

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Física
Curso de Pós-Graduação em Física

Modelos estatísticos para a água e para soluções diluídas de anfifílicas

MAURICIO GIRARDI

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

Orientador: Prof. Dr. Wagner Figueiredo

Florianópolis, 28 de julho de 2004

Agradecimentos

- Ao professor Wagner Figueiredo, pela excelente orientação, apoio e amizade.
- A minha esposa, pelo amor, carinho, dedicação e paciência.
- A minha família, por ser sempre o meu alicerce.
- Aos meus amigos, pelo companheirismo e ajuda incondicionais.
- Ao CNPq e FUNCITEC pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho estudamos alguns modelos estatísticos para a água e para soluções de moléculas anfifílicas. Obtivemos as propriedades termodinâmicas do modelo da *água quadrada* em um campo elétrico externo a partir de cálculos analíticos exatos e de soluções de campo médio, bem como por meio de simulações de Monte Carlo no ensemble canônico. Observamos o aparecimento de uma transição de fases induzida pelo campo quando a temperatura do sistema tende a zero, e verificamos um máximo no número de pontes de hidrogênio para um valor não nulo do campo externo.

Em um outro estudo realizamos cálculos de campo médio em um modelo geométrico para a água em duas dimensões, obtendo o seu diagrama de fases no plano pressão versus temperatura, e a dependência da densidade e do número de pontes de hidrogênio com a temperatura e a pressão do sistema. Também para a água, desenvolvemos um modelo de trímeros interagentes em uma rede triangular, e estimamos suas propriedades termodinâmicas a partir de simulações de Monte Carlo no ensemble multicanônico. Essas simulações forneceram medidas diretas da entropia configuracional do sistema, bem como facilitaram a identificação de transições de fases de primeira ordem entre estados de diferentes densidades.

Investigamos também modelos de agregação com propriedades semelhantes às aquelas observadas em sistemas micelares. Dois modelos do tipo gás de rede, um com n estados e interações de pares, e outro com interações de pares e tripletos, foram explorados usando-se aproximações de campo médio usual e simulações computacionais. Verificamos que, apesar de sua simplicidade, os modelos apresentam comportamento similar ao de soluções de anfifílicas: a presença de uma concentração micelar crítica, e os mínimo e máximo locais na curva de distribuição de agregados.

Por fim, analisamos alguns aspectos dinâmicos da agregação micelar, por meio da determinação dos tempos característicos de entrada e saída de anfifílicas de agregados (τ_1), e de formação/dissolução micelar (τ_2).

Abstract

In this work we have studied some statistical models for water and for solutions of amphiphilic molecules. We obtained the thermodynamic properties of the *square water* model in an external electric field through exact and mean field calculations, and by performing Monte Carlo simulations in the canonical ensemble. A phase transition induced by the external field was observed at zero temperature, and a maximum on the number of hydrogen bonds for a non-zero value of the external field.

In another study, we performed mean-field calculations for a two dimensional geometric model for the water, and determined its pressure-temperature phase diagram, and the total density and number of hydrogen bonds dependence on the pressure and temperature of the system. Also for the water, we developed a model of interacting trimers on a triangular lattice, and estimated its thermodynamic properties by multicanonical Monte Carlo simulations. These simulations gave us direct measures of the configurational entropy of the system, and made easier the identification of the first-order phase transition between states of different densities.

We also investigated two lattice models that have some resemblance to the aggregation of amphiphilic molecules in water. In one of these models, the particles interact pairwise and can assume n different states, and in the other models we have pair and three-body interactions. These models were explored by the usual mean-field calculations and by computer simulations. We have seen that, despite the simplicity of these models, they present some characteristics similar to those of micellar systems: a critical micellar concentration, and the local minimum and maximum in the aggregate size distribution curve.

Finally, we have analyzed some dynamical aspects of the micellar aggregation, determining the characteristic times of the exiting/entering of amphiphiles from/to micellar aggregates (τ_1), and the micelle formation/breakdown (τ_2).

Sumário

1	Introdução	6
2	Modelos simplificados para a água	16
2.1	<i>Água quadrada</i> em um campo elétrico	16
2.1.1	Modelo	17
2.1.2	Simulações de Monte Carlo	19
2.1.3	Cálculo exato e de campo médio	20
2.2	Modelo de Collins restrito e com HBs	33
2.2.1	Modelo corrigido e cálculos de campo médio	35
2.2.2	Resultados	39
2.3	Modelo de três sítios para a água	47
2.3.1	Modelo	48
2.3.2	Estado fundamental	49
2.3.3	Simulações de Monte Carlo	50
2.3.4	Resultados	56
3	Modelos simplificados para soluções de anfílicas	66
3.1	Introdução	66
3.2	Modelo de gás de rede com interações de três corpos	67
3.2.1	Cálculo exato e simulações	69
3.2.2	Estudo da cinética da formação micelar	78
3.2.2.1	Resultados	80
3.3	Modelo de n estados	86
3.3.1	Cálculo exato e simulações	87
4	Conclusões e Perspectivas	95

Capítulo 1

Introdução

A água é uma das mais importantes e intrigantes substâncias na natureza [1, 2]. Ela é o único composto no meio ambiente que está presente nos estados sólido, líquido e gasoso naturalmente [2–5]. Suas propriedades são bastante diversas daquelas dos fluidos comuns, apresentando efeitos até mesmo não intuitivos. Podemos citar como exemplo o fato da densidade da fase sólida da água ser mais baixa que aquela da fase líquida, e o fato da água aquecida, sob condições particulares, congelar mais rapidamente que a água a temperatura ambiente. Existe ainda uma lista de propriedades termodinâmicas não usuais tais como as altas capacidade térmica, viscosidade e tensão superficial, o mínimo na compressibilidade isotérmica a 46°C , e o aumento, com a diminuição da temperatura, do calor específico à pressão constante.

Outra forma de percebermos a complexidade da água é observando o seu diagrama de fases (figura 1.1). Podemos distinguir pelo menos 17 fases sólidas, entre amorfas e cristalinas com diferentes estruturas, e com densidades que variam desde 0.92 até 2.51 g/cm^3 . Vemos ainda dois pontos críticos e onze pontos triplos. Na tabela 1.1 enumeramos os valores das pressões e temperaturas dos pontos triplos presentes no diagrama de fases da água. Atualmente, sabe-se que este comportamento atípico da água está relacionado, em grande parte, com o ordenamento local imposto pelas pontes de hidrogênio [2, 3, 6], que formam uma rede que percola mesmo na fase líquida [2].

Devido à estrutura das moléculas de água, nas quais o átomo de oxigênio dispõe de dois elétrons de valência livres, até dois hidrogênios de outras moléculas de água podem permanecer momentaneamente ligados a esta molécula, formando então as pontes de hidrogênio (HBs). Para que este fenômeno ocorra, é necessário que as moléculas de água estejam devidamente orientadas. Observa-se que a presença de HBs leva a um

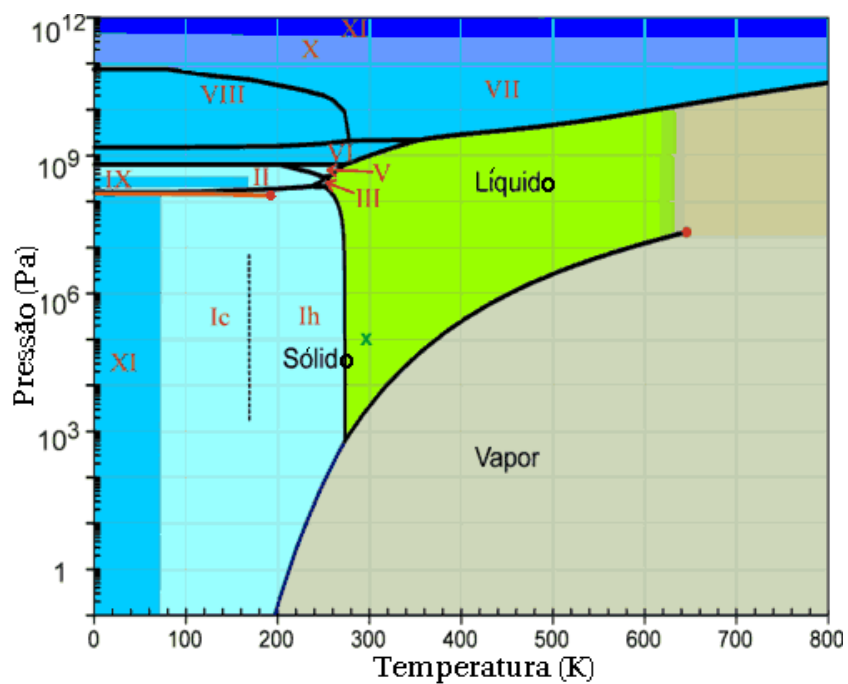


Figura 1.1: Diagrama de fases da água no plano pressão versus temperatura. Gráfico adaptado da referência 1

Pontos triplos			MPa	$^{\circ}\text{C}$
líquido	gás	Ih	0.000611657	0.010
líquido	Ih	III	207.5	-22.0
Ih	II	III	212.9	-34.7
II	III	V	344.3	-24.3
líquido	III	V	346.3	-17.0
II	V	VI	~620	~-55
líquido	V	VI	625.9	0.16
VI	VII	VIII	2100	~5
líquido	VI	VII	2200	81.6
VII	VIII	X	62000	-173
líquido	VII	X	43000	>700

Tabela 1.1: Temperaturas e pressões dos pontos triplos da água. Tabela adaptada da referência 1.

congelamento dos graus de liberdade orientacionais da água. Com isto, em regiões do meio aquoso em que se formam as HBs, verifica-se uma diminuição na entropia, bem como um baixo valor da densidade (resultante da geometria tetraédrica formada). A água apresenta também ligações intermoleculares do tipo van der Waals, que são orientacionalmente independentes, e que favorecem configurações com densidades mais altas. A presença destes dois tipos de ligações (pontes de hidrogênio e ligações de van der Waals) resultam na riqueza de propriedades observadas nas várias fases da água.

Devemos salientar que nem todos os detalhes sobre a relação entre a ordem translacional/orientacional imposta pelas pontes de hidrogênio, e as propriedades termodinâmicas e cinéticas da água foram até hoje esclarecidos [4]. Este é um campo de estudo muito rico, para o qual grandes esforços em física teórica e experimental foram realizados nas últimas décadas, sendo que as simulações computacionais têm um papel de destaque. Em particular, o efeito da estruturação das pontes de hidrogênio presentes na água sobre o comportamento de moléculas de interesse biológico é, sem dúvida, um dos problemas de maior interesse tanto em ciências biológicas quanto na física. A água possui propriedades de dissolução muito características, tal como a hidratação hidrofóbica, que é o fator mais relevante na segregação de moléculas hidrofóbicas, cujos mecanismos ainda não estão totalmente compreendidos [7].

Modelos para a água

Podemos dividir de maneira rudimentar em duas classes os modelos empregados no estudo da água: os modelos microscópicos, em que se consideram os detalhes de sua estrutura molecular, e os modelos estatísticos, onde reduz-se ao máximo o número de parâmetros do sistema a fim de se observar a relevância de cada um deles nas propriedades físicas do sistema.

Por intermédio de simulações de dinâmica molecular, modelos microscópicos empregando diferentes potenciais de interação foram estudados nos últimos anos para se analisar o comportamento da água em uma larga faixa de valores dos parâmetros externos tais como a pressão e a temperatura. [6, 8–11]. A tabela 1.2 mostra os valores de algumas grandezas obtidas por intermédio de simulações computacionais de vários modelos para água comparados com os valores medidos experimentalmente. Cada potencial (modelo) desenvolvido é capaz de descrever uma dada propriedade microscópica relativa a água em suas diversas fases, com maior ou menor precisão (veja tabela 1.2).

Como exemplo de alguns estudos recentes empregando modelos macroscópicos, te-

Modelo	Momento de dipolo, Debye	Constante dielétrica	Auto-difusão $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	Energia config. média, KJ mol^{-1}	Máx. da dens., °C	Coef. de expansão, $10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
SSD	2.35	72	2.13*	-40.2	-13	-
SPC	2.27	65	3.85	-41.0	-	-
SPC/E	2.35	71	2.49	-41.5*	-38	-
PPC	2.52	77	2.6	-43.2	+4*	-
TIP3P	2.35	82	5.19	-41.1	-13	9.2
TIP4P	2.18	-	3.29	-41.8	-25	4.4
TIP4P-FQ	2.64	79*	1.93	-41.4	+7	-
SWFLEX-AI	2.69	116	3.66	-41.7	-	-
TIP5P	2.29	81.5	2.62	-41.3	+4	6.3
POL5/TZ	2.71*	98	1.81	-41.5*	+25	-
Six-site	1.89	33	-	-	+14	2.4*
Experimental	2.95	78.4	2.30	-41.5	+3.984	2.53

Tabela 1.2: Tabela com várias grandezas físicas obtidas por simulações computacionais de modelos microscópicos para a água comparadas com os valores obtidos experimentalmente. Os dados são para temperatura $T = 25^\circ\text{C}$ e pressão $P = 1 \text{ atm}$. As grandezas com os menores desvios em relação aos dados experimentais estão marcados com (*). Tabela adaptada da referência 1

mos o caso da água super-congelada que foi estudado por Netz e colaboradores [12, 13] empregando-se o modelo SPC/E (*single point charge/extended*). Nesse estudo, o modelo SPC/E foi empregado por ser particularmente preciso na descrição das propriedades dinâmicas tanto da água pura, quanto de soluções aquosas de moléculas biológicas [14]. Foi observado que as propriedades dinâmicas anômalas da água (ex. difusões translacionais e rotacionais) podem ser relacionadas com suas propriedades estruturais e geométricas, tais como a distribuição do número de pontes de hidrogênio e a conectividade das moléculas com a vizinhança. Entretanto, o custo computacional das simulações em nível molecular ainda limita os tamanhos dos sistemas estudados (no trabalho em questão foram simuladas 216 moléculas de água) e o tempo real de evolução, impedindo a descoberta de efeitos de longo alcance e, freqüentemente, introduzindo erros sistemáticos [10].

Já no outro extremo dos métodos de modelagem, podemos enumerar alguns modelos estatísticos para a água que, embora bastante simples, trazem informações importantes sobre a estruturação de suas pontes de hidrogênio. Em especial, temos o modelo de rede chamado de *água quadrada* [15–18]. Nesse modelo, as moléculas de água são

representadas por um par de vértices dispostos em cada sítio de uma rede bidimensional. Verifica-se que não existe qualquer transição de fases, ou seja, este modelo não é capaz de representar a transição líquido-sólido. Entretanto, ele contém inúmeras informações a respeito do número de HBs formadas pela água, bem como da solubilidade e da separação de fases na presença de soluto. Em particular, para temperatura nula (o chamado *gelo quadrado*) pode-se obter a entropia configuracional das pontes de hidrogênio, que é uma ótima estimativa da entropia residual do gelo. Mostraremos mais adiante alguns resultados interessantes obtidos com a introdução de um campo elétrico de polarização ao modelo da *água quadrada*, ressaltando como a rede de HBs é modificada, não somente pelos efeitos da agitação térmica mas, também, pela presença de um campo de quebra de simetria.

Outro modelo muito interessante, que também parece simples e eficiente na simulação da água, é o chamado modelo Mercedes-Benz. Esse modelo foi introduzido por Ben-Naim [19] e estudado extensivamente por Silverstein e colaboradores [20] e por Southall e colaboradores [21] por meio de simulações computacionais no ensemble *NPT*, e por Truskett e Dill via uma aproximação de campo médio [22, 23]. Nesse sistema, as moléculas de água movem-se no espaço contínuo bidimensional, sendo mapeadas por discos divididos por eixos separados de um ângulo de 120° . As moléculas interagem aos pares por intermédio de potenciais do tipo Lenard-Jones, e por um termo que representa as pontes de hidrogênio. A contribuição das pontes é máxima quando dois eixos de diferentes moléculas são colineares. Nenhuma interação eletrostática é envolvida. Esse modelo captura várias propriedades da água, tais como a sua alta capacidade térmica, sua anomalia na densidade, e o efeito hidrofóbico, que foi testado pela inserção de moléculas não polares na água. Devemos salientar que as moléculas de água nesse modelo não possuem qualquer estrutura interna que evidencie os átomos de oxigênio e hidrogênio.

Assim, dependendo das informações que buscamos acerca das propriedades da água, devemos empregar uma ou outra abordagem: a microscópica ou a estatística. Desta forma, nesta Tese, vamos estudar alguns modelos estatísticos para a água [16, 24, 25] que, dada a sua simplicidade, foram tratados por métodos analíticos e de simulação computacional. O enfoque principal será na estruturação das pontes de hidrogênio, que parece desempenhar um papel relevante nos estados de agregação de moléculas de interesse biológico, tais como as moléculas anfifílicas.

Surfactantes em solução

As moléculas anfífilas, ou surfactantes, são compostas por cadeias carbônicas solúveis em óleo (a chamada cauda hidrofóbica), nas quais estão ligados radicais de maior solubilidade em água (a cabeça hidrofílica). Um surfactante típico pode ser visto na figura 1.2. Sabe-se que essas moléculas, quando em solução aquosa e em baixas con-

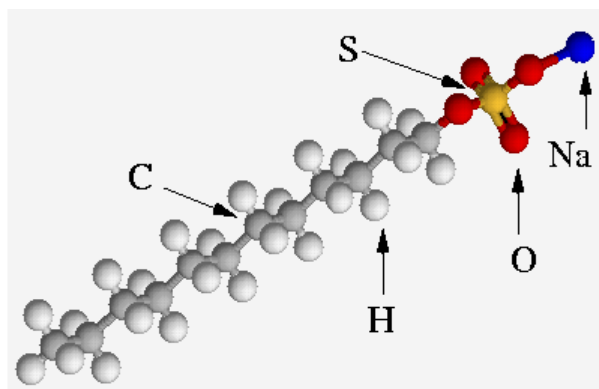


Figura 1.2: O surfactante dodecil sulfato de sódio: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$.

centrações, preferem se localizar na interface entre a água e o ar, diminuindo assim a tensão superficial da solução. Aumentando-se a concentração de anfífilas e estando o sistema em temperaturas adequadas, observa-se que os surfactantes adicionados à solução começam a se agregar em estruturas chamadas micelas [26–36]. Esses agrega-

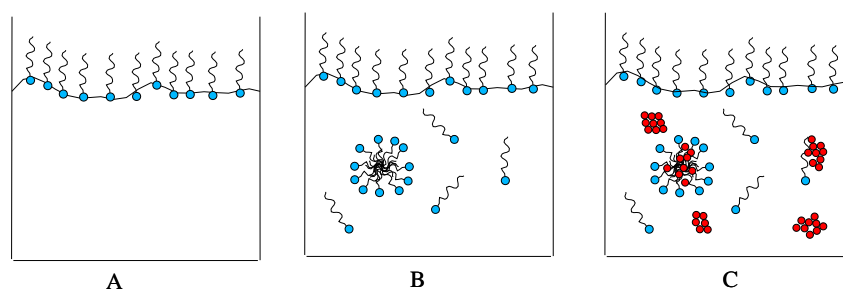


Figura 1.3: Surfactantes em solução. (A) concentração \ll CMC, (B) concentração \simeq CMC e (C) microemulsão.

dos são compostos freqüentemente por dezenas e até centenas de moléculas, e estão constantemente trocando moléculas com a solução. A concentração na qual as micelas

começam a aparecer chama-se concentração micelar crítica (CMC) (da figura 1.3(A) para (B)). Pode-se determinar a CMC observando-se a mudança de comportamento de algumas grandezas físicas na região micelar. Por exemplo, verifica-se que a concen-

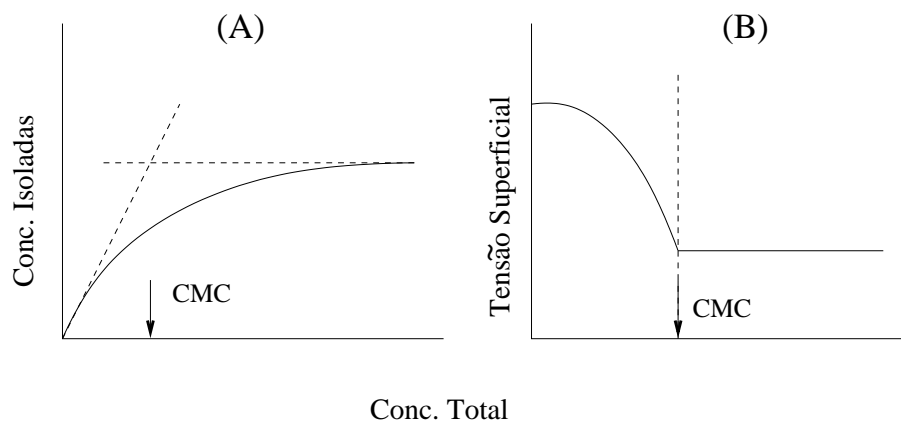


Figura 1.4: Concentração de moléculas isoladas (A) e tensão superficial (B) em função da concentração total de anfífilas.

tração de moléculas isoladas na solução bem como a tensão superficial permanecem constantes para concentrações pouco maiores que a CMC (figura 1.4 (A) e (B)). Os agregados tipo micelares podem admitir as mais variadas formas, sendo os esféricos e cilíndricos os tipos mais comuns. Em todas elas a cauda hidrofóbica fica na parte interna e as cabeças hidrofílicas ficam na parte externa do agregado, em contato com a água. Aumentando-se ainda mais a concentração de anfífilas, temos o aparecimento de estruturas complexas tais como vesículas, monocamadas, bicamadas e até mesmo estruturas com ordem de longo alcance como os cristais líquidos liotrópicos. Quando um terceiro componente, como óleo pouco solúvel em água, é adicionado ao sistema, temos uma microemulsão (figura 1.3(C)). Nessa mistura, as anfífilas penetram com suas caudas nas gotículas de óleo, enquanto as cabeças hidrofílicas permanecem em contato com a água. Isto aumenta significativamente a solubilidade do óleo, em um efeito de detergência.

