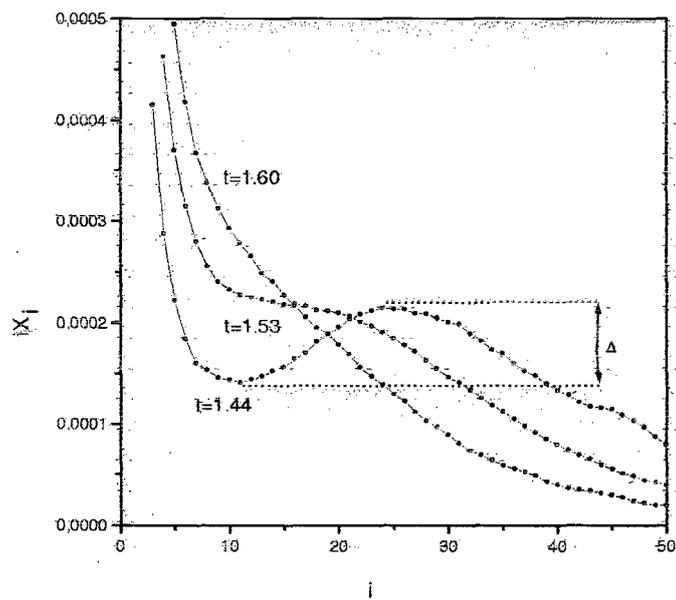


Figura 30: Determinação da diferença de altura Δ entre o máximo e o mínimo locais. No gráfico vemos a evolução dos histogramas com a temperatura.

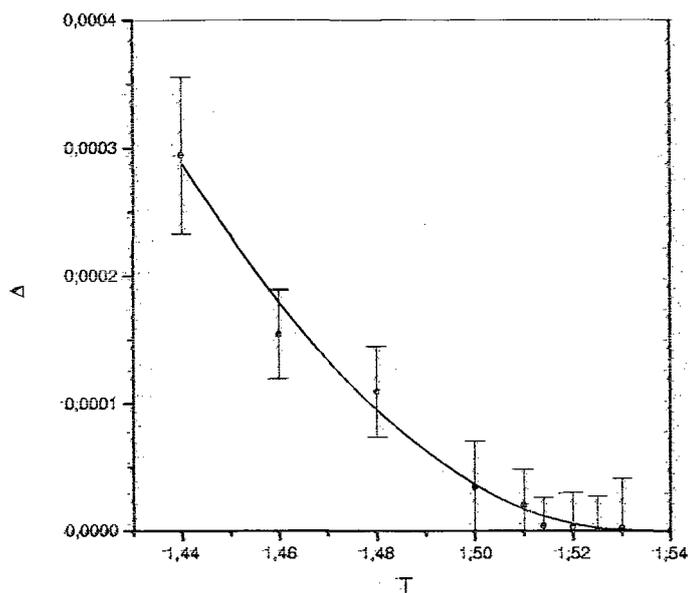


Figura 31: Gráfico do parâmetro Δ em função de T para uma concentração $X_i = 1,25\%$. A linha vermelha representa um ajuste com lei de potências. Para $T_M = 1,53$ temos a seguinte lei: $\Delta \propto |T - T_M|^\gamma$ onde $\gamma = 2,1 \pm 0,4$.

um sistema análogo em duas dimensões, mostrou que o expoente γ_{2D} é aproximadamente igual a 1, sugerindo que pode existir uma dependência direta com a dimensionalidade do sistema. As barras de erro no gráfico da figura 31 demonstram a dificuldade para se determinar a temperatura T_M . Foram realizadas 8 simulações para pontos mais afastados de T_M , e cerca de 20 para os mais próximos. Devemos lembrar que esta temperatura T_M é dependente da concentração total de anfífilas.

O gráfico da figura 32 nos leva a uma conclusão importante. Se o observarmos com cuidado, veremos que na temperatura $T = 1,6$ a curva da concentração de anfífilas isoladas em função da concentração total exibe um comportamento do tipo da CMC; no entanto, não é observado um máximo e mínimo locais nos histogramas para esta temperatura e faixa de concentração. Portanto, ressaltamos mais uma vez, que para a existência de agregados micelares são necessários dois fatores: a curva de CMC, em que a concentração de anfífilas isoladas torna-se praticamente constante, e a existência de um máximo e mínimo locais na curva de distribuição de tamanhos dos agregados.

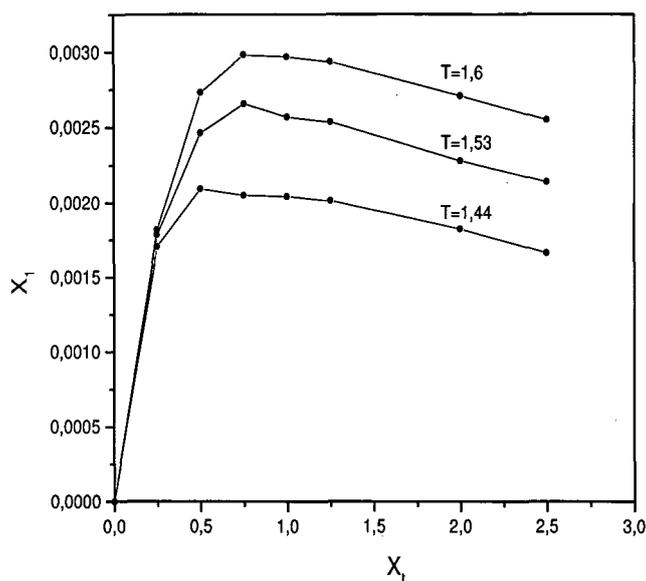


Figura 32: Concentração de anfífilas isoladas X_1 em função da concentração total X_t para várias temperaturas.

Faremos agora um estudo acerca da importância de cada energia de interação na caracterização de um sistema de anfífilas. Para isto, realizamos inúmeras simulações nas quais certas energias foram suprimidas.

Como visto anteriormente, a energia total do sistema foi definida pela equação 27, que na verdade é uma soma do número de ligações multiplicada pelo valor da energia de cada tipo de ligação. Classificamos as ligações de acordo com os elementos envolvidos. Assim, tínhamos ligações do tipo TS (cauda e solvente), HS (cabeça e solvente), etc. Perguntamos então, qual destes tipos de ligações são necessários para que o sistema seja caracterizado como sendo um sistema micelar? Pelo modelo clássico de sistemas de anfífilas, é suficiente definirmos apenas as ligações HS , TS e SS . Entretanto, veremos que existem outras ligações que são importantes. A sequência de gráficos na figura 33 será o guia para a nossa análise.