Podemos citar ainda algumas outras aplicações de sistemas micelares, tais como no transporte de medicamentos em meio celular, na catálise [37], na emulsificação, nos processos de separação de substâncias orgânicas, na prospecção de petróleo, em sistemas biológicos, na produção de materiais nano-estruturados [38], dentre muitas outras nas mais diversas áreas de atividade.

Modelos para sistemas anfífilicos

Da mesma forma que no caso da água pura, podemos estudar os sistemas micelares mapeando-se as moléculas anfífilicas em modelos simplificados. Uma das maneiras mais comuns de modelagem presente na literatura [39–41] é feita por meio do uso de redes em duas ou três dimensões, nas quais as moléculas anfífilicas são dispostas como uma cadeia de sítios conectados. A figura 1.5 mostra uma rede quadrada com algumas anfífilicas em diferentes conformações. Estes surfactantes podem deslocar-se pela rede seguindo uma dada dinâmica e, em geral, interagem quando dois monômeros dessas cadeias são primeiros vizinhos. As energias de interação são diferentes se o monômero faz parte da cabeça ou da cauda da anfífilica.

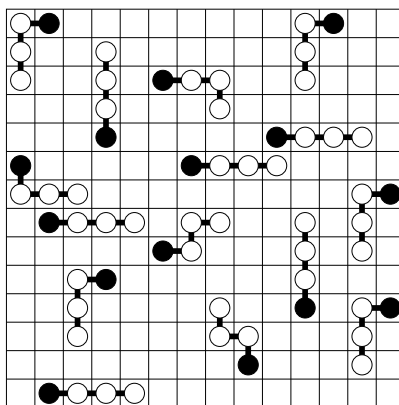


Figura 1.5: Anfífilicas em uma rede quadrada, evidenciando-se a parte hidrofílica (círculo preenchido), e a parte hidrofóbica (círculo vazio).

Esses modelos, apesar de simplificados, não possuem uma solução exata conhecida, e mesmo os cálculos na aproximação de campo médio tornam-se bastante complicados devido à alta degenerescência conformacional das anfífilicas. Desta forma, o uso de simulações computacionais torna-se o método mais eficaz para se compreender a termodinâmica destes modelos.

Em trabalhos recentes [42, 43], nos quais foram utilizadas simulações de Monte Carlo em modelos de anfífilicas de cauda simples, mostrou-se que a temperatura tem um papel de extrema importância na formação de micelas. A curva de distribuição de agregados (CDA), que apresenta um máximo e um mínimo locais quando o sistema se encontra micelizado, tem sua forma alterada para uma curva monotonicamente decrescente [42] acima de uma temperatura característica. Assim, mesmo que a concentração

de anfílicas isoladas em função da concentração total forme um platô, o sistema não se encontra micelizado para temperaturas acima da temperatura de micelização. Esses resultados foram obtidos omitindo-se as interações do tipo ponte de hidrogênio entre as moléculas do solvente, e observou-se que a diferença de altura entre o máximo e o mínimo locais na CDA em função da temperatura exibe um comportamento linear para redes bidimensionais, e um comportamento quadrático para redes tridimensionais [42, 43]. Isto pode ser um indicativo de que o expoente que rege a micelização tenha uma dependência direta com a dimensionalidade do sistema.

Embora o modelo de cadeias acima descrito não apresente uma solução analítica, procuramos nesta Tese desenvolver modelos ainda mais simples que representem a formação de micelas. Desta maneira, apresentaremos no capítulo 3 dois modelos simplificados de soluções aquosas de anfílicas [44, 45] que apresentam as principais características dos sistemas micelares (CMC e comportamento bimodal da CDA), e que podem ser tratados analiticamente em uma dimensão. Esses modelos admitem que as moléculas anfílicas não têm estrutura espacial (ocupam apenas um único sítio da rede, e não um conjunto deles, como nos casos usuais), o que torna estes sistemas mais facilmente tratáveis do ponto de vista analítico. Usaremos aproximações de campo médio e simulações de Monte Carlo para os casos em duas e três dimensões, de forma a entendermos os mecanismos da formação micelar, ou seja, encontrarmos quais ingredientes são importantes na formação de micelas.

Esta Tese está dividida da seguinte forma: no capítulo 2 examinaremos alguns modelos simplificados para a água. Estudaremos o modelo da *água quadrada*, apresentando seu comportamento termodinâmico na presença de um campo elétrico externo. Realizaremos cálculos de campo médio para um modelo geométrico bidimensional, onde as moléculas de água são colocadas nos vértices de triângulos e quadrados que preenchem completamente o espaço, obtendo o seu diagrama de fases e a dependência do número de pontes de hidrogênio com a pressão e a temperatura. Finalmente, estudaremos um modelo de trímeros interagentes em uma rede triangular a partir de simulações de Monte Carlo com o algoritmo *entropic sampling*.

No capítulo 3, estudaremos dois modelos do tipo gás de rede que apresentam características de agregação semelhantes àsquelas dos sistemas micelares. A partir de cálculos analíticos exatos e de campo médio, bem como por meio de simulações de Monte Carlo, determinaremos as propriedades dinâmicas e de equilíbrio desses modelos, obtendo a concentração micelar crítica, a curva de distribuição de agregados, e os tempos característicos de entrada e saída de moléculas dos agregados, e de formação/dissolução dos

mesmos. Finalmente, no capítulo 4, apresentaremos nossas conclusões e as perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Modelos simplificados para a água

2.1 *Água quadrada* em um campo elétrico

Consideramos neste capítulo um modelo estatístico chamado de *água quadrada*. A *água quadrada* é um modelo de rede bidimensional, proposto por Nadler e Krausch [17, 18], usado no estudo da dependência do número de pontes de hidrogênio com a temperatura. Este modelo nada mais é que uma generalização, para temperaturas diferentes de zero, do modelo do *gelo quadrado* de Lieb [46, 47], cuja finalidade era explicar e obter a entropia residual do gelo. O modelo da *água quadrada* foi estudado pelos autores das referências 17 e 18 empregando-se simulações de Monte Carlo e uma aproximação de ligações independentes. Seus resultados mostram que: (1) para qualquer temperatura, existe uma estrutura de pontes de hidrogênio que percola, (2) não existem transições de fases para o modelo (supostamente explicando a ótima concordância entre os dados das simulações e os resultados de ligações independentes), e (3) existe uma classe de modelos do tipo da *água quadrada* que são bem descritos pela aproximação de ligações independentes.

Já que evidências experimentais e estudos teóricos apontam para a enorme importância das pontes de hidrogênio no comportamento anômalo da água, interessamo-nos pelo estudo deste modelo simplificado que, como veremos mais adiante, apresenta um comportamento muito rico na presença de um campo externo. Em trabalho recente, Guisoni e Henriques [15] verificaram, por meio de simulações de Monte Carlo, a dissolução de moléculas não polares na *água quadrada*. Foi observado que a solubilidade aumentava com a temperatura, e um tipo de hidratação hidrofóbica estava presente, resultante das pontes de hidrogênio que formavam uma estrutura estável no entorno

das moléculas apolares.

Desta forma, na seção seguinte, mostraremos alguns aspectos termodinâmicos da *água quadrada* pura na presença de um campo elétrico externo de quebra de simetria, aprofundando um pouco mais nosso conhecimento acerca do modelo em questão.

2.1.1 Modelo

A *água quadrada* é um modelo representado por uma rede bidimensional, completamente preenchida por moléculas de água, uma em cada sítio. Estas moléculas podem estar em um dos seis diferentes estados possíveis, como mostrado na figura 2.1. Nesta figura, as moléculas de água estão representadas pelos HOH circulares, e as linhas cruzadas representam sítios da rede. Os diferentes estados da água tentam imitar a orientação das ligações covalentes entre o hidrogênio e o oxigênio em uma molécula real, e podem levar, devido à geometria da rede, à formação de até duas HBs por molécula. Para os primeiros quatro estados, as moléculas estão dispostas no plano da rede, enquanto que para os dois últimos, o que se representa é a projeção destas moléculas, já que o plano contendo suas ligações é perpendicular ao plano da rede. Neste modelo, dizemos que existe uma ponte de hidrogênio entre dois sítios vizinhos apenas quando um único átomo de hidrogênio está na linha que conecta os dois sítios. Alguns exemplos são mostrados na figura 2.1, onde em (A) existe uma HB, e em (B) a ponte é proibida.

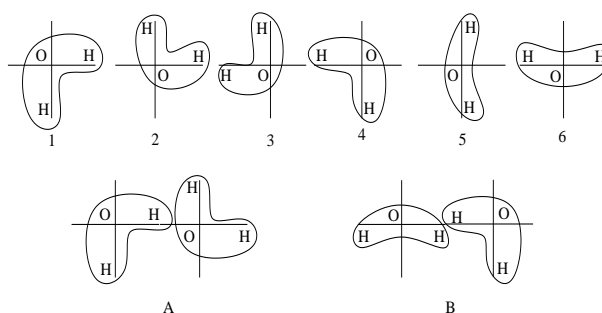


Figura 2.1: Os seis estados possíveis para a *água quadrada*. Aqui, as moléculas de água são representadas pelos HOH circulares e os átomos de oxigênio estão dispostos um em cada sítio da rede. (A) presença de uma HB; (B) ausência de HBs.

Associamos uma energia $-\varepsilon$ para cada HB, de forma que a energia total do sistema seja dada por $U_{SW} = -\varepsilon N_{HB}$, onde N_{HB} é o número de pontes de hidrogênio em uma rede contendo N sítios. Algumas propriedades importantes da *água quadrada* são as seguintes: (a) não existe transição de fases, distorções, ou flutuações na densidade; (b)

para todas as temperaturas, a rede de HBs percola, ou seja, a probabilidade p_B de uma única HB por sítio é sempre maior ou igual a 0.5 ($1 \leq N_{HB}/N \leq 2$, implicando $0.5 \leq p_B \leq 1$ para qualquer temperatura), que é o limiar da percolação de ligações para a rede quadrada; (c) suas propriedades termodinâmicas são bem descritas pela aproximação de ligações independentes [17, 18], em que a função de partição é dada por

$$Z_{IB} = [1 + \exp(\beta\varepsilon)]^{2N} . \quad (2.1)$$

A equação 2.1 representa a função de partição para os $2N$ pares de vizinhos (tomados como independentes), onde as energias podem ser $-\varepsilon$ ou 0, ou seja, se existe ou não uma HB entre eles, respectivamente. Nas figuras 2.2 e 2.3 mostramos os gráficos do número médio de HBs por partícula (que nada mais é que o valor médio da energia por partícula) em função da temperatura, e do calor específico em função da temperatura, respectivamente, tais como calculados por Nadler e Krausche. São exibidos os resultados de simulações de Monte Carlo e também os resultados da aproximação de ligações independentes, que como afirmamos acima, concordam muito bem entre si. Esta excelente concordância entre os resultados das simulações e os de ligações

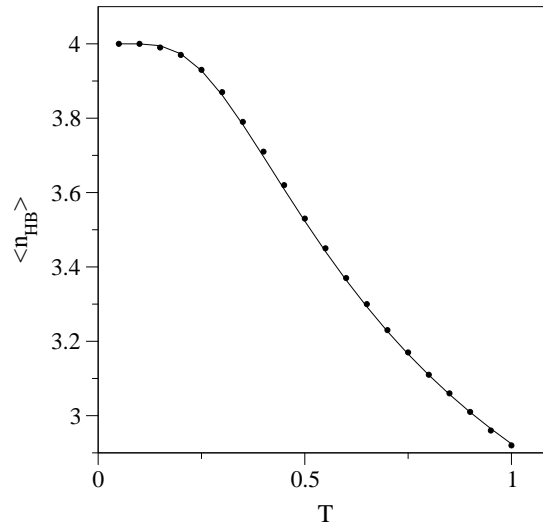


Figura 2.2: Número médio de pontes de hidrogênio por partícula $\langle n_{HB} \rangle$ em função da temperatura T . Simulações de Monte Carlo (círculos) e aproximação de ligações independentes (linha cheia).

independentes, pode estar relacionada com a não existência de transições de fases no modelo (o que pode ser verificado pela não dependência do calor específico com o ta-

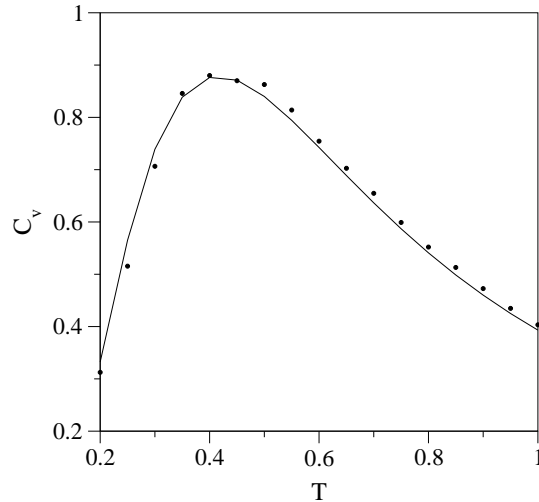


Figura 2.3: Calor específico C_v em função da temperatura T . Simulações de Monte Carlo (círculos) e aproximação de ligações independentes (linha cheia).

manho da rede empregada nas simulações). Vale lembrar que este modelo ainda não foi resolvido exatamente, exceto para $T = 0$ [46, 47].

Motivados pelos trabalhos de Sutmann [8] e de Vegiri e Schevkunov [9], que exploram as mudanças estruturais da água sob o efeito de um campo elétrico externo, introduzimos um campo de quebra de simetria no modelo da *água quadrada* [16]. Esta generalização do modelo mostrará que a aproximação de ligações independentes não é suficiente para descrever as propriedades do modelo na presença de um campo.

Imaginemos então um forte campo elétrico h alinhando os momentos de dipolo das moléculas de água, de forma que apenas um dos seis estados permitidos é privilegiado. Assim, o campo quebra a simetria dos seis estados energeticamente equivalentes. A energia total do sistema é agora escrita como $U = -\varepsilon N_{HB} - hN_h$, onde N_h é o número de moléculas alinhadas com o campo. A intensidade do campo elétrico h é medida em unidades de ε . Descrevemos a seguir os tratamentos teóricos que empregamos na análise desse modelo.

2.1.2 Simulações de Monte Carlo

Uma maneira simples de estudarmos o modelo da *água quadrada* na presença de um campo externo é realizando simulações de Monte Carlo com o algoritmo de Metro-

polis [48]. Nossas simulações foram executadas da seguinte maneira: (a) uma rede quadrada com N sítios é completamente preenchida com moléculas de água, atribuindo-se aleatoriamente a cada molécula um dos seis estados possíveis (figura 2.1); (b) definimos o campo de polarização de forma que as moléculas por ele alinhadas contribuam com $-h$ para a energia total do sistema. Uma escolha interessante é favorecer um dos estados 5 ou 6 (neste trabalho escolhemos o estado 5 como sendo o estado preferencial). Um par de moléculas vizinhas mais próximas, ambas em um destes estados, não pode realizar uma ponte de hidrogênio. Todos os outros pares, cujas moléculas estão no mesmo estado podem fazer uma ligação. (c) Escolhemos ao acaso uma molécula da rede e tentamos trocar seu estado para um outro escolhido aleatoriamente. Essa tentativa é aceita com probabilidade dada por $\min[1, \exp(-\beta\Delta E)]$. ΔE é a variação de energia do sistema, $\beta = (k_B T)^{-1}$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta medida em unidades de ε/k_B . Esta é a chamada prescrição de Metropolis. O presente algoritmo leva à formação de todas as HBs em $T = 0$ e a uma distribuição aleatória de pontes em temperaturas muito altas. O sistema alcança o equilíbrio termodinâmico depois de aproximadamente $2.5 \times 10^4 MCs$, onde 1 MCs é igual a N tentativas de trocar o estado do sistema; (d) depois de alcançado o equilíbrio termodinâmico, realizamos mais $2.5 \times 10^4 MCs$ para calcular os valores médios das quantidades de interesse.

2.1.3 Cálculo exato e de campo médio

Vamos agora considerar uma aproximação de blocos independentes para a *água quadrada* na presença de um campo externo h . Nesta aproximação, as propriedades físicas do sistema são obtidas pela divisão da rede em grupos de q moléculas, e admitindo que estes grupos sejam independentes. Desta forma, a função de partição para um bloco de q moléculas é

$$Z_c = \sum_{\{cl\}} \exp(-\beta U_{cl}) = \sum_{a,b} N_{a,b} \exp[\beta(a\varepsilon + bh)] , \quad (2.2)$$

onde o somatório é realizado sobre todas as configurações do bloco, e U_{cl} é a energia do bloco. Esta soma também pode ser escrita como uma soma dupla, onde $N_{a,b}$ é o número de estados acessíveis, com $a = 0, 1, \dots, N_c$ pontes de hidrogênio (N_c é o número máximo de HBs), e $b = 0, 1, \dots, q$ moléculas alinhadas com o campo externo. Duas importantes grandezas podem ser obtidas da equação 2.2: o número médio de moléculas do bloco

que estão alinhadas com o campo externo

$$N_h = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(Z_c)}{\partial h} = \frac{1}{Z_c} \sum_{a,b} b N_{a,b} \exp[\beta(a\varepsilon + bh)] , \quad (2.3)$$

e a energia total $E = -\frac{\partial \ln(Z_c)}{\partial \beta}$. A partir destas quantidades podemos estimar o número médio de pontes de hidrogênio

$$N_{HB} = \frac{-E - hN_h}{\varepsilon} . \quad (2.4)$$

As equações 2.2, 2.3 e 2.4 são válidas para qualquer tamanho de bloco. A aproximação de ligações independentes de Nadler e Krausche [17, 18] é obtida simplesmente admitindo que $q = 2$ e $h = 0$. Para o caso em que $q > 2$, temos apenas que encontrar os pesos $N_{a,b}$ para obtermos a função de partição Z_c . Desta maneira, a tabela 2.1 fornece, para o bloco mostrado na figura 2.4(A), onde $q = 5$, todos os possíveis valores de $N_{a,b}$ variando-se os parâmetros nos intervalos $0 \leq a \leq 4$ e $0 \leq b \leq 5$. Por exemplo, o

a	b	$N_{a,b}$	a	b	$N_{a,b}$	a	b	$N_{a,b}$
0	0	225	0	2	68	0	4	8
1	0	840	1	2	288	1	4	12
2	0	1180	2	2	510	2	4	4
3	0	720	3	2	324	3	4	0
4	0	160	4	2	60	4	4	1
0	1	160	0	3	24	0	5	1
1	1	708	1	3	96	1	5	0
2	1	1136	2	3	86	2	5	0
3	1	864	3	3	36	3	5	0
4	1	257	4	3	8	4	5	0

Tabela 2.1: Número de configurações degeneradas para um bloco com $q = 5$ moléculas. O número de HBs é a , e b é o número de moléculas alinhadas com o campo. O número total de configurações é 7776.

número de estados permitidos para o bloco da figura 2.4(A) que apresenta quatro HBs e nenhuma molécula alinhada com o campo é 160 (quinta linha da tabela 2.1). Considerando todos os possíveis estados na tabela 2.1, obtemos 7776 estados. Mostraremos que todos os cálculos realizados com o bloco da figura 2.4(A) fornecem bons resultados se comparados com os das simulações. Blocos de diferentes tamanhos e formas podem ser usados nesta aproximação, entretanto, devemos notar que nem todas as formas

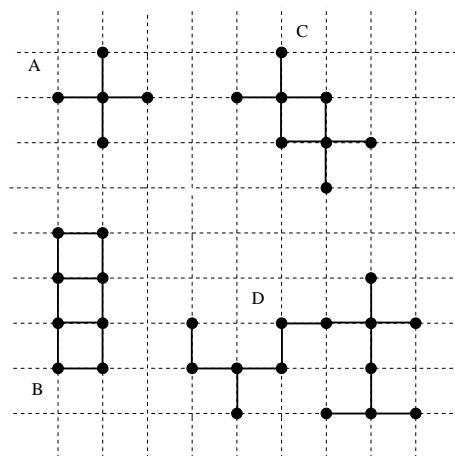


Figura 2.4: Representação esquemática de quatro diferentes blocos, onde os círculos cheios indicam as moléculas de água em um dos seus seis estados: (a) bloco com cinco moléculas; (b) e (c) blocos com oito moléculas cada, mas com diferentes formas; (d) um bloco com conectividade similar àquela presente na árvore de Cayley (sem *loops* fechados).

usadas para os blocos dão os resultados esperados para este modelo. Exemplificando, chamamos a atenção para os dois formatos contendo oito sítios presentes nas figuras 2.4(B) e 2.4(C). Eles fornecem diferentes funções de partição e, conseqüentemente, diferentes propriedades para o sistema. O bloco 2.4(C) representa melhor o modelo da *água quadrada*. Em geral, blocos formados pela superposição daqueles do tipo 2.4(A), tal como o da figura 2.4(C), levam a bons resultados. Acreditamos que isto se deva aos efeitos de superfície: enquanto todos os sítios na figura 2.4(B) estão na superfície, na figura 2.4(C) alguns sítios não estão, e sua contribuição para a função de partição se torna importante.

Antes de apresentarmos os resultados das simulações e da aproximação de blocos independentes, consideremos um tipo especial de bloco contendo N moléculas de água, para o qual podemos escrever uma solução fechada para $h = 0$. Este tipo de bloco apresenta alguma semelhança com a conectividade presente na árvore de Cayley [49]. Na figura 2.4(D), exibimos um exemplo de bloco do qual estamos falando. Note que não temos *loops* fechados. Começemos o cálculo da função de partição com um par de moléculas de água. O número de configurações possíveis para estas duas moléculas formando uma HB é 2×3^2 , porque apenas três estados de cada molécula podem contribuir para a formação de uma HB. Adicionando-se mais uma molécula ao agregado, o número de configurações é multiplicado por 3 (o número de estados desta nova molécula que contribuem para a formação de mais uma HB), porque este fator não

depende do lugar onde conectamos esta terceira molécula (estamos crescendo o agregado em uma rede quadrada), e nem do estado das demais moléculas. Isto se aplica a todas as demais moléculas que incorporamos ao agregado, exceto para aquelas que formam *loops* (que neste caso não são permitidos). Estas moléculas conectando dois ramos de uma cadeia não tem, em geral, o mesmo número de estados acessíveis como as demais. Então, proibindo *loops* fechados, o número de estados acessíveis para N moléculas formando $(N - 1)$ HBs é 2×3^N . Uma propriedade importante deste tipo especial de conectividade é que o número de estados da nova molécula agregada, que contribuem para a formação de uma HB é o mesmo número dos que não contribuem. Entretanto, se crescermos um agregado conectando as moléculas de água uma a uma, e permitindo n HBs quebradas, o número de estados possíveis para este conjunto de N moléculas e $[N - (n + 1)]$ HBs, é 2×3^N vezes o número de maneiras de arranjarmos estas n ligações quebradas no bloco. Isto é simplesmente a combinação de $(N - 1)$ por n , e a função de partição deste agregado particular, para $h = 0$, é

$$\begin{aligned} Z_{ct} &= \sum_{m=0}^{N-1} \binom{N-1}{m} 2 \times 3^N \exp(\beta \varepsilon m) \\ &= 2 \times 3^N [1 + \exp(\beta \varepsilon)]^{N-1} \quad , \end{aligned} \quad (2.5)$$

onde a soma é realizada sobre todos os possíveis números de pontes no bloco. A densidade de energia livre no limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$) é

$$-\beta f = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln(Z_{ct}) = \ln[1 + \exp(\beta \varepsilon)] + \ln(3) \quad . \quad (2.6)$$

Esta densidade de energia livre é similar àquela obtida por Nadler e Krausche [17,18] na aproximação de ligações independentes para a *água quadrada* e para a *água quadrada simplificada* (*água quadrada* com apenas os estados de 1 a 4 da figura 2.1) exceto pela constante $\ln(3)$. Esta constante está relacionada com a entropia a temperatura nula [17, 18, 46, 47].

Os resultados acima valem também para uma cadeia linear de moléculas. Para confirmarmos este resultado, empregamos a técnica da matriz de transferência [50] para obtermos uma expressão exata para a energia livre no caso unidimensional. Neste cálculo, podemos também incluir o campo elétrico h . A função de partição do modelo, considerando-se condições periódicas de contorno, pode ser escrita como $Z_{1d} = \lambda_1^N +$

... + λ_6^N , onde λ_i é o i -ésimo autovalor da matriz de transferência 6×6 dada por

$$F = \begin{pmatrix} d & cd & cd & cd & d & d \\ c & 1 & 1 & 1 & c & c \\ 1 & c & c & c & 1 & 1 \\ 1 & c & c & c & 1 & 1 \\ c & 1 & 1 & 1 & c & c \\ c & 1 & 1 & 1 & c & c \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

com $c = \exp(\beta\varepsilon)$ e $d = \exp(\beta h)$. Usando uma ferramenta de manipulação simbólica, tal como o programa *Maple*, podemos diagonalizar com facilidade a matriz F . Encontramos então quatro autovalores identicamente zero, e os outros dois podem ser escritos como

$$\lambda_{\pm} = 2c + \frac{1}{2} \left[1 + d \pm \sqrt{8c + 8cd + 17 + 2d + 2d^2 + 4c^2d} \right], \quad (2.8)$$

onde λ_+ é o maior autovalor da matriz. Novamente, no limite termodinâmico, a densidade de energia livre é

$$\begin{aligned} -\beta f &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln(Z_{1d})}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln(\lambda_+^N + \lambda_-^N)}{N} = \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \left[\ln(\lambda_+^N) + \ln\left(1 + \left[\frac{\lambda_-}{\lambda_+}\right]^N\right) \right] = \ln(\lambda_+), \end{aligned} \quad (2.9)$$

onde usamos o fato de que $\lambda_+ > \lambda_-$, e então $\lim_{N \rightarrow \infty} (\lambda_-/\lambda_+)^N = 0$. Se tomarmos o limite $h \rightarrow 0$ na última equação, recuperaremos o resultado da equação 2.6. É fácil entendermos porque isto ocorre, já que nossa análise anterior é válida para qualquer agregado sem *loops* fechados, o que inclui os agregados lineares.

Como mostrado por Nadler e Krausche [17, 18], a aproximação de ligações independentes para o calor específico e para o número médio de HBs em função da temperatura está em bom acordo com as simulações de Monte Carlo para o modelo da *água quadrada* em duas e três dimensões. Esperamos obter os mesmos bons resultados se um campo de quebra de simetria for introduzido no problema? Para responder esta questão, realizamos algumas simulações para a *água quadrada* na presença de um campo h . Na figura 2.5 exibimos o gráfico do número médio de HBs em função do campo h para $T = 0.4$, e blocos com $q = 2$ (aproximação de ligações independentes), 3, 4, 5, 8 e 11 moléculas, juntamente com os dados das simulações de Monte Carlo. Percebemos que os resultados das simulações e da aproximação de ligações independentes discordam até mesmo qualitativamente, enquanto que, para blocos com $q = 5$ ou maiores, os resulta-

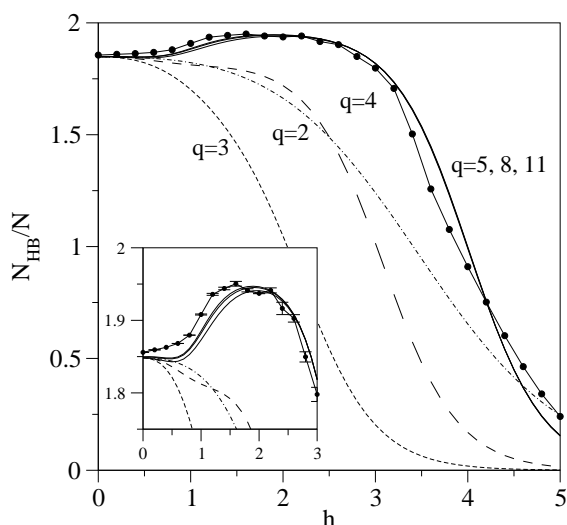


Figura 2.5: Fração do número de pontes de hidrogênio N_{HB}/N em função do campo externo h para $T = 0.4$ e vários valores de q . A curva do tipo ponto-traço é o resultado baseado na aproximação de ligações independentes ($q = 2$). Os círculos conectados representam os resultados das simulações de Monte Carlo. O gráfico em destaque é uma ampliação em torno do máximo.

dos estão em bom acordo com os dados das simulações. Um máximo em $h \cong 2$ aparece nas simulações de Monte Carlo, mas não na aproximação de ligações independentes. Este máximo ocorre devido à habilidade das moléculas no estado 5 (moléculas alinhadas com o campo externo) em formar HBs com moléculas em qualquer outro estado. A probabilidade de termos uma HB entre duas moléculas, quando uma delas está no estado 5 (ou 6), é $\frac{6}{11} \simeq 0.54$, enquanto que este valor é $\frac{12}{25} \simeq 0.48$, quando nenhuma delas está no estado 5 (ou 6). Assim, à medida que o campo externo aumenta, a população do estado 5, e a probabilidade de formação de HBs, também aumentam. Isto ocorre até um dado valor de h , após o qual a probabilidade deve diminuir. Notemos que para valores grandes de h , o número de moléculas de água alinhadas com o campo torna-se igual a N , e o número de HBs vai a zero. Na figura 2.6 mostramos a fração N_h/N de moléculas alinhadas com o campo de polarização h para $T = 0.4$, e para blocos de vários tamanhos. Novamente é clara a discrepância entre os dados das simulações e as previsões baseadas na aproximação de ligações independentes. Um platô aparece para um grande intervalo de valores de h (ele é maior em baixas temperaturas), indicando uma mudança na estrutura de HBs formada pelas moléculas de água. Para pequenos valores de campo e temperatura, o número de moléculas de água em cada um de seus seis es-

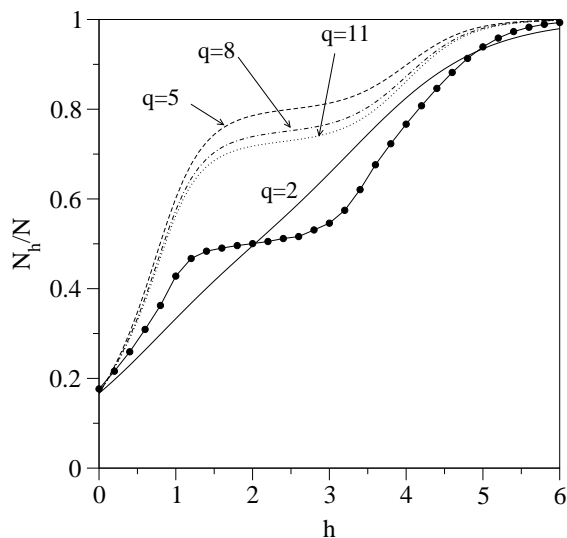


Figura 2.6: Fração de moléculas alinhadas N_h/N em função do campo externo h para $T = 0.4$. A linha cheia representa os resultados baseados na aproximação de ligações independentes ($q = 2$), e os círculos conectados são os resultados das simulações. Observe o platô em torno de $h = 2$. Na região do platô, e em baixas temperaturas, a fração de moléculas nos estados 5 e 6 é dominante.

tados é próximo de $1/6$ e o número de pontes é aproximadamente 2. Aumentando-se o campo externo, o número de moléculas no estado 5 aumenta continuamente até o valor que maximiza N_{HB} e N_h , enquanto que a população dos demais estados vai a zero. Para campos suficientemente grandes, temos $N_h/N \rightarrow 1$. Em $T = 0$, a transição para $N_h/N \rightarrow 1$ não é contínua. Por exemplo, a figura 2.7 exhibe um instantâneo do arranjo das moléculas de água tirado de uma simulação para um conjunto de 20 moléculas na região do platô em $T = 0$. Note que metade das moléculas está alinhada com o campo (estado 5), enquanto que a outra metade está no estado 6. Para os blocos considerados nos cálculos ($q = 4, 5, 8$ e 11), os platôs presentes na figura 2.6 não aparecem exatamente em $N_h/N = 1/2$ como nas simulações, porque para um bloco finito de forma arbitrária, a razão entre os dois estados 5 e 6 não é necessariamente igual a 1, de forma a se alcançar o mesmo padrão da figura 2.7. Para $h = 4$ e $T = 0$ observamos uma transição em que o número de HBs salta de 2 para 0, enquanto que N_h/N salta de $1/2$ para 1. A figura 2.8 mostra esta transição, em que N_{HB} se anula abruptamente em $h = 4$ para um bloco com $q = 5$ moléculas (a aproximação de ligações independentes prevê que $h = 2$ para esta transição). Esta e outras evidências levam-nos a concluir que realmente existe uma transição de fases, e que esta é descontínua. São elas: a

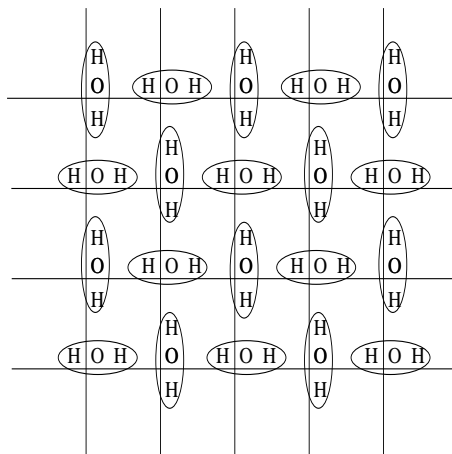


Figura 2.7: Instantâneo exibindo o arranjo das moléculas de água em $T = 0$ em uma rede 5×4 para o campo $h = 2$. Metade das moléculas está no estado 5 e a outra metade no estado 6.

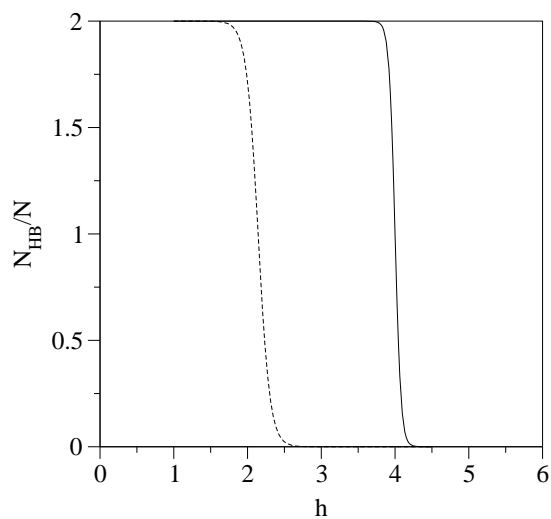


Figura 2.8: Fração do número de pontes de hidrogênio N_{HB}/N em função do campo externo h para $T = 0.1$. A linha tracejada representa os resultados para um par de moléculas ($q = 2$), e a linha cheia é para um bloco contendo cinco moléculas ($q = 5$).

energia livre não é analítica em $T = 0$ e $h = 4$ (o campo de transição em duas dimensões); o salto abrupto no número de moléculas alinhadas; o comportamento pouco usual da entropia, como mostrado na figura 2.9; e a divergência da susceptibilidade elétrica definida por $\chi = \partial N_h / \partial h$. Na figura 2.9, exibimos a entropia em função do campo externo para a temperatura $T = 0.1$. Em $h = 0$, a entropia por partícula tem o valor $s_{11} \sim 1.09$ (para $q = 11$), que é diferente do valor exato encontrado para o *gelo quadrado* $s_{ice} = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4}{3} \right) \sim 0.43$, indicando assim que efeitos de superfície para blocos finitos são importantes. Esperamos que, para blocos maiores, a entropia por partícula se aproxime do valor exato. Por outro lado, para $h_c = 4$, o campo de transição em duas dimensões, a entropia tem um máximo com o valor $s_{11} \sim 0.189$. Este valor não nulo

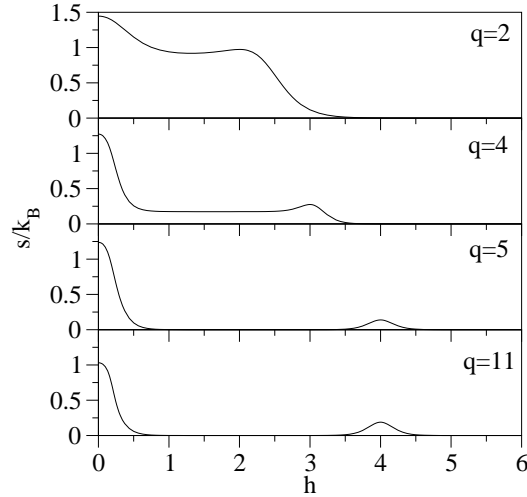


Figura 2.9: Entropia por partícula s (em unidades de k_B) em função do campo externo para $T = 0.1$ e vários valores de q .

da entropia em h_c indica uma coexistência entre duas fases. No caso unidimensional, o valor da entropia em $h_c = 2$ (o campo de transição em uma dimensão) é $s \sim 0.4812\dots$. Obtivemos este valor da entropia diretamente diferenciando a equação 2.9, e tomando os limites $T \rightarrow 0$ e $h \rightarrow 2$, e também, pela contagem do número de estados acessíveis ao sistema (Ω) para este valor de campo. Esta contagem é meramente pedagógica, mas ilustra bem que, para este valor de campo, temos realmente uma coexistência de fases.

Podemos mostrar que Ω é dado por

$$\Omega = \sum_{x=0}^{\frac{N}{2}} \frac{\left(\frac{N}{2} + x\right)!}{(2x)! \left(\frac{N}{2} - x\right)!}. \quad (2.10)$$

Esta expressão é similar àquela do cálculo do número de modos para o sólido de Einstein, em que devemos distribuir os quanta de energia entre os osciladores [51]. Ω é o número de maneiras que podemos distribuir moléculas entre os estados 5 e 6 em uma rede linear, proibindo moléculas vizinhas mais próximas de estarem no estado 6, já que isto aumentaria a energia do sistema. No limite termodinâmico, a entropia pode ser escrita como $s = \frac{1}{N} \ln(\Omega^*)$, onde Ω^* é o maior termo no somatório da equação 2.10, dado por

$$\Omega^* = \frac{\left(\frac{N}{2} + x^*\right)!}{(2x^*)! \left(\frac{N}{2} - x^*\right)!}, \quad (2.11)$$

sendo que x^* satisfaz a condição $\left.\frac{\partial \Omega}{\partial x}\right|_{x=x^*} = 0$. Esta maximização é a mesma que para $\left.\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x}\right|_{x=x^*} = 0$, pois o logaritmo é uma função monotonicamente crescente. Podemos então utilizar a expansão de Stirling, $\ln(A!) \cong A \ln(A) - A$, para obtermos $x^* = N\sqrt{5}/10$. No limite $N \rightarrow \infty$, temos a seguinte equação para a entropia por partícula:

$$s = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{5 + \sqrt{5}}{5 - \sqrt{5}} \right) \sim 0.4812... , \quad (2.12)$$

que é o mesmo valor da entropia obtido a partir da equação 2.9.

Finalmente, na figura 2.10, exibimos o comportamento da susceptibilidade elétrica para um bloco de tamanho $q = 5$ em função do campo externo h , para alguns valores de temperatura. Com a diminuição da temperatura, a susceptibilidade aumenta, divergindo em $T = 0$ para os campos $h \rightarrow 0$ e $h = 4$. A transição em $h = 4$ é descontínua, e a fração de moléculas alinhadas com o campo salta de $1/2$ para 1 . Podemos comparar esta transição com aquela que ocorre em um paramagneto do tipo Ising, quando o campo magnético externo passa de zero para um outro valor não nulo. A campo nulo, a entropia do paramagneto é diferente de zero (para qualquer temperatura), já que existem inúmeras configurações dos spins que resultam em uma magnetização nula. Uma variação infinitesimal do campo magnético faz com que todos os spins fiquem alinhados a ele, e a entropia se anula. Esta transição é descontínua para $T = 0$. A transição que ocorre em $h \rightarrow 0$, em nosso modelo, também é de primeira ordem. Na ausência de

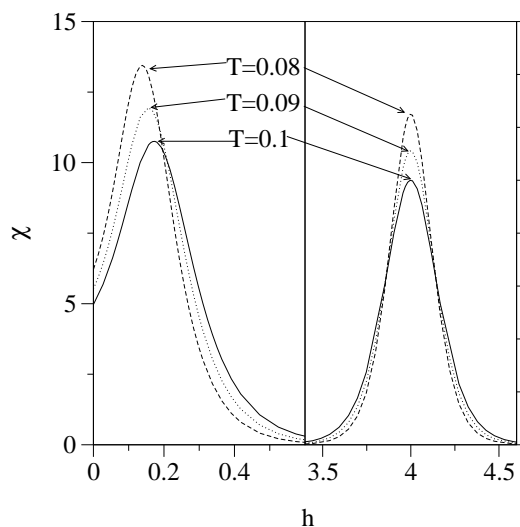


Figura 2.10: Susceptibilidade elétrica χ em função do campo externo h , para um bloco de cinco moléculas, e temperaturas $T = 0.1$, $T = 0.09$ e $T = 0.08$, como indicadas.

campo, a fração de moléculas no estado 5 é $1/6$. A aplicação de um pequeno campo quebra a simetria do sistema, e a fração de moléculas no estado 5 passa de $1/6$ para $1/2$. Esta é uma transição de fases trivial, semelhante à do modelo de Ising em uma dimensão. Em $T = 0$, a magnetização é nula, e salta para 1 se um campo magnético infinitesimal for aplicado ao sistema.

Para concluirmos esta seção, gostaríamos de mostrar uma outra aplicação do modelo da *água quadrada* como solvente de partículas apolares [15] a fim de ilustrarmos a riqueza de informações que ainda podem ser tiradas deste sistema. No trabalho da referência 15, as autoras consideram uma rede quadrada, em que cada sítio pode estar ocupado por uma molécula de água, ou por uma partícula apolar inerte. Desta forma, as pontes de hidrogênio podem ser desfeitas tanto pelas flutuações térmicas do sistema, quanto pela presença de partículas apolares. Este modelo foi estudado empregando-se simulações de Monte Carlo com duas dinâmicas diferentes: a primeira, de troca de estados para a molécula de água (dinâmica do tipo Glauber [52]) e a segunda, de movimentação das partículas apolares, onde uma apolar é trocada por uma molécula de água a uma distância arbitrária (dinâmica do tipo Kawasaki [53]). Quando uma água e uma apolar são trocadas de posição, a molécula de água admite um novo estado escolhido aleatoriamente.

Para uma concentração de 20% de apolares, observou-se que, ao contrário do esperado para uma mistura de apolares em água, a solubilidade aumenta com a temperatura. No entanto, resultados interessantes sobre a hidrofobicidade da *água quadrada* foram obtidos. Estudando-se a primeira camada de hidratação (as primeiras vizinhas das apolares), verificou-se que esta *perde* a sua estrutura de HBs em uma taxa mais lenta que as moléculas de água do volume da solução. Como podemos observar na figura 2.11, as moléculas de água no entorno das partículas apolares realizam menos pontes de hidrogênio e têm uma fração menor do número máximo de HBs, o que está de acordo com resultados de dinâmica molecular [54]. Entretanto, a fração do número máximo de pontes tem uma dependência mais suave com a temperatura se comparada com a água no volume da solução. Isto pode ser um indicativo da presença da chamada *hidratação hidrofóbica* [55].