Vemos que as figuras rotuladas de (a) até (f) são os gráficos mais representativos para os conjuntos de parâmetros estabelecidos (temperatura, concentração total, etc.), ou seja, aqueles que mais se assemelham a um histograma de um sistema micelizado. Para todos os histogramas foram observadas curvas de CMC compatíveis com os parâmetros dados. Os valores para as interações, quando não

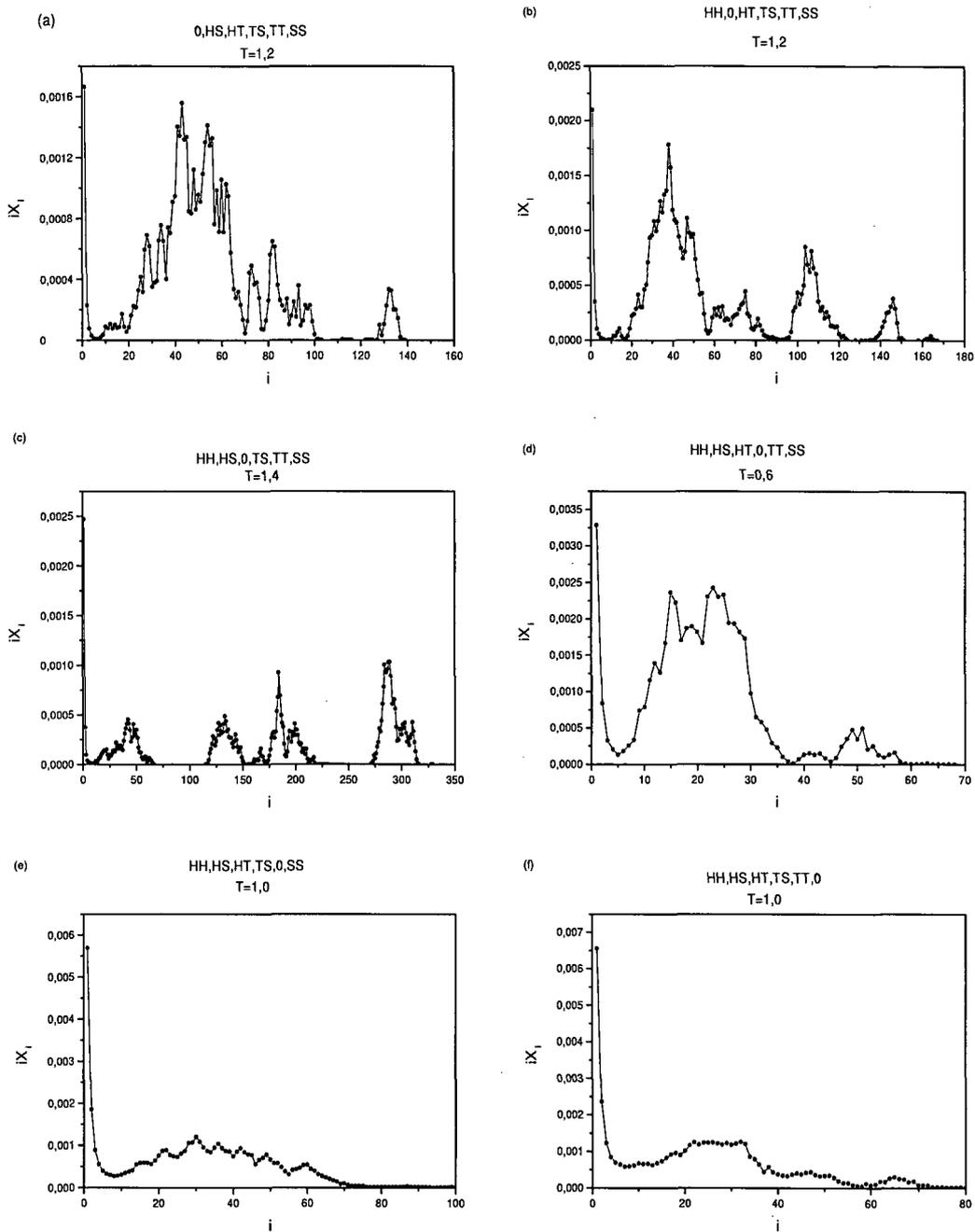


Figura 33: Histogramas para as várias configurações de energia. Podemos notar que, excluindo-se a interação HT, o sistema fica descaracterizado. Simulações para $X_t = 5\%$, rede $L = 40$, em 3D.

ajustados para zero, são os seguintes: $HH = +1$, $HT = 1$, $TT = -1$, $HS = -1$, $TS = 1$ e $SS = -1$.

Na figura 33(a) retiramos a interação HH , o que significa a exclusão de um dos fatores limitantes do tamanho das micelas (o que talvez explique o aparecimento de outro picos). No entanto, isso não impede a sua formação, já que a água ainda tentará expulsar as caudas e as cabeças ainda expulsarão as caudas e tentarão ficar o mais próximo possível das moléculas de água. Na figura 33(b), vemos o aparecimento de vários picos quando $HS = 0$.

A presença de estruturas de maior tamanho pode estar ligada com a minimização da energia por parte das moléculas de água. Como para estas é energeticamente mais interessante estarem ligadas a outra molécula de água do que a uma das cabeças, existe a possibilidade de que a geometria das micelas de maior tamanho privilegiem estas condições. De qualquer forma, ainda temos um comportamento semelhante ao micelar para este sistema.

A figura 33(c) nos apresenta um resultado bastante curioso. As várias lacunas (tamanhos de agregados inexistentes) e picos, são muito semelhantes aos observados em sistemas do tipo água-óleo. Isto se deve a um fato bastante interessante. Ao retirarmos as interações HT , damos uma maior probabilidade das cabeças serem envolvidas pelas caudas. Isto serviria como uma blindagem, transformando os agregados, e até mesmo as próprias anfílicas, em pequenas gotas de óleo. Temos então um sistema que não pode ser utilizado como um modelo de solução aquosa de anfílicas.

Na figura 33(d) também podemos verificar a coerência com o modelo de micelas. Mesmo sem a interação TS , percebemos que, pelo efeito hidrofóbico, a água tende a expulsar as caudas, resultando na formação de agregados micelares. É importante ressaltar que a exclusão de ambas, TS e SS , também pode descaracterizar o sistema. Com a exclusão da energia TT vista na figura 33(e), concluímos que, novamente, o efeito hidrofóbico é importante. Mesmo que as caudas não tenham vantagens energéticas em estarem ligadas, as moléculas de água forçam tal disposição. E, finalmente, para a exclusão da energia SS exibida na figura 33(f) temos o efeito oposto. Mesmo não considerando essas interações entre as moléculas de água, ainda existem as demais interações que são suficientes para a validade do modelo pois, afinal, as cabeças ainda são atraídas pela água e repelidas pelas caudas, e estas continuam a se atrair.

Devemos ainda levar em conta uma simplificação proposta por Care[18]. O uso de condições de contorno periódicas, e do fato de serem consideradas apenas interações entre os primeiros vizinhos, implica que as interações, no caso dos seis tipos considerados anteriormente, podem ser colocadas umas em função das outras. Desta forma, montam-se 3 equações de vínculo que as relacionam, resultando em apenas 3 variáveis independentes. Escolhemos assim qualquer conjunto de 3 interações independentes que será equivalente ao uso de todas as 6. Esta é uma maneira de diminuir o número de operações realizadas nas simulações para o cálculo da energia total do sistema. Entretanto, não podemos nos esquecer que a interação *HT* é essencial para a formação de micelas. Assim, deve-se tomar o cuidado ao escolher-se os valores das interações independentes, tendo sempre em mente que a interação *HT* deve ser repulsiva.