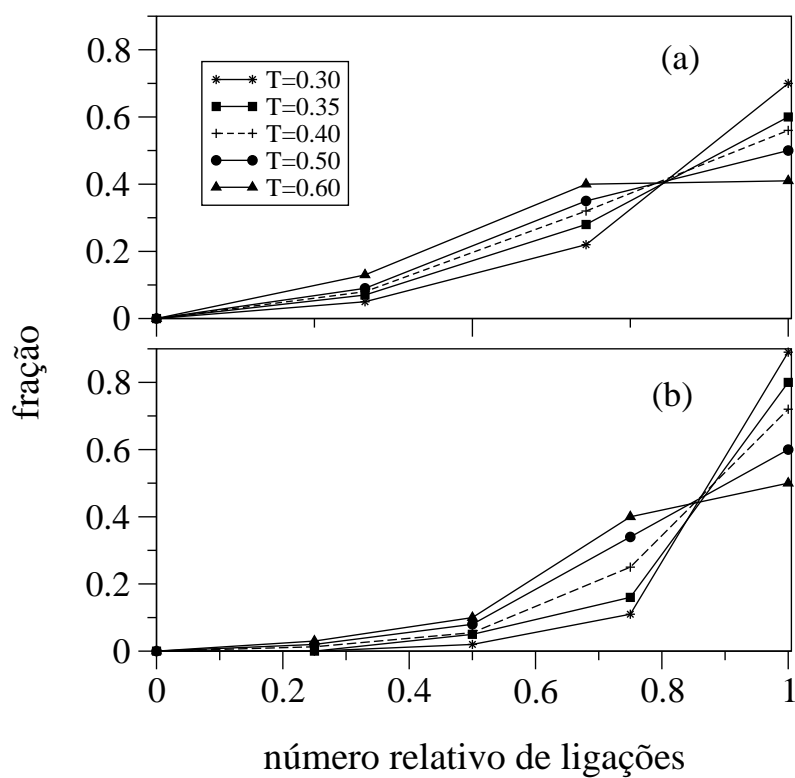


Figura 2.11: Primeira camada de hidratação (a) e água no volume da solução (b) classificadas de acordo com o número de pontes. A linha tracejada indica a temperatura onde ocorre a mudança de fase do sistema. Note que em (a) temos uma menor dependência com a temperatura.

2.2 Modelo de Collins restrito e com HBs

Em 1960, Bernal [56, 57] propôs um modelo geométrico para líquidos, no qual as moléculas do fluido se situam nos vértices de poliedros cujas faces são formadas por quadrados e triângulos equiláteros. Na escolha destes poliedros levou-se em consideração a ausência de uma ordem de longo alcance na fase líquida. Uma versão simplificada deste modelo foi considerada por Collins [58] em 1964, restrita ao caso bidimensional, em que as partículas do líquido situam-se nos vértices de triângulos e quadrados, ambos de mesmo lado, formando-se uma espécie de *ladrilhamento* perfeito (figura 2.12). Este

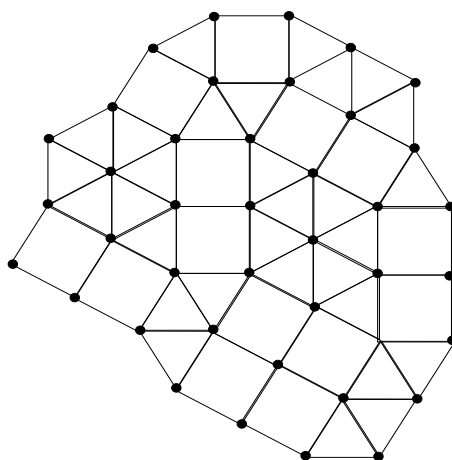


Figura 2.12: Modelo de Collins, no qual as moléculas do líquido estão dispostas nos encontros dos vértices dos quadrados e triângulos. Todas as moléculas são equidistantes, no entanto, o número de vizinhos pode variar. Note que o *ladrilhamento* é perfeito.

modelo é descrito por uma rede de N sítios, com números de coordenação $r = 4, 5$ ou 6 , sendo que estes sítios estão localizados nos encontros dos vértices dos polígonos (figura 2.13). O parâmetro de rede é mantido fixo, com valor l . Os sítios podem então admitir as disposições geométricas dadas pela figura 2.13. Notemos ainda que no trabalho de Collins não se faz distinção entre os estados B e D da figura 2.13, que possuem o mesmo número de coordenação ($r = 5$).

Collins resolveu o modelo acima em uma aproximação de sítios independentes, atribuindo diferentes potenciais de interação entre as partículas presentes em cada sítio com número de coordenação r . Verificou que, para um potencial independente de r , nenhuma transição de fases ocorria. O caso não interagente foi empregado mais tarde no estudo de quase-cristais (tais como as ligas V-Ni e V-Ni-Si) em uma tentativa de explicar os seus mecanismos de formação. Apenas quando as interações favoreciam um dado

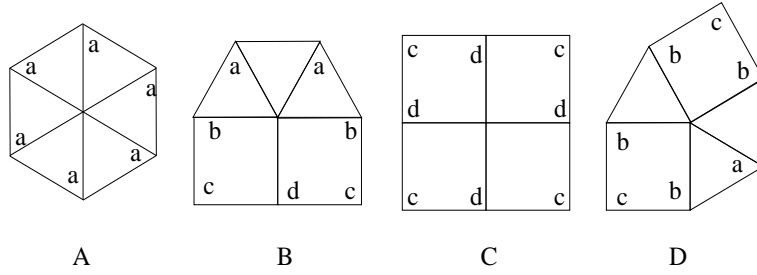


Figura 2.13: Disposição geométrica para os três números de coordenação possíveis para os sítios: $r = 4$ (C), 5 (B e D) ou 6 (A). Primeiros e segundos vizinhos dos sítios centrais estão rotulados da seguinte maneira: (*a*) encontro dos vértices de dois triângulos, (*b*) encontro de triângulo e quadrado, (*c*) vértice de um quadrado e (*d*) encontro de dois quadrados.

número de coordenação, é que o sistema apresentava transições entre fases de diferentes densidades. Note que a densidade do sistema depende do número de partículas com cada valor de r . Por exemplo, a fase mais densa possível, ocorre quando todas as partículas têm $r = 6$ (equivalente a uma rede hexagonal) e a menos densa, quando $r = 4$ (equivalente a uma rede quadrada). Uma densidade intermediária aparece com a distribuição aleatória de triângulos e quadrados, como na figura 2.12.

Em trabalho recente, Guisoni e Henriques [59] admitem que em cada vértice da rede existe uma molécula de água, e que cada molécula têm 4 ligações com 4 de seus r vizinhos. Da mesma forma que Collins, Guisoni e Henriques resolveram este modelo para a água na aproximação de sítios independentes como veremos a seguir.

Primeiramente, realiza-se a contagem dos estados possíveis do sistema para N sítios, de acordo com seus números de coordenação. O número de estados é o arranjo

$$\Omega_g(N_4, N_5, N_6) = \frac{N!}{N_4!N_5!N_6!}, \quad (2.13)$$

onde $N_4 + N_5 + N_6 = N$. Esta equação representa o número de maneiras de arranjarmos N sítios, sendo que N_4 sítios têm $r = 4$, N_5 têm $r = 5$ e N_6 têm $r = 6$. Na aproximação de sítios independentes, o número de estados Ω_g é superestimado, pois admite-se que um dado sítio pode ter um vizinho com qualquer número de coordenação. Isto na verdade não é possível para uma rede perfeitamente preenchida. Um exemplo é o caso de um sítio com $r = 4$, que não pode ser primeiro vizinho de um sítio com $r = 6$, sem que haja uma lacuna.

Como cada molécula de água tem 4 ligações, precisamos contar também de quantas maneiras estas quatro ligações podem ser distribuídas em um sítio com r vizinhos. Esta

contagem é simples, e o número de estados para N_r sítios com r vizinhos é

$$\Omega_c = \prod_r \left(\frac{r!}{4! (r-4)!} \right)^{N_r} . \quad (2.14)$$

Temos então que a degenerescência total para este sistema é $\Omega = \Omega_g \Omega_c$.

Para que exista uma ponte de hidrogênio entre duas moléculas, cada uma delas deve ter uma ligação ao longo do eixo que conecta ambas. Assim, a probabilidade de ocorrer uma ponte de hidrogênio entre duas dadas moléculas vizinhas, uma com número de coordenação r e outra com s é

$$p_{HB} = \frac{4^2}{rs} . \quad (2.15)$$

Desta forma, a energia de interação se escreve como

$$\Phi = -\varepsilon p_{HB} , \quad (2.16)$$

sendo que ε é a energia associada a uma ponte de hidrogênio.

2.2.1 Modelo corrigido e cálculos de campo médio

Faremos a seguir algumas modificações no modelo da referência 59, de forma a torná-lo um pouco mais realista. Corrigiremos a degenerescência de forma a contarmos apenas os estados em que os sítios tenham uma vizinhança adequada (que não forme lacunas), e permitiremos que o número de ligações por sítio varie de 2 a 4 [60], o que pode ser interpretado como uma espécie de restrição orientacional das moléculas para a realização de HBs. Note que a palavra ligação não significa ponte de hidrogênio. Ligações são pontes de hidrogênio em potencial, ou seja, apenas quando duas ligações, uma de cada molécula de um par de primeiras vizinhas, estão ao longo da linha que as conecta, é que temos uma ponte de hidrogênio.

A correção da degenerescência já foi calculada anteriormente [61–63], e é dada pela função

$$F(N_4, N_{5B}, N_{5D}, N_6) = (n_{5B} + n_{5D})^{N_{5B} + 2N_{5D}} (n_4 + n_{5B})^{2N_4 + N_{5B}/2} \\ (n_4 + n_{5B} + n_{5D})^{N_4 + (N_{5B} + N_{5D})/2} (n_{5B} + n_{5D} + n_6)^{N_{5B} + N_{5D}/2 + 3N_6} , \quad (2.17)$$

onde $N_4 + N_{5B} + N_{5D} + N_6 = N$ e $n_r = N_r/N$. Para que possamos entender como se dá esta correção, primeiramente classificamos cada um dos (primeiros e segundos)

vizinhos de um dado sítio, pelas letras a , b , c e d como visto na figura 2.13. Por meio de uma simples inspeção, concluimos que um vizinho de a somente pode ser um sítio do tipo A , B ou D . Um vizinho de b pode ser apenas do tipo B ou D . Um vizinho de c pode ser do tipo B , C ou D e, finalmente, um vizinho de d pode ser apenas do tipo B ou C . Desta forma, a restrição em relação aos vizinhos de um dado sítio pode ser escrita como: para um sítio do tipo A temos

$$f_A = (n_{5B} + n_{5D} + n_6)^6, \quad (2.18)$$

(este termo representa a probabilidade dos seis vizinhos serem do tipo A , B ou D). Para um sítio do tipo B temos

$$f_B = (n_{5B} + n_{5D} + n_6)^2 (n_{5B} + n_{5D})^2 (n_4 + n_{5B} + n_{5D})^2 (n_{5B} + n_4). \quad (2.19)$$

Para um sítio do tipo C temos

$$f_C = (n_4 + n_{5B} + n_{5D})^4 (n_{5B} + n_4)^4, \quad (2.20)$$

e para um sítio do tipo D temos

$$f_D = (n_{5B} + n_{5D} + n_6) (n_{5B} + n_{5D})^4 (n_4 + n_{5B} + n_{5D})^2. \quad (2.21)$$

Assim, a correção da degenerescência pode ser escrita como

$$F(N_4, N_{5B}, N_{5D}, N_6) = (f_A)^{\frac{N_6}{2}} (f_B)^{\frac{N_{5B}}{2}} (f_C)^{\frac{N_4}{2}} (f_D)^{\frac{N_{5D}}{2}}, \quad (2.22)$$

onde o fator 2 desconta a dupla contagem. Agrupando-se os termos da equação 2.22, chegamos à equação 2.17, que é a restrição em relação a vizinhança de um dado sítio. Portanto, o número de arranjos de N sítios onde temos N_4 sítios com $r = 4$, N_{5B} e N_{5D} com $r = 5$ e N_6 com $r = 6$ é

$$\Omega_g(N_4, N_{5B}, N_{5D}, N_6) = \frac{N!}{N_4! N_{5B}! N_{5D}! N_6!} F(N_4, N_{5B}, N_{5D}, N_6). \quad (2.23)$$

Esta nova estimativa do número de arranjos espaciais é significativamente melhor em relação ao caso sem a restrição espacial. Isto pode ser visto comparando-se a entropia obtida a partir da equação 2.23 com a entropia da versão atérmica do modelo de ladrilhamento com triângulos e quadrados para uma dada relação entre as áreas

ocupadas por cada componente. A função de partição exata deste modelo foi obtida usando-se o *ansatz de Bethe*, e para o caso de iguais frações de área ocupada, a entropia por vértice [64–66] é

$$s_{ex} = \ln(2^2 3^3) - 2\sqrt{3} \ln(2 + \sqrt{3}) \simeq 0.120. \quad (2.24)$$

Maximizando-se Ω_g temos $s_g = 0.55$, que é uma aproximação melhor que o caso anterior, não corrigido, que dava uma entropia por vértice igual a 1.38.

Para introduzirmos um número variável de ligações no sistema, vamos definir as variáveis $N_{r,s}$ e M_s , que representam o número de sítios que possuem r vizinhos e s ligações, e o número de sítios com s ligações, respectivamente. Notemos que $M_2 + M_3 + M_4 = N$ e $2M_2 + 3M_3 + 4M_4 = N_c$, sendo N_c o número total de ligações. Temos que distribuir em N sítios N_c ligações. Para um dado conjunto de valores de M_s , o número de arranjos é

$$\Omega_d = \frac{N!}{M_2! M_3! M_4!}. \quad (2.25)$$

Desta forma, $\Omega_p = \Omega_d \Omega_g$ representa o número de maneiras de arranjar-mos um conjunto de N sítios onde existem N_r sítios com r vizinhos, e M_s sítios com s ligações. Devemos ainda contar o número de estados que um sítio com r vizinhos e s pontes pode ter. Este número nada mais é que a combinação $\binom{r}{s}$. Portanto, o número total de estados é

$$\Omega = \Omega_p \prod_{r,s} \binom{r}{s}^{N_{r,s}}. \quad (2.26)$$

Se admitirmos que $N_{r,s} = N_r M_s / N$, obtemos

$$\Omega(\{N_i, M_j\}) = \Omega_p \prod_{r,s} \binom{r}{s}^{n_r M_s}. \quad (2.27)$$

O cálculo da energia de interação entre dois sítios deve levar em conta a probabilidade de ocorrer uma ponte de hidrogênio entre os mesmos. A probabilidade de um sítio com um número de coordenação r realizar uma ligação com um dado sítio vizinho é

$$q_r = \frac{\frac{(r-1)!}{(n_c-1)!(r-n_c)!}}{\frac{r!}{n_c!(r-n_c)!}} = \frac{\bar{n}_c}{r}, \quad (2.28)$$

em que o numerador dá o número de maneiras de se distribuir n_c ligações em r vizinhos.

Aqui, \bar{n}_c é o número médio de ligações por partícula. Assim, a probabilidade de dois sítios vizinhos com números de coordenação r e s realizarem uma ponte de hidrogênio é $p_{HB} = q_r q_s$, e a energia de interação entre estes sítios é

$$\Phi_{rs} = -\varepsilon p_{HB} , \quad (2.29)$$

onde consideramos que o sistema interage apenas por meio de pontes de hidrogênio. Antes de escrevermos uma expressão para a função de partição do sistema, temos que definir algumas grandezas. O volume por partícula é dado por

$$v = \sum_{i=\{4, 5B, 5D, 6\}} n_i v_i , \quad (2.30)$$

onde v_i é o volume ocupado por um sítio do tipo i , sendo que

$$\begin{aligned} v_4 &= l^2 , \\ v_{5B} &= v_{5D} = l^2(2 + \sqrt{3})/4 , \\ v_6 &= l^2\sqrt{3}/2 . \end{aligned} \quad (2.31)$$

O volume total do sistema é $V = Nv$, e a energia por partícula pode ser escrita como

$$e(\{N_i, M_j\}) = \sum_{rs} C_{rs} \Phi_{rs} , \quad (2.32)$$

sendo C_{rs} o número de pares rs , dado por $C_{rs} = [rN_r p_s(r) + sN_s p_r(s)(1 - \delta_{r,s})]$, onde $p_s(r)$ é a probabilidade de uma partícula do tipo r ter uma vizinha do tipo s . Em primeira aproximação, esta probabilidade pode ser expressa como

$$\begin{aligned} p_s(r) &= \frac{N_s}{N_{tot}(r)} , \\ N_{tot}(4) &= N_4 + N_5 , \\ N_{tot}(5) &= N , \\ N_{tot}(6) &= N_5 + N_6 . \end{aligned} \quad (2.33)$$

Temos então que a função de partição do sistema é a seguinte:

$$Z(T, P) = \sum_{\{N_i, M_j\}} \Omega \exp[-\beta N(e + Pv)] , \quad (2.34)$$

onde P é a pressão, $\beta = (k_B T)^{-1}$, e a linha no somatório indica as restrições $\sum_i N_i = N$, $\sum_i M_i = N$ e $\sum_i i M_i = N_c$. Podemos escrever a equação 2.34 na forma

$$Z(T, P) = \sum_{\{N_i, M_i\}} \exp[-\beta N \zeta(\{N_i, M_i\})] , \quad (2.35)$$

sendo que $\zeta(\{N_i, M_j\}) = e - Ts + Pv$ e $s = \frac{k_B}{N} \ln \Omega$. No limite termodinâmico, a energia livre de Gibbs por molécula é dada por $g(T, P) = \zeta(T, P, \{N_i, M_j\}_{min})$, onde $\{N_i, M_j\}_{min}$ é o conjunto de valores de N_i e M_j que minimiza ζ . Este conjunto é obtido numericamente por meio de métodos de minimização restrita. No presente caso usamos o algoritmo *simulated annealing* [67] que percorre o espaço das variáveis, com as restrições $0 \leq N_i/N \leq 1$, $0 \leq M_i/N \leq 1$ e $2 \leq n_c \leq 4$.

2.2.2 Resultados

Na figura 2.14 exibimos o diagrama de fases no plano pressão versus temperatura

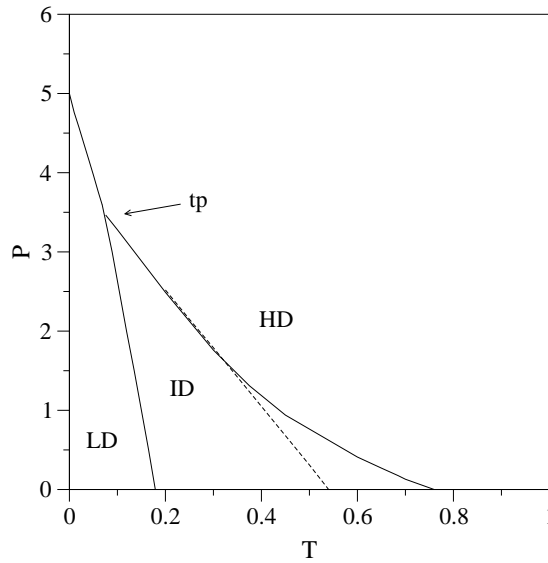


Figura 2.14: Diagrama de fases no plano pressão versus temperatura para os modelos com número variável de ligações (linha cheia) e número fixo de ligações, $n_c = 4$ (linha tracejada). As fases LD (baixa densidade), ID (densidade intermediária) e HD (alta densidade) são fases ricas em sítios com $r = 4, 5$ e 6 , respectivamente. tp é o ponto triplo.

para o modelo com a entropia corrigida, com um número fixo de ligações ($n_c = 4$), e com um número variável de ligações. Temos três fases de diferentes densidades:

uma fase de baixa densidade (LD), em que a fração n_4 é muito maior que as demais frações, uma fase de densidade intermediária (ID), onde predomina a soma $n_{5B} + n_{5D}$ e, finalmente, uma fase de alta densidade, em que a fração n_6 é dominante. Percebemos que, diferentemente do modelo estudado por Guisoni e Henriques [59], a restrição nos arranjos das moléculas do sistema não permite transições de fases contínuas. Como na referência 59 são permitidas lacunas na rede (já que qualquer encaixe é permitido), o volume total pode variar continuamente, e um ponto crítico é possível sob determinadas condições de pressão e temperatura.

Os dois diagramas da figura 2.14, um no qual o número de ligações é fixo, e no outro variável, são bastante semelhantes. Isto ocorre porque o número de pontes para temperaturas em torno de $T = 0.3$ ainda é próximo de 4. Para temperaturas maiores, vemos que a diminuição do número de pontes aumenta a área do diagrama ocupada pela fase ID. O aumento do número de sítios com 3 pontes favorece a presença dos sítios com 5 vizinhos, já que sua entropia é maior do que aquela dos sítios com 4 pontes.