3.3 Correlações

É sabido que o método de Monte Carlo tem como objetivo explorar os estados de maior importância do sistema a fim de se obter uma média de uma determinada grandeza. No entanto, existe a possibilidade de que, em cada passo de Monte Carlo, nem todas as moléculas do sistema tenham sido escolhidas ou movimentadas, criando-se o que chamamos de correlação entre os passos. Esta correlação (dada em função do tempo) pode ser calculada utilizando-se a seguinte equação[19] para sistemas altamente correlacionados:

$$C(t) = \frac{\langle A_0(t)A_\tau(t) \rangle - \langle A_0(t) \rangle \langle A_\tau(t) \rangle}{\left[\left\{ \langle A_0^2(t) \rangle - \langle A_0(t) \rangle^2 \right\} \left\{ \langle A_\tau^2(t) \rangle - \langle A_\tau(t) \rangle^2 \right\} \right]^{\frac{1}{2}}}, \quad (35)$$

onde $\langle A(t) \rangle$ significa o valor médio da grandeza $A(t)$. A partir desta equação, podemos calcular o número de passos de Monte Carlo necessários para que as medidas da grandeza $A(t)$ estejam descorrelacionadas. Temos ainda que:

$$\langle A_0(t) \rangle = \frac{1}{n-t} \sum_{k=1}^{n-t} A(k),$$

$$\langle A_\tau(t) \rangle = \frac{1}{n-t} \sum_{k=t+1}^n A(k),$$

$$\begin{aligned}\langle A_0^2(t) \rangle &= \frac{1}{n-t} \sum_{k=1}^{n-t} [A(k)]^2, \\ \langle A_\tau^2(t) \rangle &= \frac{1}{n-t} \sum_{k=t+1}^n [A(k)]^2, \\ \langle A_0(t)A_\tau(t) \rangle &= \frac{1}{n-t} \sum_{k=1}^{n-t} A(k)A(k+t),\end{aligned}$$

onde $A(k)$ é o valor da grandeza A no k -ésimo passo, n é o número total de passos de Monte Carlo da simulação, excluindo-se aqueles da termalização (a correlação é calculada logo após a termalização), e t é o passo no qual queremos calcular a correlação $C(t)$. Assim, para que tenhamos uma melhor medida do valor médio da grandeza, calculamos o tempo de decaimento da função de correlação que é obtido à partir do ajuste da seguinte equação para a função de correlação:

$$\tau = - \limsup_{t \rightarrow \infty} \frac{t}{\log(C(t))}. \quad (36)$$

Podemos ainda fazer um ajuste pela equação:

$$C(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (37)$$

onde τ_1 está relacionado com o tempo para a termalização do sistema e τ_2 é o tempo de decaimento. Este tempo de decaimento representa o número de passos de Monte Carlo que devem ser realizados para que as medidas da grandeza $A(k)$ estejam descorrelacionadas. Portanto, se τ (ou τ_2) tiver o valor de $1K$ passos, devemos medir $A(k)$ a cada $1K$ passos, por exemplo, para termos um conjunto de medidas descorrelacionadas. Na figura 34 temos a correlação temporal da energia para um sistema em duas dimensões na região micelar. Para estas condições de concentração e temperatura, o tempo de decaimento τ_2 é de 60 MCs. O caso tridimensional é mostrado na figura 35. Novamente, temos o sistema em um estado micelizado, mas agora o tempo τ_2 é de 170 MCs, ou seja, o sistema em 3D é quase 3 vezes mais correlacionado que o sistema em 2D. Devemos lembrar que, para o cálculo da correlação temporal, o sistema já deve ter atingido o estado de equilíbrio.

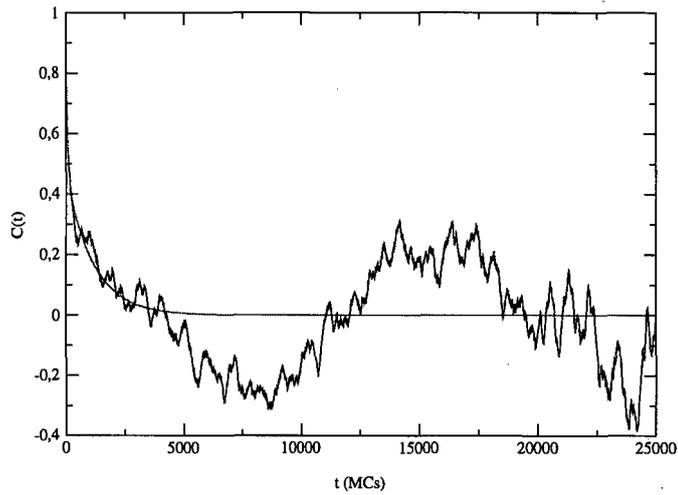


Figura 34: Gráfico da função de correlação temporal da energia em MCs para o modelo em 2D. A curva vermelha representa o ajuste feito pela equação 37. Note que o tempo de decaimento τ_2 é de aproximadamente 60 MCs. Simulação para moléculas de tamanho $N = 3$, $T = 1,5$; $L = 100$, $X_t = 2\%$,

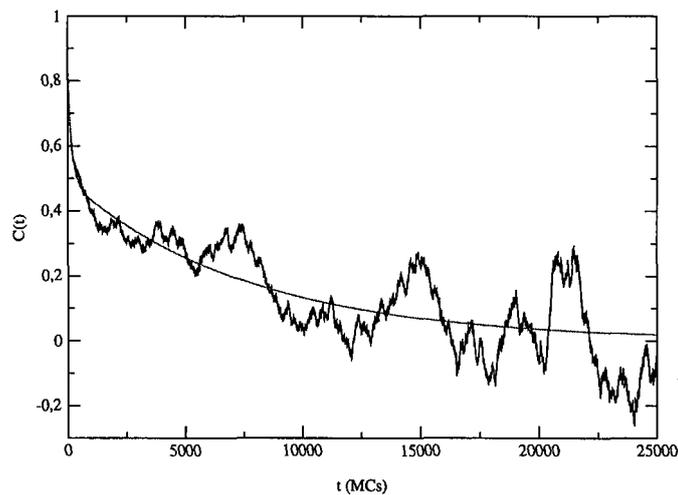


Figura 35: Gráfico da função de correlação temporal em MCs para o modelo em 3D. A curva vermelha representa o ajuste feito pela equação 37. Note que o tempo de decaimento τ_2 é de aproximadamente 170 MCs. Simulação para moléculas de tamanho $N = 4$, $T = 1,4$; $L = 30$ e $X_t = 9\%$.

4 SOLUÇÃO EXATA PARA UM MODELO DE AGREGAÇÃO UNIDIMENSIONAL

Sistemas micelares têm sido amplamente estudados em duas e três dimensões, modelando-se as moléculas anfifílicas como cadeias de partículas com propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas. Em sistemas unidimensionais, entretanto, esta não é uma forma conveniente de se modelar tais sistemas. Alguns estudos apresentados na literatura tentam descrever a auto-agregação linear de moléculas utilizando-se anfifílicas mais simplificadas. Henderson[25] considera como exemplo de uma solução de anfifílicas, uma mistura de solvente (A) e de soluto (B) com interações repulsivas entre elas, oposto às interações (AA) e (BB) que são atrativas e de igual magnitude daquelas do par (AB). Ele obteve uma expressão exata para a distribuição de agregados e mostrou que o modelo não exibe uma transição de fases[26]. Duque e Tarazona[27] apresentaram um modelo simplificado em uma dimensão com interações moleculares favorecendo a formação de agregados com um tamanho definido. Este modelo é representado por um sistema de bastões rígidos de tamanho fixo, movendo-se ao longo de uma linha e possuindo graus de liberdade internos. Foi encontrada uma solução exata que incorpora os efeitos de volume excluído e de atração molecular. Foi mostrado também que, em baixas concentrações moleculares, a curva do potencial químico em função da densidade molecular muda de inclinação para uma dada concentração. Isto pode ser interpretado como sendo o equivalente à CMC, o que está qualitativamente de acordo com o observado nos sistemas reais de anfifílicas. Kolomeisky e Widom[28] também consideraram um modelo de rede unidimensional para a atração hidrofóbica. Neste modelo, a acomodação das moléculas de soluto na rede depende do estado dos solventes mais próximos. O modelo foi resolvido exatamente em uma dimensão e foi encontrada a condição de hidrofobicidade na temperatura T em função dos parâmetros de interação do modelo e do número dos possíveis estados das moléculas de solvente.

Vamos agora propor um modelo unidimensional para os sistemas micelares de forma a tentarmos resgatar as principais características dos modelos de agregação em duas e três dimensões. Definiremos uma hamiltoniana para o sistema, encontraremos a sua grande função de partição e, a partir desta, calcularemos as probabilidades de encontrarmos agregados na rede. Estas probabilidades estão

relacionadas com as curvas de distribuição de agregados (histogramas) e também com a concentração micelar crítica (CMC), duas características marcantes dos sistemas micelares.

Sistemas micelares em duas e três dimensões são em geral modelados em redes nas quais as anfífilas ocupam cadeias de sítios da mesma forma que os polímeros, e onde o solvente da solução ocupa os sítios restantes. O modelo em uma dimensão apresentará certas modificações, sendo mapeado em um modelo do tipo Ising para spin 1 em uma rede unidimensional de tamanho L . As moléculas anfífilas serão representadas não mais por cadeias, mas sim por partículas correspondentes às componentes ± 1 do spin $S_i = 1$, enquanto que o solvente será representado por partículas cuja componente de spin é 0. O fato das anfífilas poderem assumir os valores ± 1 está relacionado com suas propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas. Se anfífilas vizinhas têm as mesmas componentes de spin, podemos pensar que duas cadeias carbônicas (ou duas cabeças hidrofílicas) estão em contato em um sistema real. De outra forma, dois spins vizinhos antiparalelos representam a repulsão entre a cabeça hidrofílica e a cauda hidrofóbica em sistemas anfífilicos.

Vamos definir a hamiltoniana do sistema como sendo:

$$H = -J \sum_{i=1}^L S_i S_{i+1}, \quad (38)$$

onde J representa a constante de acoplamento, e L o comprimento da rede. Devemos notar que a rede apresenta condições periódicas de contorno, ou seja, $S_{L+1} = S_1$. Com isto podemos calcular a função de partição canônica definida como:

$$Z_N = \sum'_{\{S_i\}} e^{-\beta H}, \quad (39)$$

onde $\beta = 1/k_B T$, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. A linha no somatório representa uma restrição sobre o número de moléculas na rede. Devido a essa restrição, o cálculo da função de partição canônica se torna muito difícil. Escolhemos então calcular a grande função de partição que nos liberará desse vínculo. A função de partição grande canônica é definida como:

$$\Xi = \sum_{N=0}^L e^{\beta \mu N} Z_N, \quad (40)$$

onde μ é o potencial químico e N é o número de partículas. Verificamos que já não há mais a restrição, pois o número de anfílicas não precisa ser mais fixo. Temos ainda a relação $N = \sum_{i=1}^L (S_i)^2$. Resta-nos encontrar uma solução para a grande função de partição. Para isto, recorreremos ao método da matriz de transferência. Vamos explicitar a grande função de partição:

$$\Xi = \sum_{\{S_i\}} \prod_{i=1}^L \exp \left[\beta J S_i S_{i+1} + \frac{\beta \mu}{2} (S_i)^2 + \frac{\beta \mu}{2} (S_{i+1})^2 \right]. \quad (41)$$

Definamos agora a função

$$R(S_i, S_{i+1}) = \exp \left[\beta J S_i S_{i+1} + \frac{\beta \mu}{2} (S_i)^2 + \frac{\beta \mu}{2} (S_{i+1})^2 \right], \quad (42)$$

que nos leva à equação

$$\Xi = \sum_{\{S_i\}} \prod_{i=1}^L R(S_i, S_{i+1}). \quad (43)$$

Podemos escrever a matriz R à partir dos possíveis valores de $R(S_i, S_{i+1})$ com $S_i = 0, \pm 1$ e $S_{i+1} = 0, \pm 1$:

$$R = \begin{pmatrix} e^{\beta J + \beta \mu} & e^{\frac{\beta \mu}{2}} & e^{-\beta J + \beta \mu} \\ e^{\frac{\beta \mu}{2}} & 1 & e^{\frac{\beta \mu}{2}} \\ e^{-\beta J + \beta \mu} & e^{\frac{\beta \mu}{2}} & e^{\beta J + \beta \mu} \end{pmatrix}, \quad (44)$$

e, utilizando-se as propriedades das matrizes, chegamos à igualdade:

$$\Xi = \text{Tr}[R^L], \quad (45)$$

onde Tr significa o traço de uma matriz. Como a matriz R é simétrica e possui determinante diferente de zero, é garantida a sua diagonalização. Portanto, através de seus autovalores, podemos encontrar a matriz que diagonaliza R . Esta será importante no método da matriz de transferência. Chamando de U a matriz que diagonaliza R , podemos escrever:

$$\Xi = \text{Tr}[RR\dots R] = \text{Tr}[UU^{-1}RUU^{-1}RUU^{-1}\dots UU^{-1}RUU^{-1}]. \quad (46)$$

Definindo $R' = U^{-1}RU$ temos

$$\Xi = Tr[U'R'R'..R'U^{-1}] = Tr[R'R'...R'] = Tr[(R')^L] = \lambda_1^L + \lambda_2^L + \lambda_3^L, \quad (47)$$

onde λ_1 , λ_2 e λ_3 são os autovalores de R . Encontramos então uma forma fechada para a função de partição grande canônica. No limite termodinâmico definimos então o grande potencial termodinâmico por partícula dado por:

$$\Phi = -(\beta)^{-1} \ln(\lambda), \quad (48)$$

sendo λ o maior autovalor da matriz de transferência, que pode ser escrito como:

$$\lambda = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{a}{b} + ab + \sqrt{\left(1 - 2\frac{a}{b} - 2ab + \frac{a^2}{b^2} + 2a^2 + a^2b^2 + 8a\right)} \right], \quad (49)$$

onde definimos que $a = \exp(\beta\mu)$ e $b = \exp(\beta J)$.

O próximo passo consiste em calcular a probabilidade de encontrarmos agregados neste sistema. Um agregado de tamanho n é definido como uma sequência de spins da forma: $0 : \pm 1 : \pm 1 : \pm 1 \dots \pm 1 : \pm 1 : 0$, onde temos n spins diferentes de zero, e nas extremidades os spins devem ter valor 0. Nesse sentido, agregados de tamanho n com diferentes orientações de spin poderiam representar micelas com diferentes energias internas. Isso estará também associado com as diferentes conformações das cadeias anfífilas reais. Assim, a probabilidade de encontrarmos um conjunto de n spins com valores ± 1 é dada pela expressão:

$$P(S) = P(S_k, S_{k+1}, \dots, S_{k+n+1}, S_{k+n+2}/0, \pm 1, \dots, \pm 1, 0) = \frac{1}{\Xi} \langle \delta_{S_k,0} (1 - \delta_{S_{k+1},0}) \dots (1 - \delta_{S_{k+n+1},0}) \delta_{S_{k+n+2},0} \rangle, \quad (50)$$

onde o colchete representa:

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_{\{S_i\}} \prod_{i=1}^L \varepsilon e^{\beta J S_i S_{i+1} + \frac{\beta\mu}{2} (S_i)^2 + \frac{\beta\mu}{2} (S_{i+1})^2}, \quad (51)$$

e os $\delta_{S_k,0}$ são os deltas de Kronecker. Definindo $\delta_{S_k,0} = 1 - S_k^2$, vemos que as

propriedades da função delta são satisfeitas e chegamos ao seguinte resultado:

$$P(S) = \frac{1}{\Xi} \langle (1 - S_k^2) S_{k+1}^2 \dots S_{k+n+1}^2 (1 - S_{k+n+2}^2) \rangle. \quad (52)$$