A figura 2.15 exhibe o diagrama de fases para o modelo com entropia corrigida e

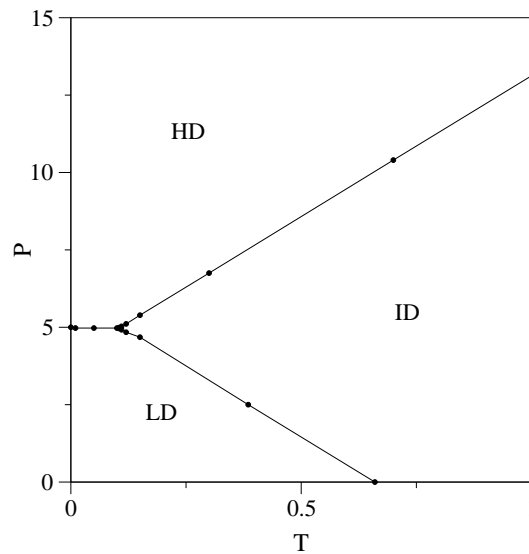


Figura 2.15: Diagrama de fases no plano pressão versus temperatura para o modelo com entropia corrigida onde desprezamos a entropia das pontes. LD significa $n_4 > n_5 > n_6$, ID $n_5 > n_6 > n_4$ e HD $n_6 > n_5 > n_4$.

com número ligações variável, desprezando-se a entropia das ligações. Novamente, não temos um ponto crítico, e o comportamento em altas temperaturas favorece a fase ID, e não a fase HD como no caso da figura 2.14. A figura 2.16 exhibe a variação das frações

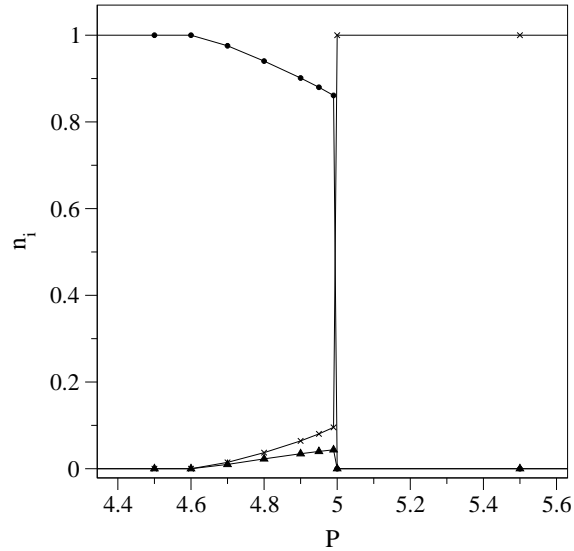


Figura 2.16: Frações das populações n_4 (círculos), $n_{5B} + n_{5D}$ (triângulos) e n_6 (cruzes) em função da pressão para a temperatura $T = 0$ no modelo com entropia corrigida.

n_4 , $n_{5B} + n_{5D}$ e n_6 com a pressão para a temperatura $T = 0$. Nesta temperatura a fração n_4 é igual a 1 em baixas pressões. Aumentando-se a pressão ($P > 4.6$), a fase LD começa a apresentar sítios com coordenação 5, indicando o aparecimento de defeitos na rede cristalina. Estimativas das derivadas primeira e segunda da energia livre sugerem que neste caso não temos uma transição de fases contínua. Quando a pressão chega a $P \simeq 5$, o sistema sofre uma transição de primeira ordem e a fração n_6 passa descontinuamente de 0 para 1, e n_4 passa de aproximadamente 0.85 para 0. Aqui temos uma competição entre os termos Pv , que favorece a fase HD, e a contribuição energética e , que favorece a fase LD. A figura 2.17 mostra as frações n_4 , $n_{5B} + n_{5D}$ e n_6 agora em função da temperatura para $P = 0$. Temos duas transições de primeira ordem, evidenciadas no diagrama da figura 2.14. Em baixas temperaturas, o termo energético da energia livre domina, e temos uma fase de baixa densidade (LD) com $n_4 = 1$. À medida que a temperatura aumenta, o termo entrópico torna-se mais importante e vemos duas transições para fases de mais alta densidade (ID e HD). Na tabela 2.2 apresentamos o comportamento de n_r para alguns valores selecionados de P e T .

As figuras 2.18 e 2.19 exibem a variação da densidade do sistema com a temperatura e a pressão, respectivamente, caracterizando uma transição descontínua entre as

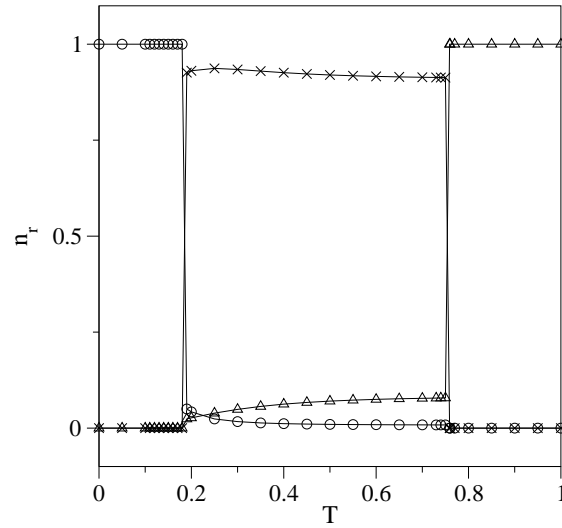


Figura 2.17: Frações das populações n_4 (círculos), $n_{5B} + n_{5D}$ (cruzes) e n_6 (triângulos) em função da temperatura para a pressão $P = 0$.

P	T	n_4	n_{5B}	n_{5C}	n_6
0	0.08	1	0	0	0
	0.3	0.012	0.531	0.392	0.065
	0.8	0	0	0	1
2	0.08	1	0	0	0
	0.2	0.015	0.532	0.388	0.065
	0.8	0	0	0	1
4	0.025	1	0	0	0
	0.2	0	0	0	1
	0.8	0	0	0	1

Tabela 2.2: Fração n_r para diferentes valores da pressão e da temperatura.

diferentes fases do sistema.

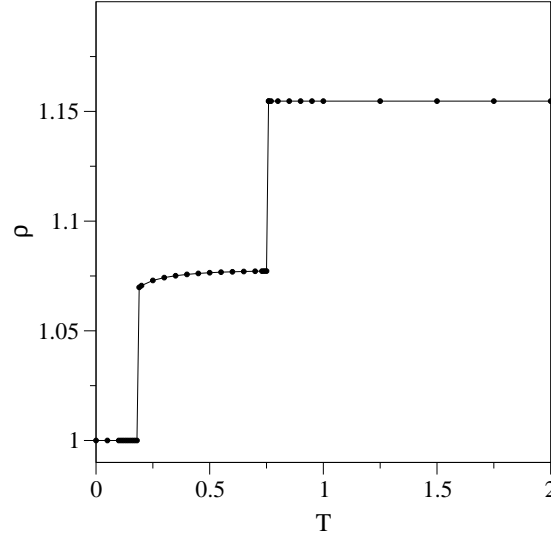


Figura 2.18: Densidade do sistema em função da temperatura para a pressão $P = 0$.

As figuras 2.20 e 2.21 exibem as frações de pontes de hidrogênio e ligações por molécula em função da temperatura e da pressão, respectivamente, para $P = 0$ e $T = 0$. Como esperado, em ambas as figuras, a fração de pontes de hidrogênio, que é proporcional a energia, é uma função decrescente da temperatura, e apresenta uma descontinuidade nas temperaturas de transição. Na região de pressão constante (2.20), a fração de ligações também decresce com a temperatura, exceto para a transição ID-HD. Acreditamos que este comportamento vem do fato que a entropia total deve crescer com a temperatura: enquanto a fase HD tem uma baixa entropia espacial ($n_6 = 1$ como mostrado na 2.17), o número de ligações contribui para aumentar a entropia (2.27). Na figura 2.21 vemos que para $T = 0$, a fração de ligações permanece constante, com $\bar{n}_c = 4$, e o número de pontes de hidrogênio é o máximo possível: 4 para a fase LD ($P < 5$) e $8/3$ para a fase HD ($P > 5$).

Comparemos então os nossos resultados com aqueles obtidos para o caso em que a entropia não é corrigida. Em $T = 0$, os efeitos da entropia (do arranjo espacial das moléculas e das ligações) estão ausentes, e os diagramas de fase para a entropia corrigida e não corrigida coincidem, apresentando a transição LD-HD para $P \simeq 5$. Entretanto, a altas temperaturas, a ausência de uma linha de transição líquido-líquido e de um ponto crítico, presentes no modelo não corrigido, deve ser salientada. As diferenças

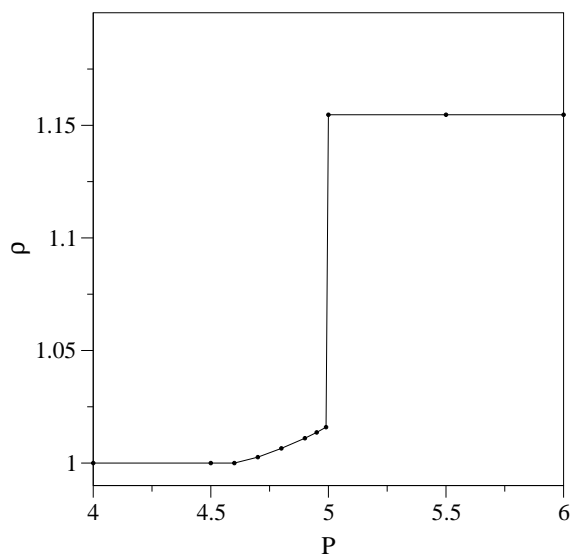


Figura 2.19: Densidade do sistema em função da pressão para a temperatura $T = 0$.

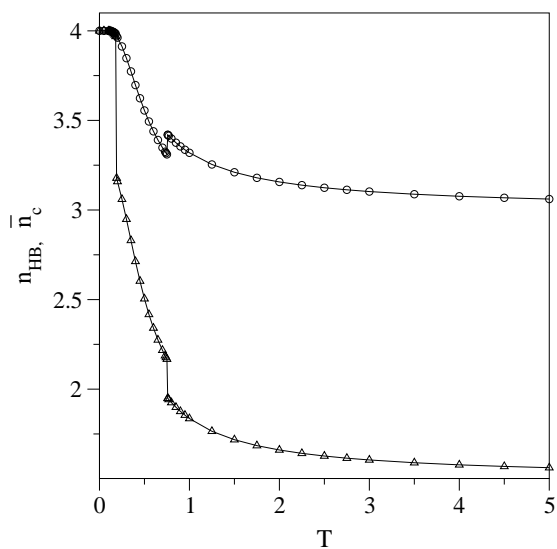


Figura 2.20: Fração de pontes de hidrogênio n_{HB} (triângulos) e fração de ligações \bar{n}_c (círculos) em função da temperatura para $P = 0$ e um número variável de ligações. Nas temperaturas de transição \bar{n}_c e n_{HB} variam descontinuamente.

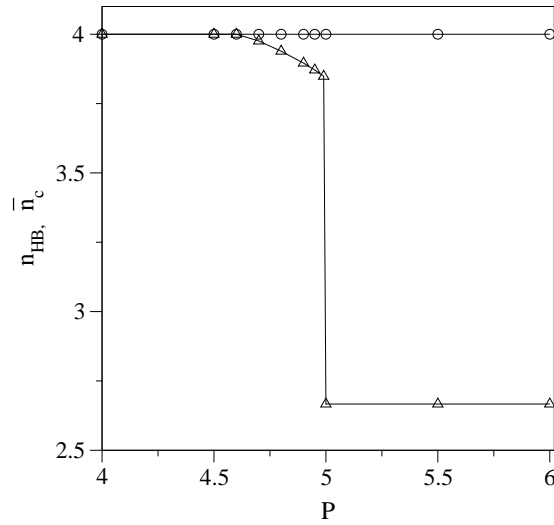


Figura 2.21: Fração de pontes de hidrogênio n_{HB} (triângulos) e fração de ligações \bar{n}_c (círculos) em função da pressão para $T = 0$ e um número variável de ligações. Na pressão de transição n_{HB} variam descontinuamente. \bar{n}_c é constante e igual a 4.

no comportamento termodinâmico dos dois sistemas surgem principalmente devido à restrição geométrica imposta à entropia. Três pontos merecem a nossa atenção: i) A extrema redução do papel da entropia espacial associada com a restrição no número de possíveis arranjos geométricos, impede o sistema de ir continuamente da fase LD para a fase HD; ii) A inclinação negativa das linhas de coexistência indica, de acordo com o princípio de Le Chatelier, que a entropia aumenta com a diminuição do volume, em transições para temperaturas mais altas. O termo energético favorece a fase LD (Φ_{rs} é mínimo para $r = s = 4$), enquanto que o termo da entropia total (entropia geométrica mais a entropia das ligações) favorece as fases de mais altas densidades, levando a uma competição entre a energia e a entropia, a pressão constante. No caso da entropia não corrigida, o termo geométrico da entropia favorece a densidade mais baixa, enquanto que a entropia das ligações favorece as fases de mais altas densidades. Estes fatos vêm da interpretação do diagrama de fases, que apresenta a linha de coexistência com a inclinação positiva para o caso não corrigido, e negativa para o caso corrigido. iii) A redução do papel da desordem espacial também aparece no fato de que as fases LD e HD são cristalinas, para o caso de número de ligações variável. Nestas fases, o aumento da entropia com a temperatura se deve apenas à desordem das ligações, enquanto que o sistema permanece um quase-cristal. No modelo não corrigido, a

ausência de uma limitação geométrica permite uma variação suave na fração dos sítios r -coordenados, implicando a presença de fases mais heterogêneas, com nenhuma das frações predominando.

Finalmente, devemos salientar que, embora o modelo com entropia corrigida e número de ligações variável não apresente nem uma transição líquido-líquido, e nem um ponto crítico, o diagrama de fases tem uma certa semelhança com o diagrama da água na região do gelo- I_h , onde, para alguns valores da temperatura, o sistema passa da fase gelo- I_h para a fase líquida, e da fase líquida para a fase gelo- V , à medida que a pressão cresce [68].

2.3 Modelo de três sítios para a água

Neste capítulo consideramos um modelo para a água em que cada molécula ocupa três sítios vizinhos de uma rede hexagonal, [69, 70], sendo um deles para o oxigênio e dois outros para os hidrogênios. A figura 2.22 mostra a representação na rede de três destas moléculas. Esta modelagem tem o intuito de obter as características estruturais da água em seus três estados, avaliar a dependência do número de pontes de hidrogênio com a temperatura e, ao mesmo tempo, ser simples o bastante para um estudo sistemático

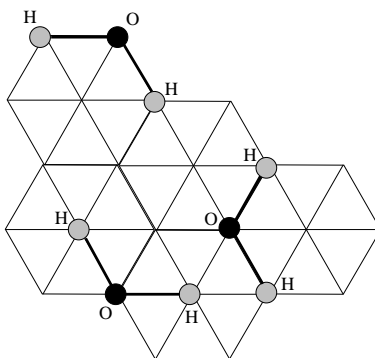


Figura 2.22: Moléculas de água na rede triangular.

via simulações de Monte Carlo [25]. Desejamos explorar a conexão entre as restrições geométricas impostas pelo arranjo limitado dos trímeros na rede, e o comportamento anômalo da água. Mesmo restrito ao caso bidimensional, este modelo pode ajudar no entendimento dos experimentos de adsorção de moléculas de água em superfícies sólidas, em que a água se apresenta em estruturas do tipo gelo [71, 72] na temperatura ambiente.

Este modelo pode ainda ajudar-nos na compreensão do problema de trímeros não interagentes na rede, cuja informação principal é a sua entropia configuracional [19, 70, 73]. Um caso de trímeros angulares na rede quadrada foi estudado por Froböse e colaboradores [70], utilizando-se a técnica da matriz de transferência para se obter a entropia em função da concentração. A entropia da rede completamente preenchida foi calculada como sendo $s = 0.2769\dots$. O modelo não apresenta qualquer transição de fases. O caso de trímeros triangulares em uma rede triangular foi resolvido exatamente no *ansatz de Bethe* por Verberkmoes e Nienhuis [73], para o qual encontraram $s = \frac{1}{3} \ln \frac{3}{4} \sqrt{3} \simeq 0.0872\dots$ para a rede sem lacunas. Verificou-se ainda a existência de uma transição de fases entre um estado *congelado* (todos os triângulos para cima ou para

baixo) e um estado simétrico (metade dos triângulos para cima e metade para baixo) dirigida pelo potencial químico de cada uma das espécies.

Veremos a seguir que o algoritmo empregado em nossas simulações dá diretamente uma medida da entropia de nosso sistema, de maneira que podemos comparar nossos resultados com aqueles obtidos para trímeros em uma rede quadrada, e triângulos em uma rede triangular.

2.3.1 Modelo

Apresentaremos nesta seção alguns detalhes a respeito de nosso modelo. Consideramos uma rede triangular (número de coordenação $r = 6$) com tamanhos lineares $L = 12, 24, 36$ e 48 , na qual aplicamos condições periódicas de contorno. Estes tamanhos particulares de rede foram escolhidos de forma a ajustar perfeitamente as estruturas ordenadas presentes em baixas temperaturas, como será visto mais adiante. As moléculas de água são representadas por trímeros rígidos, cujos ângulos HOH são de 120° , próximos do valor real para a água (109.47°). A densidade total é definida como $X = 3N/L^2$, onde N é o número de moléculas na rede bidimensional. As moléculas interagem via três diferentes potenciais: o primeiro, é a repulsão do tipo caroço duro, que evita o cruzamento e superposição de moléculas na rede. O segundo é uma interação atrativa entre primeiros vizinhos, em que quaisquer dois átomos vizinhos de moléculas distintas contribuem com $-\varepsilon$ para a energia total do sistema. A terceira representa as pontes de hidrogênio (HBs), que são formadas entre duas moléculas de água se as seguintes condições forem satisfeitas: (a) os dipolos elétricos de ambas as moléculas estiverem alinhados, (b) o átomo de hidrogênio de uma das moléculas for primeiro vizinho de um oxigênio pertencente à outra molécula, estando na linha que liga o par de oxigênios. Definimos o dipolo elétrico \vec{p} como sendo um vetor cuja origem está no átomo de oxigênio, e que aponta na direção da mediana entre os dois átomos de hidrogênio, como pode ser visto na figura 2.23. Nesta figura, as duas moléculas formam uma HB, já que as condições acima foram satisfeitas. Atribuímos a cada ponte de hidrogênio formada a energia -10ε , já que, medidas experimentais [74] indicam que esta interação é uma ordem de grandeza maior que aquela de van der Waals.

Desta forma, a energia total do sistema é dada por

$$H = -(N_{nn} + 10N_{HB})\varepsilon, \quad (2.36)$$

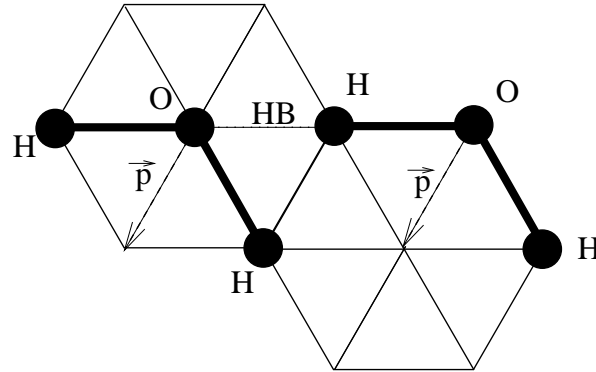


Figura 2.23: Duas moléculas de água representadas por trimeros em uma rede triangular. As letras H e O representam os átomos de hidrogênio e oxigênio, e o vetor \vec{p} é a polarização. Essas duas moléculas estão formando uma ponte de hidrogênio (HB) pois os dipolos estão alinhados e o átomo H está ao longo da linha que une os dois átomos de O.

onde N_{nn} é o número de pares de sítios primeiros vizinhos ocupados e N_{HB} é o número de pontes de hidrogênio. Todas as energias são medidas em unidades de ε . Uma importante grandeza relacionada com a energia total é o seu cumulante de quarta ordem. Sabe-se que este cumulante apresenta um mínimo bem definido na temperatura de uma transição de primeira ordem [75]. Podemos escrever a equação para o cumulante como sendo

$$V = 1 - \frac{\langle H^4 \rangle}{3 \langle H^2 \rangle^2}, \quad (2.37)$$

onde os colchetes indicam médias termodinâmicas das grandezas em questão.

Também podemos definir o módulo da polarização total como

$$p = \frac{1}{N} \left| \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \right|, \quad (2.38)$$

onde a soma é feita sobre todas as moléculas. O módulo da polarização por partícula será o nosso parâmetro de ordem.

2.3.2 Estado fundamental

Vamos estudar inicialmente o estado fundamental do modelo observando a hamiltoniana (2.36). Para temperatura nula e concentração total $X \leq 3/4$, o mínimo da

energia total ocorre quando as moléculas estão agrupadas, cada qual formando quatro HBs com suas vizinhas, havendo no total $2N$ HBs (cada HB é compartilhada por 2 moléculas). Para redes finitas, isto vale apenas para $X = 3/4$, onde os agregados formados não têm fronteiras devido às condições periódicas de contorno. Para $X < 3/4$, as moléculas na superfície dos agregados fazem menos de quatro pontes cada uma. Nessas concentrações, o estado fundamental é seis vezes degenerado (o sistema pode estar polarizado ($p = 1$) em seis possíveis direções), e a ocupação local n_{nn} , que é definida por $n_{nn} = N_{nn}/N$, é igual a 4. Na figura 2.24 mostramos o estado fundamental para (a) $X = 1/4$ e (b) $X = 3/4$. Nesta figura podemos notar que L deve ser múltiplo de 12, para que cada molécula da estrutura possa realizar exatamente quatro HBs.

De outra forma, para $X > 3/4$, a degenerescência do estado fundamental não é facilmente determinada, estando associada, principalmente, à mobilidade dos defeitos na rede de pontes de hidrogênio. Para o caso especial $X = 1$, o estado fundamental tem energia igual a -17ε por molécula, $n_{HB} = 1$, polarização nula e $n_{nn} = 7$. Na figura 2.25 exibimos um instantâneo do sistema para $T = 0$. Nesta temperatura e concentração, podemos dividir o sistema em tiras de moléculas conectadas por pontes de hidrogênio, como pode ser visto na figura 2.25, pelas linhas diagonais contínuas. As moléculas de água em cada uma dessas tiras independentes podem estar orientadas de quatro maneiras diferentes (tiras (a)-(d) da figura 2.25). Deslocando-se todas as moléculas de um sítio na direção da tira, produzimos um novo estado (átomos de oxigênio e hidrogênio são trocados em um dado sítio), implicando cada tira da rede pode estar em 8 diferentes arranjos. Assim, podemos estimar que o número total de estados para uma rede completamente preenchida deve ser proporcional a $8^{(\frac{L}{3})}$. Já que o número de estados cresce exponencialmente com L , a entropia por molécula deve ir a zero no limite termodinâmico.