Percebemos que o problema se reduz ao cálculo do valor médio de um produto de spins. Utilizando-se novamente do método da matriz de transferência, temos:

$$P(S) = \frac{1}{\Xi} \sum_{\{S_i\}} R(S_1, S_2) \dots R(S_{k-1}, S_k) (1 - S_k^2) R(S_k, S_{k+1}) \dots R(S_{k+n+1}, S_{k+n+2}) (1 - S_{k+n+2}^2) R(S_{k+n+2}, S_{k+n+3}) \dots R(S_{L-1}, S_L), \quad (53)$$

que, com as matrizes que diagonalizam R sendo colocadas de forma conveniente, leva-nos à:

$$P(S) = \frac{1}{\Xi} \text{Tr} [UU^{-1}RUU^{-1} \dots UU^{-1}RUU^{-1} (\underline{1} - S^2)R \dots R(\underline{1} - S^2)UU^{-1}RUU^{-1} \dots R]. \quad (54)$$

O símbolo $\underline{1}$ representa a matriz unitária e S^2 é o quadrado da matriz S_z para spin 1, ou seja:

$$S_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (55)$$

Após algumas simplificações chegamos a:

$$P(S) = \frac{1}{\Xi} \text{Tr} [UR' \dots R'U^{-1}(\underline{1} - S^2)R \dots R(\underline{1} - S^2)UR' \dots R'U^{-1}] = \frac{1}{\Xi} \text{Tr} [(R')^{L-n-1}U^{-1}(\underline{1} - S^2)R \dots R(\underline{1} - S^2)U]. \quad (56)$$

Esta equação matricial é bastante simples, o que nos possibilita encontrar facilmente as distribuições de agregados em função da temperatura e do potencial químico. Outras grandezas de interesse podem ser obtidas a partir desta equação, dentre elas o valor médio da concentração de anfílicas, que é dada por:

$$\rho = \frac{1}{\Xi} \text{Tr} [(R')^L U^{-1} S^2 U], \quad (57)$$

e que no limite termodinâmico nos fornece:

$$\rho = \frac{1}{4} \frac{(bc + ab^2 - b - 3a)(2b^2 + bc - b + a + ab^2)}{bc(ab^2 - a - b - b^2)}, \quad (58)$$

com $c = \sqrt{(1 - 2(a/b) - 2ab + (a^2/b^2) + 2a^2 + a^2b^2 + 8a)}$.

Esta equação nos retorna a probabilidade de encontrarmos um determinado spin com valor ± 1 . O gráfico da variação do potencial químico reduzido $\beta\mu$ em função da concentração total de anfílicas ρ para $J = 1$ e $\beta = 2,5$ é mostrado na figura 36.

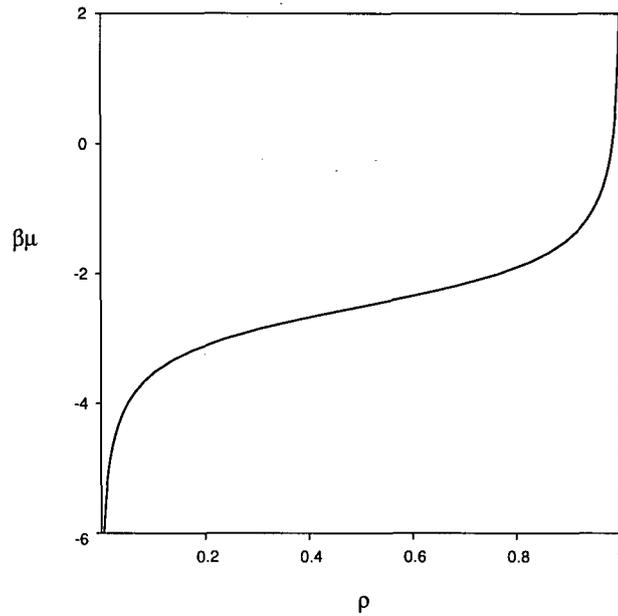


Figura 36: Concentração de anfílicas ρ versus potencial químico reduzido $\beta\mu$ para $\beta J = 2,5$.

Verificamos que o comportamento dessa curva é o esperado, já que temos um limite de altas e baixas concentrações para valores grandes e pequenos do potencial químico. Facilmente verificamos que no limite $\mu \rightarrow \infty$, a rede fica saturada pelas anfílicas, e temos o equivalente ao caso usual do modelo de Ising para spin $S = 1/2$.

Uma propriedade importante acerca dos sistemas micelares é vista na chamada curva da concentração micelar crítica. Esta curva dá a variação da concentração de anfílicas isoladas em função da concentração total de anfílicas. Para os

modelos em duas e três dimensões, observa-se um crescimento na concentração de moléculas isoladas seguido de um platô. Este é um indicativo de que as anfílicas acrescentadas ao sistema não ficam dispersas na solução, sendo portanto assimiladas por algum agregado da solução. A figura 37 nos mostra uma curva semelhante a da CMC para $\beta J = 2, 5$. Devemos notar que, no limite de baixíssimas concentrações, a curva adquire o comportamento de um gás ideal.

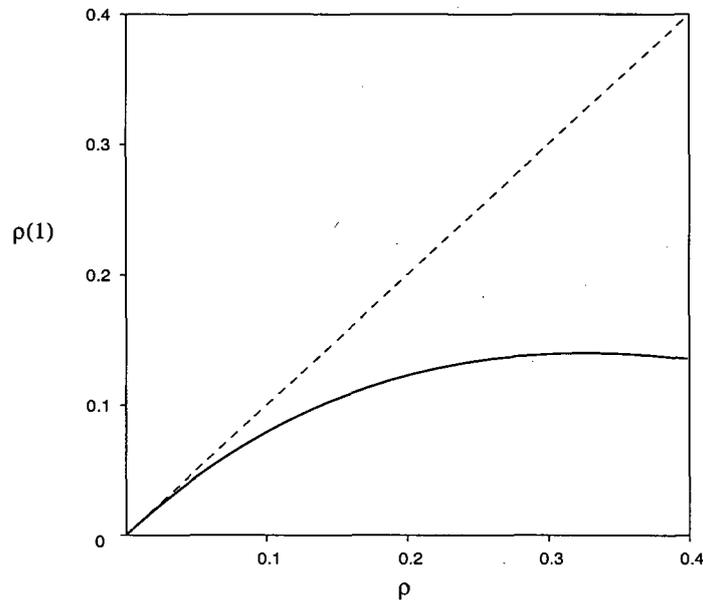


Figura 37: Concentração de anfílicas isoladas $\rho(1)$ em função da concentração total ρ para $\beta J = 2, 5$. A linha tracejada representa o comportamento de um gás ideal.

É importante lembrarmos que o aparecimento de uma platô na curva de CMC não é uma condição suficiente para caracterizarmos o aparecimento de agregados do tipo micelares. Para isto, devemos verificar a existência de um máximo e de um mínimo locais na distribuição de tamanhos de agregados. As figuras 38 e 39 mostram estas distribuições para duas concentrações de anfílicas.

Para baixas concentrações (figura 38), a curva decresce monotonicamente, enquanto para concentrações maiores (figura 39), vemos o aparecimento de um pico na curva de distribuição, mas não um mínimo local. Nenhum dos dois casos representa um sistema do tipo micelar. Um gráfico generalizando o comportamento da distribuição de tamanhos é mostrado na figura 40. Nesta figura, temos a densidade de moléculas agregadas em função da densidade total de anfílicas. É

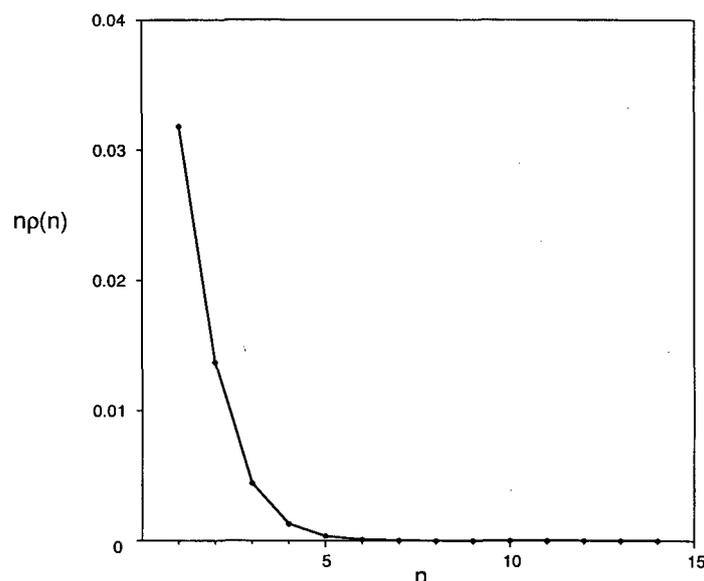


Figura 38: Concentração de moléculas agregadas $n\rho(n)$ em função do tamanho dos agregados n para $\rho = 5\%$ e $\beta J = 2,5$. A linha serve como guia para os olhios.

importante notarmos que, para certos valores do potencial químico, agregados de maior tamanho têm sua concentração aumentada em relação aos menores. Esta preferência na agregação em determinados tamanhos, não comprova a existência de agregados do tipo micelares já que há uma pequena concentração de anfífilas isoladas. Concluimos que este modelo unidimensional não exhibe agregados do tipo micelares, já que as curvas de distribuição não apresentam o máximo e mínimo característicos desse tipo de agregação.

Tendo em vista o resultado exato obtido para este modelo, podemos nos perguntar quais as dinâmicas que conduzem esse sistema a um estado de equilíbrio. Elas também serão úteis para realizarmos simulações computacionais neste sistema. Empregando o método de Monte Carlo, podemos fazer uso de basicamente duas dinâmicas: a primeira, chamada de Kawasaki[29], na qual dois sítios vizinhos têm os seus spins trocados ("exchange"), e que mantém a magnetização total do sistema constante, e a segunda, chamada de dinâmica de Glauber ("spin-flip")[30] que muda o spin de um determinado sítio, implicando em uma mudança na magnetização. Observando-se a restrição imposta à função de partição do modelo acima (o número de sítios com spin igual a zero deve permanecer constante),

podemos pensar que o uso da dinâmica de Kawasaki (que realiza troca entre spins) seria suficiente. No entanto, essa restrição na função de partição não impede que o sistema tenha uma variação em sua magnetização, e desta forma, utilizamos também a dinâmica de Glauber .

Veremos agora como o sistema descrito acima pode ser simulado utilizando-se o método de Monte Carlo. Em uma rede unidimensional representada por um vetor de tamanho $L = 10000$, dispomos aleatoriamente um dado número de spins ± 1 de forma que metade deles sejam positivos. O número de spins diferentes de zero nos dará a concentração total de anfífilas. Os sítios restantes são preenchidos com spin $S = 0$, representando assim as moléculas de solvente. Dada esta configuração aleatória, iniciamos a simulação sorteando aleatoriamente um spin. Com uma probabilidade q escolhemos realizar o processo de Kawasaki, que consiste em sortearmos um dos dois primeiros vizinhos deste spin e fazermos uma troca entre os spins sorteados. Com uma probabilidade $1 - q$, escolhemos a dinâmica de Glauber que consiste na inversão do spin do sítio sorteado caso este tenha componente ± 1 . Realizada uma das duas dinâmicas, verificamos a variação da energia total do sistema. Se esta variação for negativa, aceitamos a alteração dos spins com probabilidade igual a 1. Caso a variação da energia seja positiva, a alteração é aceita com probabilidade $e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$ (algoritmo de Metropolis). Definimos um passo de Monte Carlo (MCs) como sendo um número de tentativas de mudança igual ao número de sítios da rede. Tendo o sistema termalizado, o que ocorre em aproximadamente 50000 MCs, começamos a fazer medidas da distribuição de agregados a cada MCs. O gráfico da figura 39 exhibe os resultados exatos e da simulação para $\beta = 2,5$; $q = 0,5$ e $\rho = 50\%$.

Podemos verificar que os resultados das simulações estão de acordo com os resultados exatos para $q = 1/2$, entretanto existe ainda uma questão a ser discutida. O parâmetro q , que nos fornece a probabilidade de executarmos a dinâmica de Kawasaki, é importante para a simulação? Observemos o gráfico da figura 41.

Como deveríamos esperar, a curva de distribuição para $q = 0$ é muito diferente do resultado exato, já que a dinâmica de Glauber não é capaz de modificar o número inicial de agregados. Para $q = 1$, percebemos que os resultados da simulação também não estão de acordo com o resultado exato, já que representa um modelo com magnetização constante, ou seja, não percorremos todo o espaço de fase do sistema. Valores intermediários de q levam a uma concordância entre

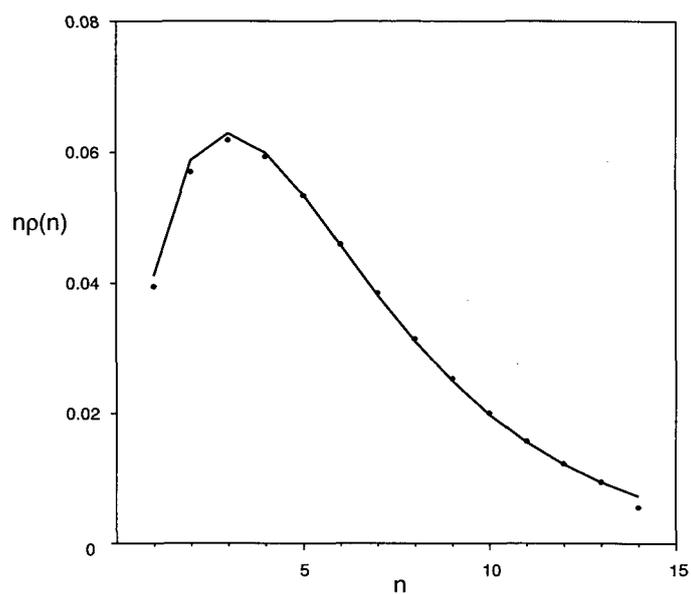


Figura 39: Concentração de moléculas agregadas $n\rho(n)$ em função do tamanho de agregados n para $\beta J = 2,5$ e $\rho = 50\%$. A linha cheia representa o resultado exato, enquanto os círculos representam os resultados da simulação para $q = 0,5$.