2.3.3 Simulações de Monte Carlo

O presente modelo foi estudado empregando-se simulações de Monte Carlo nos ensembles canônico e grande canônico. A evolução do sistema no espaço de fase foi realizada por intermédio de duas dinâmicas diferentes: (a) uma dinâmica difusiva, onde uma molécula de água é escolhida aleatoriamente e deslocada para uma vizinhança não ocupada, e (b) uma dinâmica de longo alcance, onde uma molécula é escolhida ao acaso e deslocada para uma posição não ocupada em qualquer lugar da rede. Ambas as dinâmicas podem mudar a polarização das moléculas deslocadas. Em nossas simula-

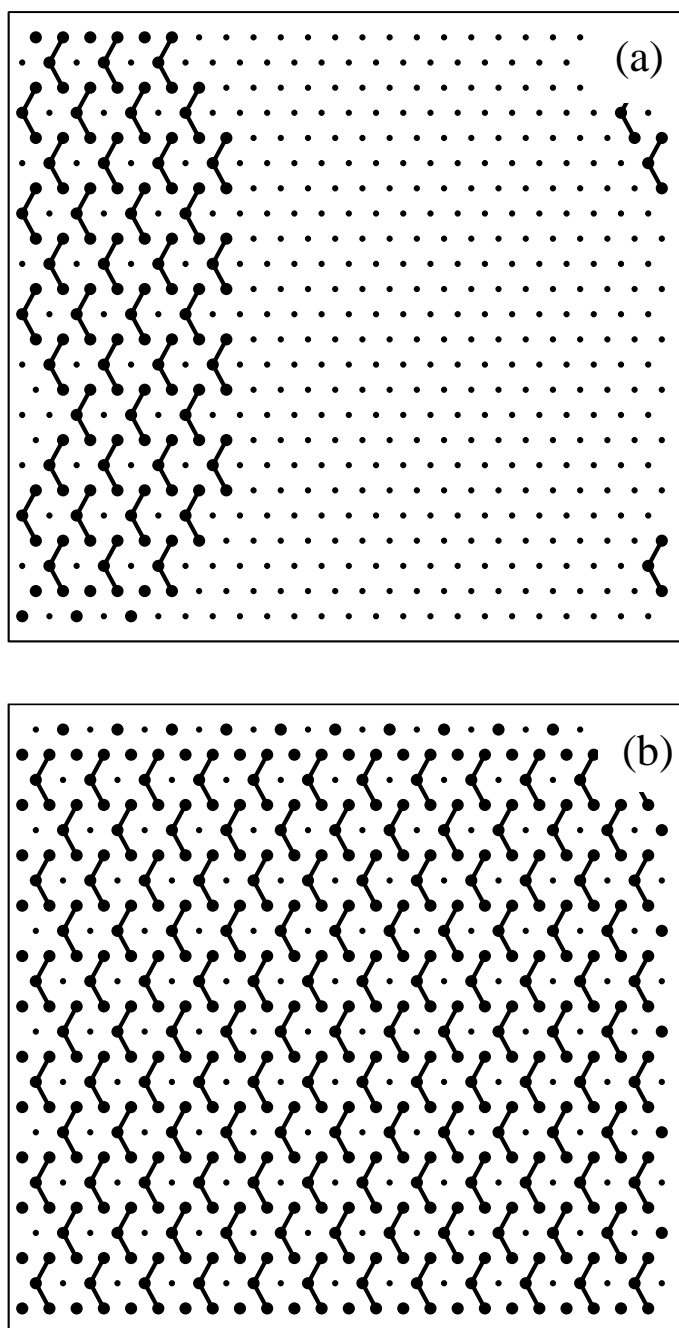


Figura 2.24: Instantâneo do sistema para $L = 24$, $T = 0$, (a) $X = 1/4$ e (b) $X = 3/4$. O sistema está completamente polarizado em ambos os casos.

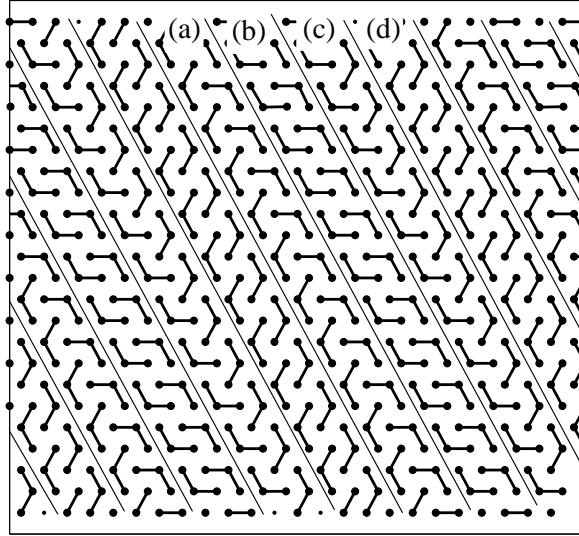


Figura 2.25: Instantâneo do sistema para $L = 24$, $T = 0$ e $X = 1$. Dividimos a rede em tiras paralelas, evidenciando os quatro arranjos possíveis das moléculas de água, (a)-(d), cada uma formando duas HBs.

ções, utilizamos dois diferentes algoritmos na execução das dinâmicas acima descritas. Um deles é o algoritmo de Metropolis [48], em que o sistema muda de um estado ν_i para outro estado ν_j (aplicando-se as dinâmicas (a) ou (b)) com a taxa de aceite dada por

$$A(\nu_i \rightarrow \nu_j) = \begin{cases} 1, & \text{se } \Delta H \leq 0, \\ \exp[-\beta\Delta H], & \text{se } \Delta H > 0, \end{cases} \quad (2.39)$$

onde $\Delta H = H_{\nu_j} - H_{\nu_i}$ é a variação de energia do sistema, $\beta = 1/k_B T$, e T é a temperatura absoluta. Desta forma, a simulação consiste na execução das dinâmicas (a) e (b) até que o sistema alcance o estado estacionário, depois do qual realizamos um grande número de passos para o cálculo dos valores médios das grandezas desejadas. Definimos um passo de Monte Carlo (1 *MCs*) como sendo N tentativas de executar ambas as dinâmicas.

O outro algoritmo utilizado é o *entropic sampling* [76, 77], que é um método de histogramas equivalente ao empregado em simulações multicanônicas [78]. A idéia principal por trás deste método é a amostragem dos estados com um peso diferente daquele da distribuição de Boltzmann. A taxa de aceite é escrita neste caso como

$$A(\nu_i \rightarrow \nu_j) = \begin{cases} 1, & \text{se } \rho_n(H_{\nu_i}) \geq \rho_n(H_{\nu_j}), \\ \frac{\rho_n(H_{\nu_i})}{\rho_n(H_{\nu_j})}, & \text{de outra forma,} \end{cases} \quad (2.40)$$

onde ρ_n é a densidade de estados no n -ésimo passo auto-consistente da simulação. Esta taxa é atualizada passo a passo da seguinte forma: a primeira distribuição de ρ é uniforme, sendo $\rho_0(H) = 1$ para qualquer valor de H . Assim, no início da simulação, qualquer troca de estado do sistema é aceita com probabilidade igual a 1, até a próxima atualização de ρ . Enquanto o sistema evolui no tempo, realizando inicialmente uma caminhada aleatória no espaço de fase, acumulamos um histograma temporário das energias $g(H)$ em cada passo de Monte Carlo (que é equivalente a N tentativas de se alterar o estado do sistema). Depois de $g(H)$ ter acumulado pelo menos 100 unidades para cada valor acessado de energia H (este número é na realidade arbitrário, e deve ser escolhido por experimentação), atualizamos ρ pela equação

$$\rho_{n+1}(H) = \begin{cases} \rho_n(H)g(H), & \text{se } g(H) > 0, \\ \rho_n(H), & \text{se } g(H) = 0, \end{cases} \quad (2.41)$$

para cada valor de H . Esta nova distribuição ρ_{n+1} é então usada na taxa de aceite definida pela equação (2.40). À medida que n cresce, observamos que a forma e a largura da curva de ρ muda, até cobrir todos os valores possíveis de energia. Neste ponto, uma atualização auto-consistente de ρ apenas desloca a curva para cima, e o histograma da energia torna-se uniforme. A partir daí, o sistema executa uma caminhada aleatória no espaço das energias, não importando quão complexa seja a sua topografia. Este procedimento é muito conveniente nas proximidades de uma transição de primeira ordem, onde o algoritmo de Metropolis falha em tentar atravessar as altas barreiras de potencial. Uma evolução temporal típica da densidade de estados e um histograma das energias após atingido o equilíbrio de ρ são mostradas na figura 2.26. Com uma densidade de estados estável, continuamos a simulação por um número grande de passos para coletarmos as grandezas de interesse. O valor médio de qualquer grandeza $\langle Q \rangle$ é dado pela equação

$$\langle Q \rangle = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{\nu_i} \rho(H_{\nu_i}) \exp(-\beta H_{\nu_i})}{\sum_{i=1}^M \rho(H_{\nu_i}) \exp(-\beta H_{\nu_i})}, \quad (2.42)$$

onde Q_{ν_i} é o valor de Q no estado ν_i , e a soma é feita sobre os passos de Monte Carlo. A energia total média $\langle H \rangle$ e o calor específico c são os casos mais simples, pois eles

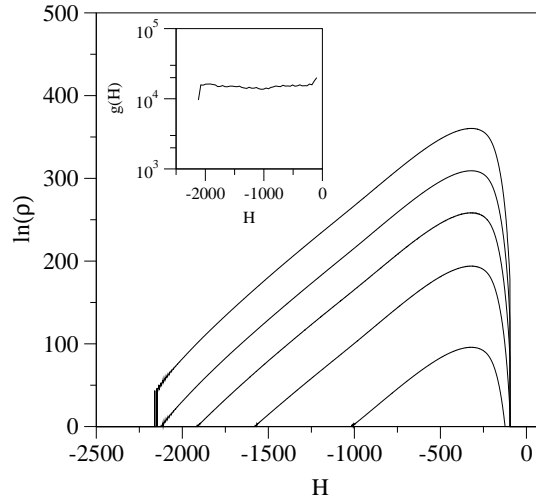


Figura 2.26: Evolução temporal do histograma $\ln(\rho)$ em função da energia total H . De baixo para cima, temos um incremento de 10^5 MCs entre as curvas a partir do instante inicial. O gráfico inserido mostra o histograma da energia depois de 10^6 MCs . Aqui $X = 1/2$ e $L = 24$.

dependem apenas de ρ por meio da expressão

$$\langle H \rangle = \frac{\sum_H H \rho(H) \exp(-\beta H)}{\sum_H \rho(H) \exp(-\beta H)}, \quad (2.43)$$

$$\frac{L^2 c}{\beta^2} = \frac{\sum_H H^2 \rho(H) \exp(-\beta H)}{\sum_H \rho(H) \exp(-\beta H)} - \langle H \rangle^2. \quad (2.44)$$

Um detalhe técnico a respeito de como se realizar as somas nas equações 2.43 e 2.44 deve ser enfatizado. Estas somas envolvem o cálculo de números muito grandes ($\sim \exp(10^4)$), o que é computacionalmente inviável devido à precisão limitada das variáveis. Isto nos leva a empregar um truque proposto por Berg [79], que consiste em avaliar a função $\ln(A + B)$ de dois números grandes A e B , pelo simples cálculo das funções $\ln(A)$ e $\ln(B)$ separadamente. Pode ser mostrado facilmente que

$$\begin{aligned} \ln(A + B) &= \ln \left[\max(A, B) \left(1 + \frac{\min(A, B)}{\max(A, B)} \right) \right] = \\ &= \max(\ln A, \ln B) + \ln \{ 1 + \exp[\min(\ln A, \ln B) - \\ &\quad \max(\ln A, \ln B)] \}, \end{aligned} \quad (2.45)$$

para $A > 0$ e $B > 0$. Com a equação (2.45) evitamos o cálculo direto das exponenciais nas equações (2.42), (2.43) e (2.44). Uma expressão para o logaritmo da diferença de dois números grandes é também mostrada na referência 79.

Como uma característica do algoritmo *entropic sampling*, a distribuição ρ está relacionada com a entropia pela equação $\rho(H) \propto \exp[S(H)]$. Isto significa que se conhecermos a entropia para algum valor da energia, podemos determiná-la para qualquer outro valor de H (e também para qualquer temperatura, já que $\frac{1}{T} = \partial_H S(H)$).

Para sistemas simples, tais como o modelo de Ising em 2d, podemos obter, sem muito esforço, a entropia por partícula para pelo menos duas temperaturas: $T = 0$, onde $s = 0$, pois o estado fundamental é duas vezes degenerado (todos os spins para cima ou para baixo), e $T \rightarrow \infty$, onde $s = \ln(2)$, já que os spins estão descorrelacionados. Entretanto, nosso modelo apresenta um estado fundamental altamente degenerado em altas concentrações ($X > 3/4$), tornando-se difícil uma estimativa para entropia.

Para obtermos a entropia em temperaturas muito altas, adaptamos o algoritmo *entropic sampling* para o caso de partículas não interagentes. Para este sistema, a distribuição ρ torna-se uma função apenas do número total de partículas. A simulação consiste então em explorar o espaço de fase difundindo-se as partículas pela rede e inserindo/removendo partículas, como em uma simulação grande canônica. Novamente, utilizamos as equações 2.40 e 2.41 como a taxa de aceite e a atualização auto-consistente de ρ , respectivamente, mas substituindo no formalismo a energia H pelo número total de partículas N . Como para $N = 0$ a entropia é nula e $\rho(0) = 1$, podemos encontrar diretamente a curva $S(N) = \ln[\rho(N)]$ depois que a função distribuição tiver convergido.

Por uma questão de comparação, calculamos também a entropia do caso não interagente empregando um método proposto por Romá e colaboradores [80]. Nesse método, os autores admitem que a entropia de um sistema de partículas interagentes em uma temperatura infinita não depende dos detalhes das interações, desde que a razão $\frac{H}{Nk_B T} \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow \infty$ para valores finitos de H/N . Esta afirmação implica sistemas de partículas interagentes e não interagentes são configuracionalmente equivalentes para $T \rightarrow \infty$. Como visto acima, o algoritmo *entropic sampling* nos dá a diferença de entropia entre duas dadas temperaturas (energias). Então, devemos saber pelo menos um valor de $S(T)$ (que pode ser, por exemplo, $S(T = 0)$) para obtermos a entropia para $T \rightarrow \infty$ (o caso não interagente). Desta forma, escolhemos um conjunto de parâmetros de interação para o sistema de trímeros que garanta a existência de um estado fundamental não degenerado ($S(T = 0) = 0$). Uma das interações foi definida por um campo externo que alinha as moléculas de água em uma dada direção. Cada

molécula alinhada contribui com $-\varepsilon$ para a energia total. A outra interação foi definida em termos das afinidades dos sítios da rede com os átomos de oxigênio e hidrogênio. Assim, os sítios da rede são divididos em três grupos: os ativos para o oxigênio, os ativos para o hidrogênio e os inativos. Quando um oxigênio/hidrogênio está em um sítio ativo para oxigênio/hidrogênio, o custo energético é $-\varepsilon$, de outra forma, é nulo [80]. Escolhemos a posição destes sítios ativos na rede para que exista apenas uma configuração com o mínimo de energia ($S(T=0) = 0$). Com a ajuda destas interações, podemos executar simulações com o algoritmo *entropic sampling* para obter a entropia para $T \rightarrow \infty$. O método acima não é muito eficiente, pois deve-se fazer uma simulação para cada concentração de moléculas, ou ainda usar um histograma bidimensional para a energia e para o número de partículas [81].

2.3.4 Resultados

O modelo de trímeros interagentes foi estudado para diferentes valores de temperatura e concentração total de moléculas de água. Na figura 2.27a, mostramos a entropia de nosso sistema em função da concentração total para temperatura muito alta, e comparamos com os resultados da referência 70 para um modelo de trímeros não interagentes em uma rede quadrada, e com simulações, também realizadas por nós, para o modelo de trímeros triangulares em uma rede triangular. As entropias para ambas as redes são qualitativamente similares, entretanto, ela é maior para nosso modelo, como esperado. Em baixas concentrações, as entropias têm quase os mesmos valores, indicando que a contribuição translacional é maior que a orientacional. O valor estimado da entropia por sítio para a rede totalmente preenchida ($X = 1$) é $s = 0.32 \pm 0.02$, que é próximo do valor encontrado na referência 70, mas quase 4 vezes a entropia dos trímeros na rede triangular [73] (o que é razoável, já que os trímeros triangulares podem estar em apenas dois estados, enquanto que nossos trímeros podem estar em seis estados). Na figura 2.27b exibimos novamente a entropia em função da concentração total, mas agora para diferentes temperaturas. À medida que a temperatura decresce, a entropia por sítio também diminui, especialmente para $X = 3/4$, onde em $T = 0$ o sistema é seis vezes degenerado. Esperamos que a entropia para temperatura nula e para $X = 0, 3/4$ e 1 se anule e apresente dois máximos em densidades intermediárias.

A ausência de um método eficiente para simularmos a rede completamente cheia nos impede de obtermos uma melhor estimativa para a entropia, bem como verificarmos a possibilidade de uma transição de fases induzida por um campo externo, como aquela

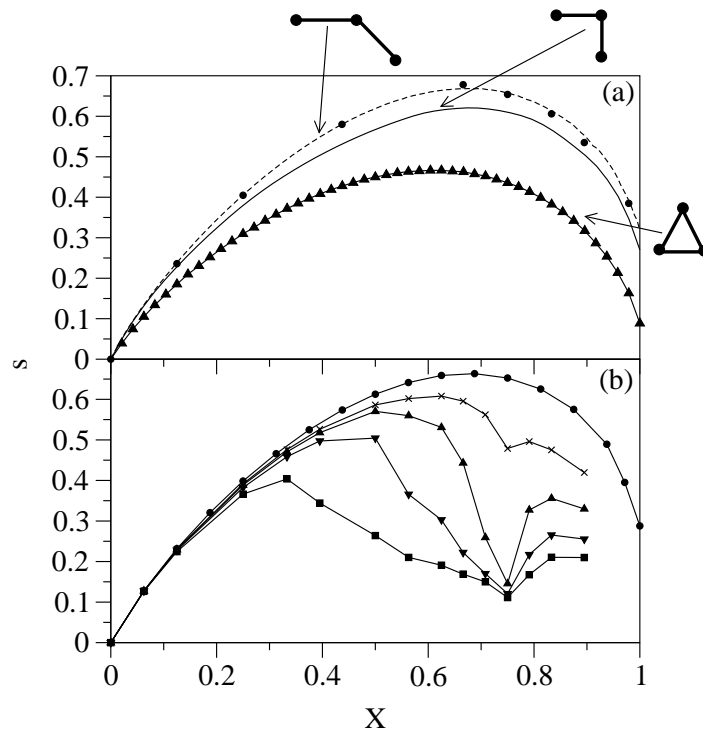


Figura 2.27: Entropia por sítio s em função da concentração total X . (a) A linha contínua é o resultado exato para trímeros angulares não interagentes em uma rede quadrada; a linha tracejada representa simulações para $L = 24$ usando o método do histograma; os círculos são resultados de simulações com o método introduzido na referência 80; e os triângulos conectados são nossos resultados para trímeros triangulares em uma rede triangular para $L = 24$. (b) A entropia de nosso modelo para $L = 12$ em diferentes temperaturas: $T = \infty$ (círculos), $T = 8$ (cruzes), $T = 7$ (triângulos para cima), $T = 6$ (triângulos para baixo) e $T = 5$ (quadrados).

observada em um sistema composto por triângulos não interagentes [73]. Entretanto, enfatizamos que o algoritmo *entropic sampling* parece ser bastante útil para o cálculo da entropia configuracional de k -meros não interagentes em uma larga faixa de densidades.

Na figura 2.28 exibimos o gráfico do calor específico a volume constante em função da temperatura para diferentes concentrações e tamanhos de rede. Em baixas con-

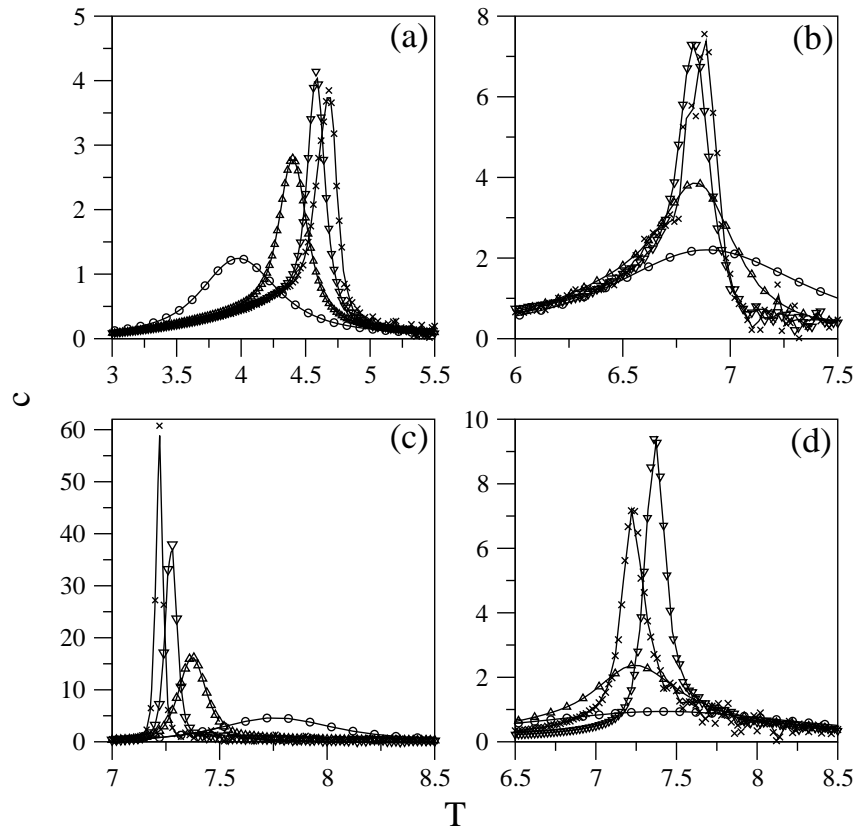


Figura 2.28: Calor específico c em função da temperatura T para $L = 12$ (círculos), $L = 24$ (triângulos para cima), $L = 36$ (triângulos para baixo) e $L = 48$ (cruzes), e diferentes concentrações: (a) $X = 1/4$, (b) $X = 2/3$, (c) $X = 3/4$ e (d) $X = 5/6$.

centrações, ao aumentarmos o tamanho da rede, a temperatura do ponto de máximo do calor específico aumenta, enquanto que em concentrações mais altas, temos o comportamento inverso. Para um valor particular de concentração (próximo de $2/3$), a temperatura do máximo não muda com o tamanho do sistema.