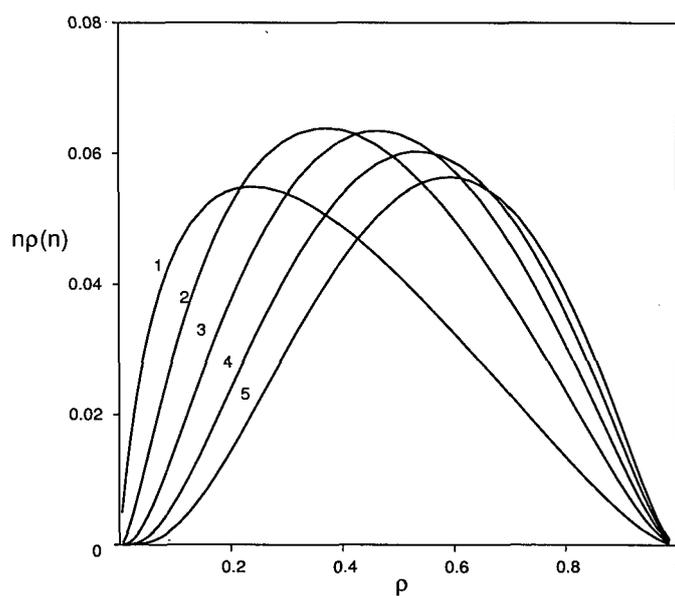


Figura 40: Concentração de moléculas agregadas $n\rho(n)$ em função da concentração total ρ de anfífilas para vários tamanhos de agregados. Utilizamos $\beta J = 2,5$.

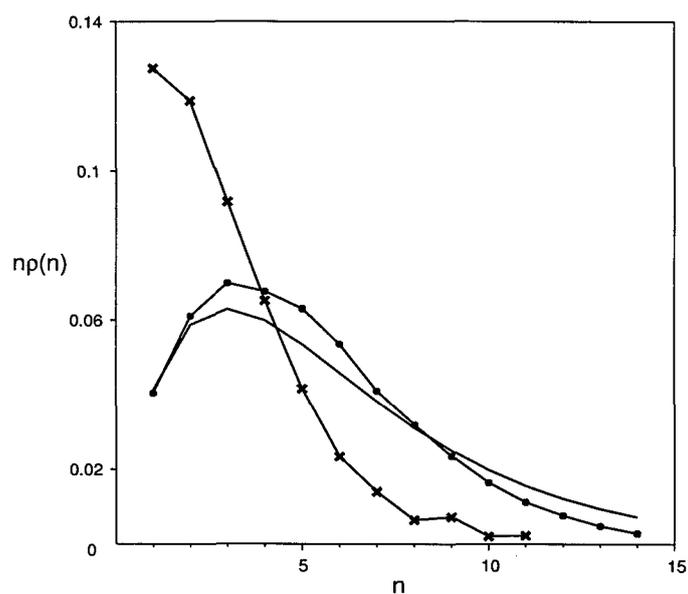


Figura 41: Gráfico da concentração $n\rho(n)$ em função do tamanho n para $\beta J = 2, 5$ e $\rho = 50\%$. Os círculos representam simulações para $q = 1$, enquanto as cruzes representam simulações para $q = 0$. A linha cheia indica a solução exata.

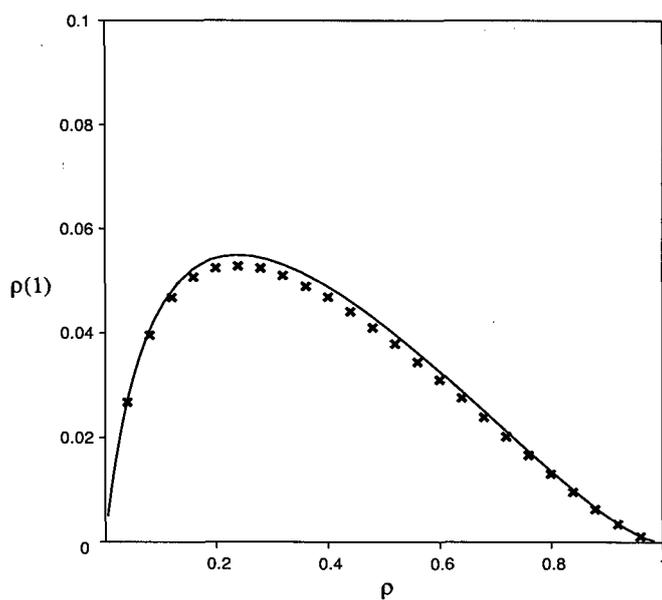


Figura 42: Gráfico da concentração de anfílicas isoladas $\rho(1)$ em função da densidade total ρ para $\beta J = 2, 5$. A linha cheia representa o resultado exato, e as cruzes indicam os resultados para uma simulação onde $q = 1/2$.

as simulações e a curva analítica. Este é um indicativo de que as duas dinâmicas são necessárias, mas a proporção com a qual estas são executadas não é crítica, principalmente em simulações com um grande número de MCs[31]. A figura 42 mostra novamente a concordância entre os valores exatos e os obtidos através das simulações para a variação da concentração de anfífilicas isoladas em função da concentração total. O fato de ambas as dinâmicas neste caso não serem competitivas (ambas levam a um estado de menor energia) pode ser uma explicação para os resultados acima.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho estudamos um modelo para a formação de agregados micelares a partir de uma solução diluída de moléculas anfifílicas. Estudamos os métodos de simulação computacional conhecidos na literatura como método de Monte Carlo e dinâmica molecular justificando a aplicação do primeiro em nossa pesquisa. Desenvolvemos um modelo simplificado para sistemas micelares, e elaboramos códigos para simulações em uma, duas e três dimensões. Discutimos alguns aspectos importantes referentes à correlação, tamanho finito e problemas de implementação do modelo. Analisando os resultados exibidos nas seções 3 e 4, concluímos que os modelos em duas e três dimensões representam bem a fenomenologia dos sistemas micelares, mesmo sendo bastante simplificados, refletindo de forma coerente o comportamento experimental das curvas de CMC e dos histogramas de tamanhos de agregados. O modelo unidimensional não apresentou as características essenciais dos sistemas micelares, mas permitiu formular um modelo de spin $S = 1$ e que pode ser utilizado em dimensões maiores. Por último, verificamos a íntima relação entre a existência de agregados micelares e a concentração total de anfifílicas, bem como os efeitos da temperatura na correta caracterização de um sistema micelar.

Como proposta futura temos o aprimoramento dos modelos de spin e de cadeias, no qual, acrescentar-se-ia um maior número de hipóteses físicas de forma a aproximá-lo mais da realidade. Estudariamos, por exemplo, moléculas anfifílicas na interface entre dois meios (água e óleo), misturas entre diferentes tipos de surfactantes e misturas com outras moléculas, o que poderá levar a aplicação dessas mesmas técnicas ao estudo de catálise em sistemas micelares. Para o modelo de spins, o desenvolvimento de simulações em dimensões maiores que 1, poderá trazer informações sobre a validade desse modelo na representação dos sistemas micelares.

6 APÊNDICE

DETALHES DAS SIMULAÇÕES

Como havíamos discutido anteriormente, a complexidade do sistema de anfílicas em uma rede e o grande número de passos de Monte Carlo, tornam o tempo de simulação um fator significativo. Para minimizarmos o tempo de simulação, utilizamos alguns artifícios que serão apresentados a seguir. Pelo algoritmo da seção 7, e lembrando a equação 27, percebemos que em cada tentativa de movimentação de uma molécula na rede, devemos fazer o cálculo da variação da energia total do sistema. Esta é obtida a partir da soma do número de ligações de cada tipo. Assim, à medida que aumentamos o tamanho da rede, o tempo necessário para encontrar e contar tais ligações aumenta de forma relevante. Utilizamos então uma maneira mais rápida de realizar tal contagem. Facilmente observamos que a variação total da energia está relacionada tão somente com a variação da configuração nas vizinhanças das moléculas a serem movimentadas, ou seja, o número de ligações que serão contadas reduz-se a pouco mais do que o dobro do número de segmentos de uma molécula anfílica.

As simulações para o modelo em uma dimensão são trivialmente realizadas, já que, na realidade, estamos tratando de um modelo semelhante ao de Ising. Entretanto, dois pontos no algoritmo são críticos em relação ao tempo de simulação. O primeiro está relacionado com a execução da dinâmica de Glauber e o segundo com a contagem dos agregados.

Como a dinâmica de Glauber é aplicada somente aos spins de valor ± 1 (anfílicas), temos que um simples sorteio de um sítio para a realização do mesmo, envolve um longo tempo para baixas concentrações de anfílicas (vários dos sorteios resultam em sítios com spin igual a zero). Para contornarmos esta situação, fazemos uma lista de sítios ocupados por anfílicas dentro da qual realizamos os sorteios. Temos assim, um aumento significativo da performance em sistemas diluídos.

A contagem dos agregados também é crítica, e vários são os algoritmos que podem ser empregados. Em nosso trabalho desenvolvemos dois tipos com propriedades bastante características: o algoritmo do tipo I, que consome elevado tempo de CPU mas pouca memória RAM, e o do tipo II, que requerer um tempo de CPU reduzido mas que, no entanto, necessita de elevada quantidade de

memória. Para redes de tamanho $L = 10000$, o algoritmo do tipo II foi o mais eficiente devido ao tamanho moderado da rede. Já para redes da ordem de 2^{16} sítios é necessário o algoritmo do tipo I, pois com redes desta dimensão, o consumo de memória pode chegar a valores acima de $300MB$.

Outro detalhe importante está relacionado com o gerador de números aleatórios. Sendo esta a função mais utilizada durante a execução do programa, percebemos que a escolha de um bom gerador (rápido e de longa periodicidade), é imprescindível. O gerador utilizado em nossas simulações não é o mais rápido, no entanto, é de grande periodicidade. Propomos que, para pequenas simulações (testes), sejam usados geradores mais rápidos (de menor periodicidade). Mais informações podem ser encontradas na referência [16] juntamente com o código fonte de outros geradores.

As linguagens empregadas na implementação do algoritmo foram o Fortran 77 da GNU e o Fortran 90 da Lahey. Utilizamos preferencialmente o Fortran 90 nas simulações dos modelos em duas e três dimensões devido ao seu melhor desempenho (as simulações eram cerca de 40% mais rápidas que as realizadas em Fortran 77). O modelo unidimensional foi simulado em máquinas com Fortran 77, e no sistema operacional Linux. As novas funções tais como alocação dinâmica de memória e a modularização das variáveis encontradas no Fortran 90 facilitaram a otimização do uso da memória e a implementação dos programas em si. Os computadores utilizados foram: PCs Athlon 700MHz, Pentium 200MHz, 166MHz, 133MHz, Pentium II 400MHz, Pentium III 600MHz e estações de trabalho SparcStation 4 de 100MHz. Podemos ver o desempenho de cada máquina em um teste comparativo no qual geramos 10^8 números aleatórios com a subrotina RAN1 compilada em Fortran 77:

| Computador | Tempo de execução |
|------------------------|-------------------|
| SparcStation 4* 100MHz | 208s |
| Pentium 133MHz | 153s |
| Pentium 166MHz | 122s |
| Pentium 200MHz | 103s |
| Pentium II 400MHz | 18s |
| Pentium III 600MHz | 15s |
| Athlon 700MHz | 13s |

* Fortran 77 da GNU rodando no sistema operacional Linux.

O mesmo comparativo é feito compilando RAN1 em Fortran 90:

| Computador | Tempo de execução |
|----------------|-------------------|
| Pentium 133MHz | 86s |
| Pentium 166MHz | 71s |
| Pentium 200MHz | 60s |

As simulações para os sistemas em duas e três dimensões gastam aproximadamente 12 horas em um Pentium 200MHz para uma rede em 3 dimensões de lado $L = 40$ e 2×10^5 passos de Monte Carlo, enquanto as simulações do sistema unidimensional gastam cerca de 15 minutos em um Pentium III 600MHz para uma rede com 10^4 sítios e $1,5 \times 10^4$ MCs.

Referências

- [1] D. R. Karsa, *Industrial Applications of Surfactants*, Royal Society Chemistry, London (1988).
- [2] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, Wiley, New York (1980).
- [3] Th. F. Tadros, *Surfactants*, Academic Press, London (1983).
- [4] G. S. Hartley, *Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts*, Hermann, Paris (1936).
- [5] H. Wennerstrom and B. Lindman, *Phys. Rep.* **52**, 1 (1979).
- [6] Y. Chevalier and T. Zemb, *Rep. Prog. Phys.* **53**, 279 (1990).
- [7] *Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers*, edited by W. Gelbart, A. Ben-Shaul and D. Roux, Springer, New York (1994).
- [8] K. L. Mittal, *Micellization, Solubilization and Microemulsion*, Plenum Press, New York (1977).
- [9] A. T. Bernardes, Vera B. Henriques and P. M. Bisch, *J. Chem. Phys.*, **101**, 645 (1994).
- [10] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London (1992).
- [11] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley & Sons, New York (1985).
- [12] P. H. Nelson, G. C. Rutledge and T. A. Hatton, *J. Chem. Phys.* **107**, 10777 (1997).
- [13] F. K. von Gottberg, K. A. Smith, and T. A. Hatton, *J. Chem. Phys.* **106**, 9850 (1997).
- [14] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulations on Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1987).

- [15] M. E. J. Newman and G. T. Barkema, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Oxford, New York (1999).
- [16] W. H. Press, W. T. Vetterling, S. A. Teukolsky and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing*, Cambridge, New York (1996).
- [17] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [18] C. M. Care, *J. Chem. Phys.* **20**, 689 (1987).
- [19] Claudio Saburo Shida, *Estudos Físico-Estatísticos e Computacionais dos Modelos de Soluções de Rede de Misturas Simples, de Anfílicos de Cauda Única e de Cauda Dupla*, Instituto de Física, USP (1998).
- [20] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill, New York (1965).
- [21] R. G. Larson, *J. Chem. Phys.* **96**, 7904 (1992).
- [22] M. Girardi and W. Figueiredo, *J. Chem. Phys.* **112**, 4833 (2000).
- [23] E. A. G. Aniansson and S. N. Wall, *J. Phys. Chem.* **78**, 1024 (1974).
- [24] J. N. B. de Moraes and W. Figueiredo, *J. Chem. Phys.* **110**, 2264 (1999).
- [25] J. R. Henderson, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2316 (1996).
- [26] C. J. Thompson, *Mathematical Statistical Mechanics*, Princeton, New Jersey (1972).
- [27] D. Duque and P. Tarazona, *J. Chem. Phys.* **107**, 10207 (1997).
- [28] A. B. Kolomeisky and B. Widom, *Faraday Discuss.* **112**, 81 (1999).
- [29] K. Kawasaki, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and M. S. Green, vol.4, Academic, London (1974).
- [30] R. J. Glauber, *J. Math. Phys.* **4**, 294 (1963).
- [31] M. Girardi and W. Figueiredo, *Phys. Rev. E* **62**, 8344 (2000).