É bem conhecido que em uma transição de fases de primeira ordem, o valor máximo do calor específico não muda com o tamanho do sistema, para redes grandes [75].

Em nosso caso, para as redes menores, o máximo muda devido aos efeitos de superfície e, aumentando-se o tamanho da rede, os máximos parecem convergir para um valor bem definido. Outra indicação de que a transição é de primeira ordem pode ser inferida da figura 2.29. Nesta figura, apresentamos a distribuição canônica

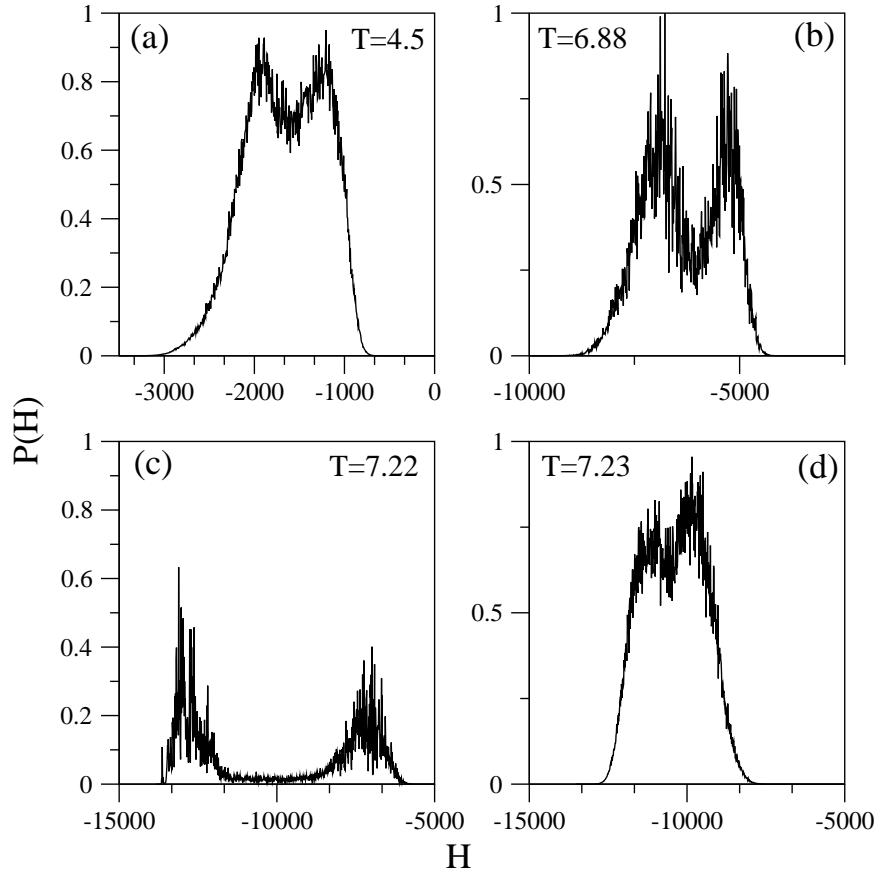


Figura 2.29: Distribuição canônica normalizada $P(H) = \rho(H) \exp[-H/k_B T]$ em função da energia total H para diferentes concentrações, na temperatura de transição correspondente indicada na figura. Resultados para (a) $X = 1/4$, (b) $X = 2/3$, (c) $X = 3/4$ e (d) $X = 5/6$.

$P(H) = \rho(H) \exp[-H/k_B T]$ para a temperatura de transição estimada em diferentes concentrações. Como esperado para uma coexistência de fases, a distribuição exibe dois máximos com a mesma altura [82]. O mesmo comportamento parece ocorrer quando $X \rightarrow 1$.

Na figura 2.30, mostramos o valor médio do número de HBs por molécula em função da concentração para três tamanhos de rede, e para duas temperaturas diferentes. Para $T = 0.4$, aumentando-se o tamanho da rede, os efeitos de superfície tornam-se

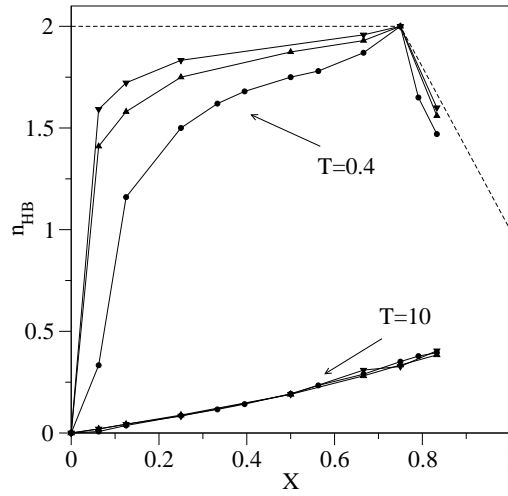


Figura 2.30: Número de pontes de hidrogênio por partícula n_{HB} em função da concentração total X e tamanhos de rede $L = 12$ (círculos), $L = 24$ (triângulos para cima) e $L = 36$ (triângulos para baixo). As curvas superiores são para $T = 0.4$ e as inferiores são para $T = 10$. A linha tracejada representa uma extrapolação para $L \rightarrow \infty$.

menos importantes, e o número de HBs converge para a linha tracejada para $L \rightarrow \infty$. Nessa região de baixas temperaturas, o número de pontes de hidrogênio por partícula é $n_{HB} = 2$ se $X \leq 3/4$, decrescendo linearmente para $X > 3/4$, indo até o valor $n_{HB} = 1$ para $X = 1$. Para $T = 10$, os efeitos de superfície são desprezíveis, e n_{HB} cresce quase que monotonicamente desde 0 até próximo de 0.4 quando $X \rightarrow 1$. Note que na figura 2.30 mostramos apenas os dados para $X \leq 5/6$. Em concentrações mais altas, não pudemos obter dados confiáveis com as dinâmicas consideradas para este problema.

Nas figuras 2.31, 2.32, 2.33 e 2.34 exibimos (a) a polarização p , (b) o número de pontes de hidrogênio por partícula n_{HB} , (c) o cumulante da energia V e (d) o número de primeiros vizinhos ocupados por partícula n_{nn} em função da temperatura, para diferentes tamanhos de rede e concentrações $X = 1/4$, $X = 2/3$, $X = 3/4$ e $X = 5/6$, respectivamente. A grandeza n_{nn} é uma medida estimada da ocupação local de moléculas.

O caso de densidade mais baixa ($X = 1/4$) é mostrado na figura 2.31. Aqui, as moléculas de água formam um bloco totalmente polarizado (figura 2.31a), e quase todas as moléculas (exceto aquelas na superfície do agregado) apresentam duas HBs, em baixas temperaturas (figura 2.31b). Na temperatura de transição, observamos a coexistência de uma fase sólida ordenada e uma fase gasosa, onde as moléculas estão

dispersas na rede. O abrupto decréscimo na ocupação local (figura 2.31d) corrobora este comportamento, e o mínimo profundo observado no cumulante da energia (figura 2.31c) indica que a transição é de fato de primeira ordem. À medida que o tamanho da rede aumenta, a convergência para o limite termodinâmico é claramente observada em todas as curvas da figura 2.31.

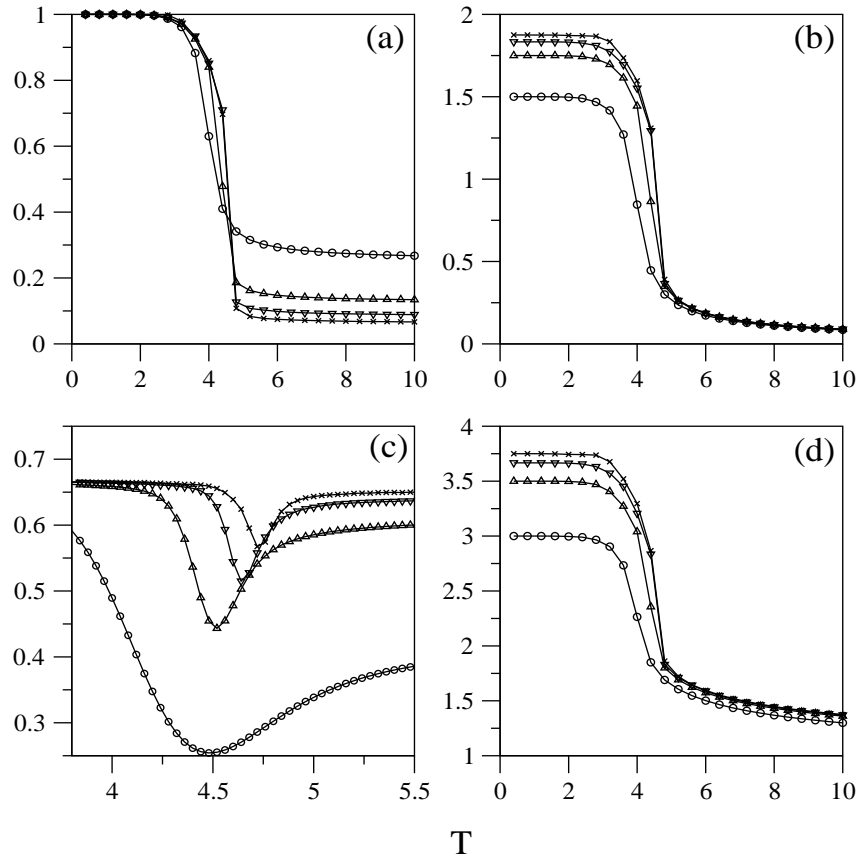


Figura 2.31: (a) Polarização por partícula p , (b) número de pontes de hidrogênio por partícula n_{HB} , (c) cumulante da energia V e (d) número de primeiros vizinhos ocupados por partícula n_{nn} em função da temperatura T , para a concentração total $X = 1/4$ e tamanhos de rede $L = 12$ (círculos), $L = 24$ (triângulos para cima), $L = 36$ (triângulos para baixo) e $L = 48$ (cruzes).

Aumentando-se a densidade total, surge um novo comportamento. Nas proximidades de $X = 2/3$, há uma coexistência entre duas fases com aproximadamente a mesma densidade, mas diferentes ordenamentos, como visto na figura 2.32. Em baixas temperaturas, o sistema está completamente polarizado (figura 2.32a) e n_{HB} é próximo de 2. Com o aumento da temperatura, uma espécie de fusão ocorre, e passamos de uma

fase sólida ordenada para uma fase líquida desordenada. Na figura 2.32d vemos uma descontinuidade em n_{nn} e também o decréscimo na ocupação local do sistema antes da mudança de fases. Este decréscimo acontece porque algumas moléculas deixam a superfície do sólido.

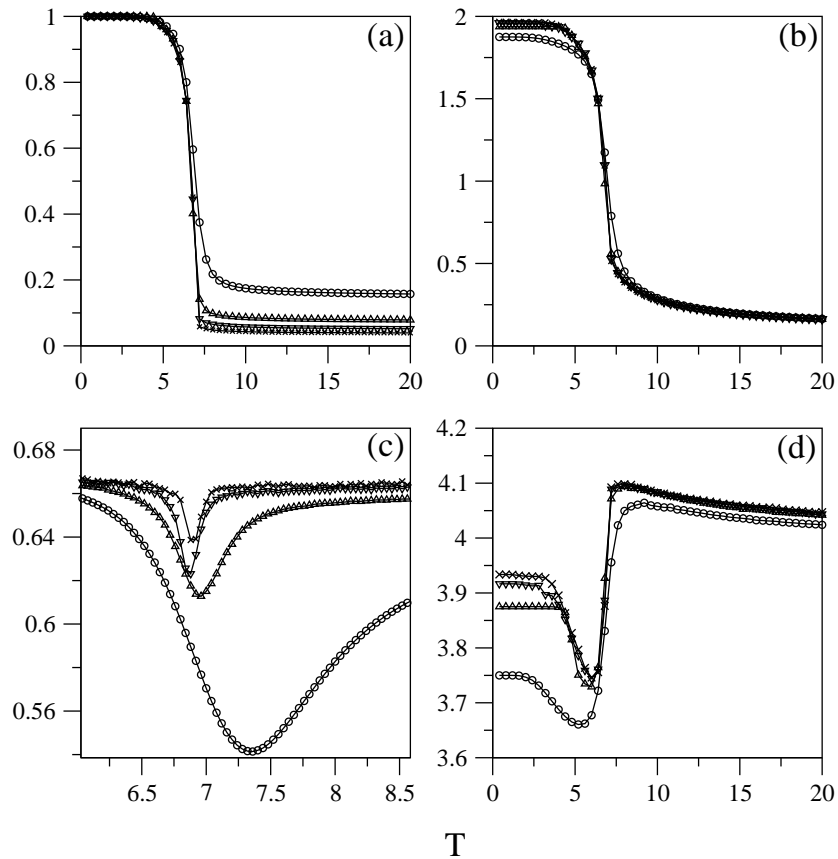
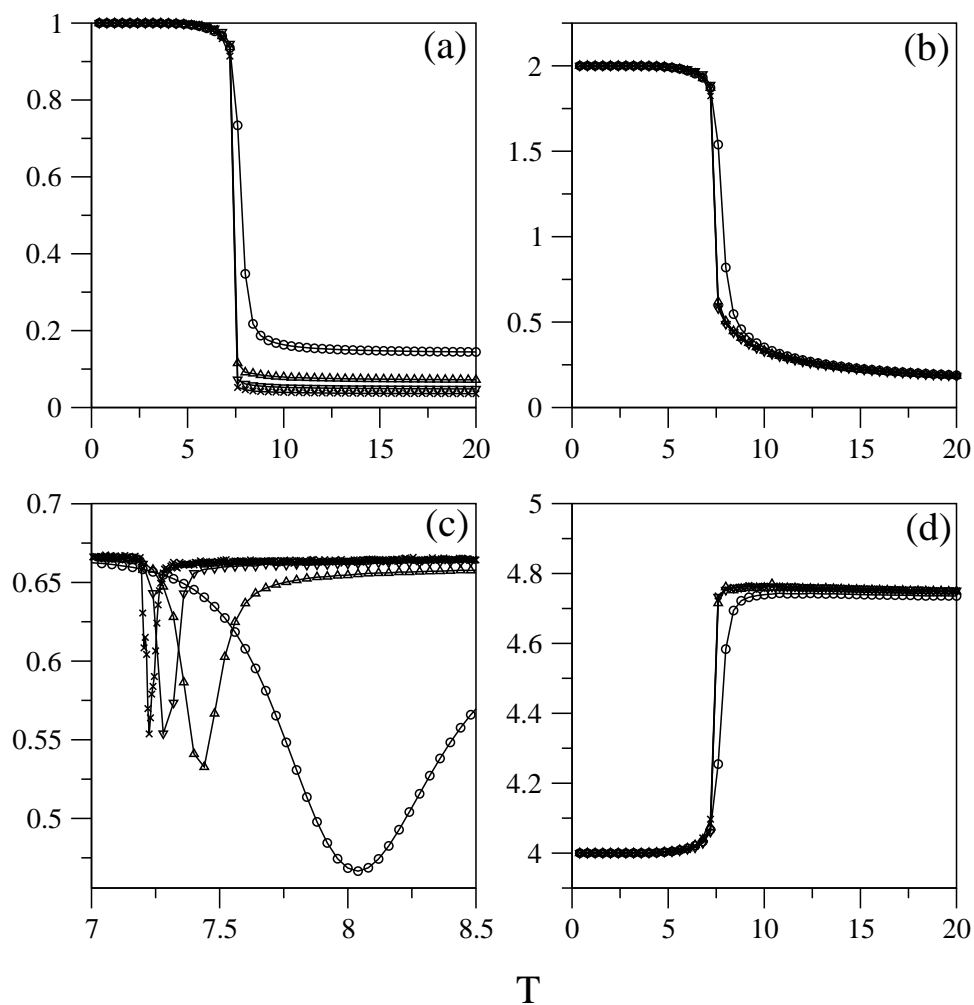


Figura 2.32: A mesma legenda da figura 2.31, mas para a concentração total $X = 2/3$.

Para densidades mais altas, $X = 3/4$ e $X = 5/6$, como mostrado nas figuras 2.33 e 2.34, respectivamente, a fase líquida é mais densa que a sólida (como na água), até a densidade se aproximar de 1, onde ambas as fases têm novamente a mesma densidade. A polarização total é uma função decrescente da concentração para $X > 3/4$, anulando-se em $X = 1$ para todos os valores de temperatura.

Figura 2.33: A mesma legenda da figura 2.31, mas para a concentração total $X = 3/4$.

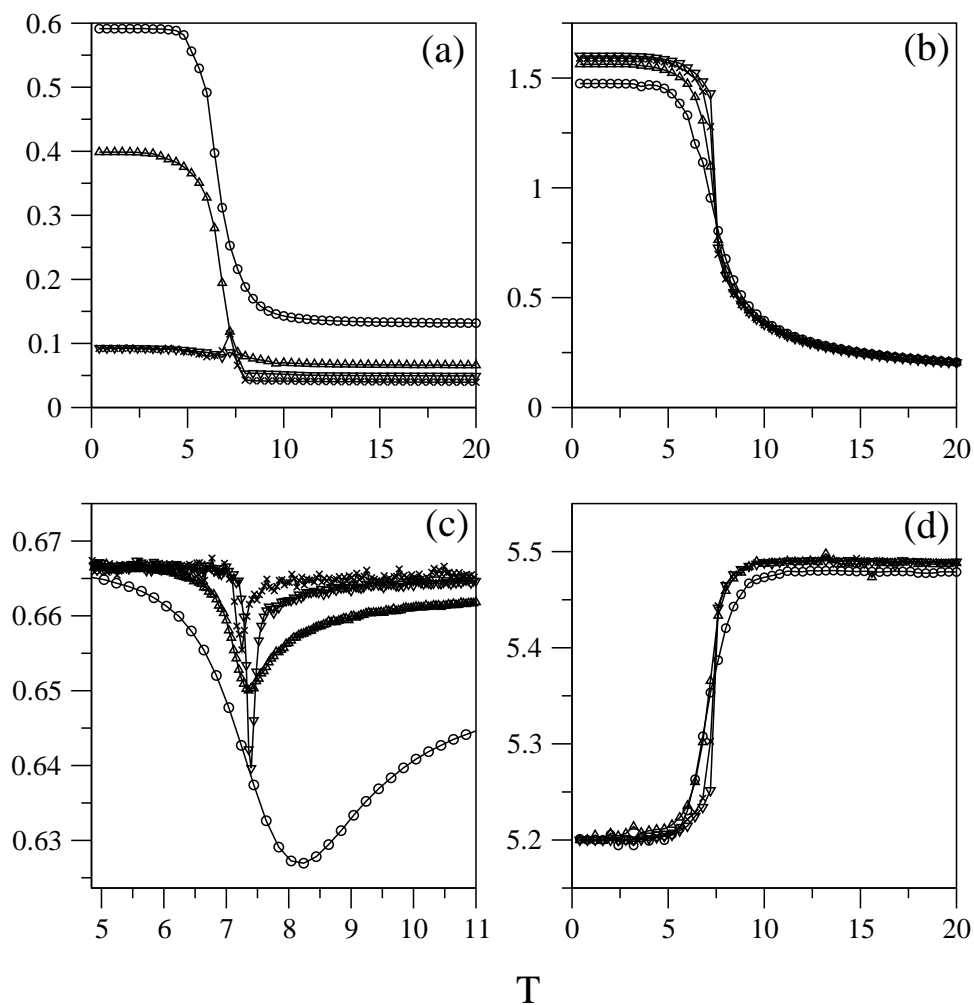


Figura 2.34: A mesma legenda da figura 2.31, mas para a concentração total $X = 5/6$.

Considerações finais acerca dos modelos para a água

Vimos neste capítulo alguns modelos estatísticos para a água pura. Em particular, o modelo da *água quadrada* e o modelo de trímeros interagentes mostram-se bastante promissores para o estudo da dissolução de moléculas de interesse biológico. A *água quadrada*, já empregada no estudo de soluções de moléculas apolares, incorpora a direcionalidade das pontes de hidrogênio, e pode elucidar alguns pontos obscuros do chamado efeito hidrofóbico, bem como evidenciar o papel das pontes na agregação de moléculas anfífilas. Já o modelo de trímeros apresenta um ingrediente geométrico que altera a entropia configuracional do sistema, e pode responder por algumas propriedades anômalas da água, como o aumento de sua densidade na passagem da fase sólida para a fase líquida. Este componente geométrico também pode ser explorado no contexto de soluções orgânicas, verificando-se, por exemplo, o ordenamento das moléculas de água nas primeiras camadas em torno dos solutos.

Capítulo 3

Modelos simplificados para soluções de anfifílicas

3.1 Introdução

O estudo da agregação micelar é de grande interesse não apenas para a indústria mas também para as ciências biológicas e a medicina [26, 27, 35, 83, 84]. Sistemas micelares são caracterizados pela presença de agregados que estão em equilíbrio químico com as anfifílicas livres na solução. No equilíbrio termodinâmico, existe uma troca contínua de surfactantes entre os agregados de diferentes tamanhos. Observando-se a curva de distribuição de agregados de uma solução micelizada, vemos a presença de um máximo na concentração de anfifílicas isoladas, e outro máximo em um tamanho preferencial [34]. Este comportamento da curva de distribuição de agregados, e o platô na curva de concentração de anfifílicas livres em função da concentração total, são as principais evidências teóricas da presença de agregados micelares.

Muitos esforços foram realizados nos últimos anos para se obter informações sobre o tamanho, forma e o próprio mecanismo de formação destas estruturas micelares, sendo que o uso de extensivas simulações computacionais teve um grande papel nesta tarefa [26–33]. Em trabalhos anteriores [42, 43], consideramos um modelo de cadeia simples para descrever a agregação de anfifílicas em duas e três dimensões por meio de simulações de Monte Carlo. As anfifílicas foram tratadas como cadeias de sítios conectados: um sítio, com propriedades hidrofílicas, representava a cabeça da anfifílica, enquanto que os demais sítios representavam a cauda hidrofóbica do surfactante. Para este modelo encontramos a concentração micelar crítica (concentração de anfifílicas a partir da

qual começam a aparecer os agregados micelares), e definimos o expoente associado à variação da diferença de altura entre o máximo e o mínimo na curva de distribuição de agregados (CDA). Este expoente γ mede a estabilidade do agregado mais provável sob variações de temperatura. A partir das simulações encontramos $\gamma \cong 1.0$ ($d = 2$) e $\gamma \cong 2.0$ ($d = 3$). O expoente do caso tridimensional é bastante duvidoso, já que as grandes flutuações observadas na distribuição dos agregados implicam enormes erros na sua determinação (estas flutuações nos levaram a elaborar modelos mais simplificados para as anfífilas, cuja CDA é mais estável). Verificou-se que o sistema não se apresentava micelizado mesmo com a concentração de anfífilas acima da concentração micelar crítica (CMC), pois a CDA era monotonicamente decrescente.

Devido às dificuldades em se obter resultados analíticos, e de realizar simulações mais precisas, para soluções de anfífilas do tipo cadeia de sítios, nas seções seguintes, propomos e estudamos modelos simplificados de agregação micelar, onde as anfífilas ocupam apenas um sítio. Este mapeamento permite um tratamento mais detalhado dos modelos de agregação micelar, no qual empregamos não somente simulações de Monte Carlo, mas também métodos aproximados (campo médio) e métodos exatos, como o da matriz de transferência para os casos unidimensionais.

Sendo assim, na seção 3.2 estudamos um modelo de gás de rede com interações de dois e três corpos, e na seção 3.3 um modelo de n estados, ambos capazes de exibir as principais características da agregação micelar.

3.2 Modelo de gás de rede com interações de três corpos

O modelo aqui estudado [44] é o de um gás de rede com interações de dois e três corpos [85–87]. Neste modelo, cada partícula do gás representa uma molécula anfífila, enquanto que os buracos estão associados com as moléculas do solvente da solução. Isto significa que nem as anfífilas nem o solvente têm qualquer grau de liberdade interno ou estrutura espacial. Trataremos aqui apenas de soluções diluídas, em que a concentração do gás (X_t) nunca excede 0.1, de forma a observarmos o aparecimento de agregados micelares. A hamiltoniana do sistema é dada por

$$H = -J \sum_{\{i,j\}} n_i n_j - D \sum_{\{i,j,k\}} n_i n_j n_k , \quad (3.1)$$

onde a primeira soma é tomada sobre todos os pares de primeiros vizinhos, e a segunda é sobre todos os tripletos de moléculas vizinhas dispostas em linha [88]. J e D são as constantes de acoplamento e $n_i = 0, 1$ denota a variável de ocupação: $n_i = 0$ representa uma molécula de solvente e $n_i = 1$ uma anfífilica.

Como discutido nas referências 26 e 84, a formação de agregados micelares em água está relacionada com um delicado balanço entre os seguintes mecanismos: (a) o efeito hidrofóbico, que segrega as cadeias carbônicas das anfífilicas, (b) a repulsão entre as cabeças das anfífilicas, que limita a forma e o tamanho das micelas formadas, e (c) a afinidade das cabeças das anfífilicas com a água. O modelo simplificado cuja hamiltoniana está escrita na equação 3.1, é capaz de apresentar as principais características da agregação micelar pela escolha correta dos parâmetros J e D . Para demonstrar o comportamento complexo que surge da hamiltoniana 3.1, consideremos o estado fundamental do sistema, quando T é zero. Para $J > 0$ e $D > 0$, a agregação das partículas do gás é favorecida, e um grande agregado, contendo todas as partículas do sistema, aparece. O mesmo ocorre para $J > 0$ e $J \gg |D|$ ou $D > 0$ com $D \gg |J|$. Por outro lado, para $J < 0$ e $D < 0$ (em baixas concentrações), as partículas preferem estar completamente dispersas na solução. Entretanto, fora desta faixa de valores de J e D , o comportamento do sistema não é trivialmente determinado, mesmo para $T = 0$. Assim, em uma dimensão, quando $|D| \gg 2J$ com $J > 0$ e $D < 0$, e para uma concentração total $X_t < 2/3$, as moléculas agregam-se apenas em pares, e o estado fundamental é degenerado, contendo todos os possíveis estados em que as moléculas formam pares. Exatamente em $X_t = 2/3$, o estado fundamental é único, e temos pares de partículas separadas por um único sítio vazio.

Podemos escrever a concentração total de anfífilicas como

$$X_t = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^V n_i = \frac{N}{V}, \quad (3.2)$$

onde N é o número total de anfífilicas e V é o número total de sítios definido por $V = L^d$ (L é o tamanho linear da rede, e d é a dimensionalidade do sistema). A concentração de agregados de tamanho m é dada por

$$X_m = \frac{N_m}{V}, \quad (3.3)$$

onde N_m é o número de agregados de tamanho m . Definimos um agregado de anfífilicas de tamanho m como sendo um conjunto de m sítios primeiros vizinhos com $n_i = 1$

cercado por sítios com $n_i = 0$. Outra quantidade de interesse é o expoente γ que mede a estabilidade térmica dos agregados micelares. A curva mX_m versus m , chamada de curva de distribuição de agregados (CDA), exhibe um máximo e um mínimo locais quando o sistema se encontra micelizado [34]. Quando a temperatura do sistema é aumentada, a diferença de altura Δ entre o máximo e o mínimo na CDA se anula em uma dada temperatura T_M , e esta curva se torna monotonicamente decrescente acima de T_M . Associamos a este comportamento uma lei de potências da forma $\Delta \propto |T - T_M|^\gamma$, onde definimos T_M como sendo a temperatura de micelização do sistema. Acima desta temperatura o sistema não está mais micelizado. Vale ressaltar que nestas condições não existe propriamente um fenômeno crítico, e o expoente γ dá apenas uma medida da estabilidade das micelas sob o efeito das flutuações térmicas.

3.2.1 Cálculo exato e simulações

Primeiramente, vamos obter alguns resultados exatos para o caso mais simples onde as anfílicas estão confinadas em uma rede linear com condições periódicas de contorno. Podemos resolver esta versão unidimensional do modelo usando o método da matriz de transferência [50]. A partir da hamiltoniana, equação 3.1, escrevemos a grande função de partição do modelo

$$\Xi = \sum_{N=0}^V \exp(\beta\mu N) \sum_{\{n_i\}} \exp(-\beta H) = \sum_{\{n_i, \hat{n}_i\}} \prod_{i=1}^V R(n_{i-1}, n_i | \hat{n}_i \hat{n}_{i+1}) , \quad (3.4)$$

onde μ é o potencial químico das anfílicas, $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B é a constante de Boltzmann e $R(n_{i-1}, n_i | \hat{n}_i \hat{n}_{i+1})$ é um elemento da matriz de transferência (4×4) R , dado por

$$R(n_{i-1}, n_i | \hat{n}_i \hat{n}_{i+1}) = \delta_{n_i, \hat{n}_i} \exp\left(\frac{\beta J}{2} n_{i-1} n_i + \frac{\beta J}{2} \hat{n}_i \hat{n}_{i+1}\right) \times \exp(\beta D n_{i-1} n_i \hat{n}_i \hat{n}_{i+1} + \beta \mu n_i \hat{n}_i) . \quad (3.5)$$

Nesta última equação usamos a identidade $n_i = n_i^2$ e aplicamos as condições periódicas de contorno. A nova variável $\hat{n}_i = 0, 1$ torna-se igual a n_i devido ao delta de Kronecker δ_{n_i, \hat{n}_i} . Para obtermos informações sobre o grau de agregação do sistema, devemos escrever a probabilidade de encontrarmos um agregado de anfílicas de tamanho m .

Este agregado é definido como uma seqüência de m anfílicas entre duas moléculas de água $(0, 1, 1, \dots, 1, 1, 0)$. Esta probabilidade é dada por

$$P(m) = \frac{1}{\Xi} \left\langle (1 - \delta_{n_i,1}) \delta_{n_{i+1},1} \dots \delta_{n_{i+m},1} (1 - \delta_{n_{i+m+1},1}) \right\rangle, \quad m \geq 1, \quad (3.6)$$

onde $\delta_{n_i,1} = n_i$, e os colchetes são definidos como

$$\langle \theta \rangle = \sum_{\{n_i, \hat{n}_i\}} \prod_{i=1}^V \theta R(n_{i-1}, n_i | \hat{n}_i \hat{n}_{i+1}) . \quad (3.7)$$

A variável de ocupação deve ser escrita também como uma matriz 4×4 , e isto é feito a partir do produto tensorial entre a matriz identidade 2×2 e a matriz de ocupação usual

$$n_i \equiv n = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} . \quad (3.8)$$

Podemos redefinir a equação 3.6 usando a notação matricial, e assim temos

$$P(m) = \frac{1}{\Xi} \text{Tr}[(U^{-1} R U)^{L-m-1} U^{-1} \times (\underline{1} - n) R n \dots n R (\underline{1} - n) U] , \quad (3.9)$$

onde U diagonaliza a matriz de transferência R , e $\underline{1}$ é a matriz identidade. No limite termodinâmico ($V \rightarrow \infty$), a equação 3.6 fornece a concentração de agregados de tamanho m . A concentração total de anfílicas em função do potencial químico μ pode ser facilmente obtida diferenciando-se a equação 3.4 em relação a μ . As expressões para $P(m)$ e X_t não serão mostradas pois são muito extensas. Todas as manipulações matemáticas, tais como a obtenção de U , foram realizadas com o auxílio do programa de manipulação algébrica *Maple*.

Como o tratamento exato da hamiltoniana 3.1 em duas e três dimensões (redes quadradas e cúbicas) ainda não foi obtido, estudaremos o problema de maneira aproximada, utilizando o mesmo formalismo empregado no tratamento de gases imperfeitos na aproximação de agregados independentes [89]. Nesta aproximação, admitimos que os agregados de diferentes tamanhos estão em equilíbrio químico entre si. Chamando-se a função de partição e o potencial químico de um agregado de tamanho m de z_m e μ_m respectivamente, e considerando-se ainda a condição de equilíbrio químico $\mu_m = m\mu$

(μ é o potencial químico para um agregado de tamanho $m = 1$), encontramos a distribuição de tamanhos de agregados no equilíbrio, dada por

$$X_m = z_m \exp(\beta m \mu) . \quad (3.10)$$

A função de partição z_m é obtida pela contagem do número de arranjos de m moléculas que formam um agregado de tamanho m (cada molécula está ligada a pelo menos uma outra molécula do agregado), multiplicado pelo fator de Boltzmann $\exp(\beta \varepsilon_m)$ (ε_m é a energia de um agregado de tamanho m). Como exemplo, a figura 3.1 exibe os

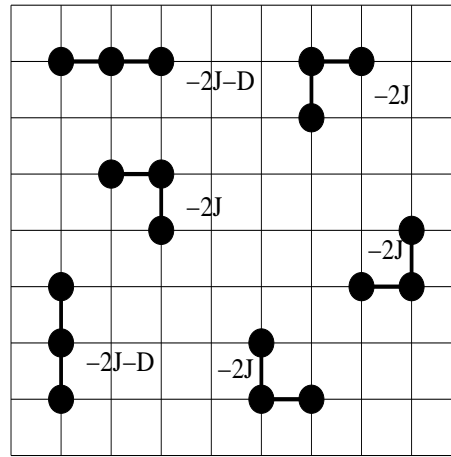


Figura 3.1: Os seis arranjos possíveis de três moléculas formando um agregado de tamanho $m = 3$, com suas respectivas energias em função dos parâmetros J e D .

seis agregados possíveis para $m = 3$ em uma rede quadrada com as suas respectivas energias. A contagem dos agregados é similar àquela empregada no estudo dos chamados *animais na rede*, e pode ser facilmente implementada aplicando-se o algoritmo proposto por Martin [90], ou sua versão mais eficiente escrita por Mertens [91, 92].

No caso unidimensional, temos apenas uma maneira de arranjar m moléculas para formar um agregado de tamanho m ; assim, a função de partição z_m é facilmente obtida para qualquer m , e escrevemos a expressão para X_m como

$$X_1 = \exp(\beta \mu) ,$$

$$X_m = \exp[(m-1)\beta J + (m-2)\beta D + m\beta \mu] , \quad m \geq 2 , \quad (3.11)$$

e a concentração total é dada por

$$X_t = \sum_{m=1}^{\infty} mX_m = \{ \exp(\beta\mu) - 2 \exp[-\beta(2J + D)] + \exp[-\beta(\mu + 4J + 2D)] - \exp[\beta(\mu - D)] + \exp[-2\beta(J + D)] \} / \{ 1 - \exp[-\beta(2J + D + \mu)] \}^2 . \quad (3.12)$$

As somas acima convergem apenas se a condição $J + D + \mu < 0$ for satisfeita. Em duas e três dimensões, o número de *animais na rede* para um dado valor de m cresce exponencialmente, e não podemos encontrar uma forma fechada para a função de partição. Obtivemos resultados para $m \leq 15$ em $d = 2$ e $m \leq 11$ em $d = 3$ com a aplicação direta do algoritmo da referência 90. Desta maneira, a concentração total de anfílicas X_t para $d = 2$ e $d = 3$ apresenta algum desvio do valor exato, já que a soma em m de mX_m foi truncada no valor máximo de m para o qual podemos obter a degenerescência z_m . Este desvio é pequeno em duas dimensões mas é considerável em três.

Realizamos também simulações de Monte Carlo para redes lineares, quadradas e cúbicas de forma a compararmos seus resultados com aqueles obtidos por meio da aproximação de agregados independentes e com os resultados exatos em uma dimensão. As simulações foram conduzidas da seguinte maneira: (a) inicialmente, atribuímos valores aos parâmetros do modelo (J , D , T , V e X_t) e distribuímos, aleatoriamente, VX_t moléculas na rede, cada uma ocupando um sítio; (b) exploramos o espaço de fase do sistema utilizando a dinâmica de Kawasaki [53] (este processo imita a difusão de partículas na rede), onde escolhemos, arbitrariamente, uma anfílica e tentamos trocar sua posição com um solvente vizinho mais próximo (se não existir pelo menos uma molécula de solvente, reiniciamos o passo (b)). A troca é aceita ou rejeitada de acordo com a prescrição de Metropolis [48]. Um passo de Monte Carlo ($1MCs$) é definido como sendo V tentativas de trocar um par de moléculas. (c) Depois de tipicamente $10^5 MCs$, o sistema alcança o equilíbrio térmico, e começamos a medir as grandezas de interesse. Mais $2 \times 10^5 MCs$ são usados para computar os valores médios das concentrações de agregados. Os passos (a)-(c) são executados para cada amostra. As barras de erro nas medidas são dadas pelo desvio padrão de 20 amostras. Coletamos dados para várias temperaturas e valores da relação J/D , obtendo desta forma o expoente γ , a curva da CMC e o diagrama de fases. O diagrama no plano βJ versus βD exhibe uma região em que o sistema está micelizado. Devemos lembrar, entretanto, que este não é um verdadeiro diagrama de fases, já que não existe uma descontinuidade nas derivadas da

energia livre do sistema quando este passa da região micelar para a não micelar.

Na figura 3.2 mostramos as curvas de CMC para o caso unidimensional. Elas

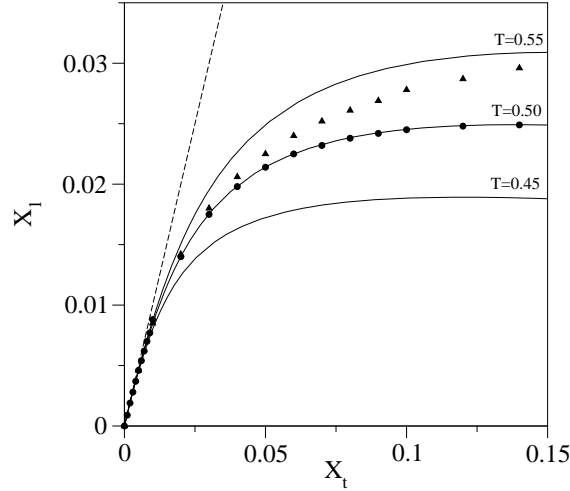


Figura 3.2: Concentração de anfílicas isoladas X_1 em função da concentração total X_t . As linhas cheias são os resultados exatos para uma dimensão e para três diferentes valores da temperatura T ($T = 0.45$, $T = 0.5$ e $T = 0.55$). Os círculos são os dados das simulações de Monte Carlo para $T = 0.50$ e os triângulos representam a aproximação de agregados independentes para $T = 0.50$. Aqui $J = 1$ e $D = 0.6$. A linha tracejada mostra o comportamento típico do gás ideal.

apresentam um platô, indicando que as anfílicas adicionadas ao sistema preferem se agregar a ficarem isoladas na solução. As três linhas cheias são os resultados exatos para diferentes temperaturas, os círculos representam os resultados de Monte Carlo e os triângulos indicam os resultados da aproximação de agregados independentes (AAI). Note que a concordância entre os resultados das simulações e o resultado exato é excelente, enquanto que a AAI superestima o valor da concentração das anfílicas isoladas. Este comportamento é esperado porque não há interações entre agregados, e a reação $c_1 + c_m \rightleftharpoons c_{m+1}$ (c_m representa um agregado de m moléculas), que poderia reduzir a concentração de anfílicas isoladas, não é levada em conta. A figura 3.3 mostra a curva de distribuição de agregados (caso unidimensional) para dois valores diferentes do parâmetro D , $X_t = 0.1$ (que está acima da CMC) e $T = 0.45$. A curva apresenta um máximo e um mínimo locais, indicando que o sistema está micelizado. Para temperaturas mais altas, esta curva se torna monotonicamente decrescente e o sistema vai para um estado não micelizado. Podemos observar que, com o aumento

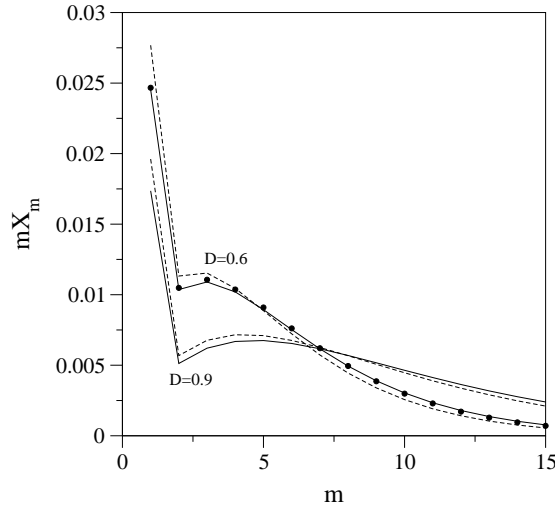


Figura 3.3: Fração de volume dos agregados mX_m em função do tamanho do agregado m para dois valores do parâmetro D em $d = 1$. As linhas cheias são os resultados exatos para $J = 1$, $T = 0.45$ e $X_t = 0.1$. As linhas tracejadas são os cálculos da AAI, e os círculos são os resultados das simulações para $D = 0.6$.

de D , agregados de maior tamanho são favorecidos. A figura 3.3 também mostra os resultados das simulações (círculos) e da aproximação de agregados independentes. Percebemos que a AAI dá bons resultados quantitativos para a curva de distribuição de agregados. Como ilustração, exibimos na figura 3.4 a região do plano βJ versus βD em que o sistema está micelizado para $X_t = 0.1$. É interessante verificar que, como mostrado na figura 3.4, agregados micelares aparecem apenas quando ambos J e D são positivos. Isto deve ocorrer, supostamente, porque em uma dimensão a agregação é dificultada pelo confinamento espacial, e assim, ambos os termos na hamiltoniana precisam contribuir para a agregação.

A diferença de altura Δ entre o máximo e o mínimo na curva de distribuição de agregados em função da temperatura para o caso unidimensional é mostrada na figura 3.5. A linha contínua dá os resultados exatos, enquanto que os círculos representam os dados das simulações. Para ambos os resultados (exatos e de simulação) o expoente é $\gamma \sim 1$. Na AAI o expoente também é $\gamma \sim 1$, entretanto, a temperatura de micelização T_M é menor.

Apresentaremos agora os resultados para as versões do modelo em duas e três dimensões. Como dito anteriormente, apenas as simulações de Monte Carlo e os cálculos

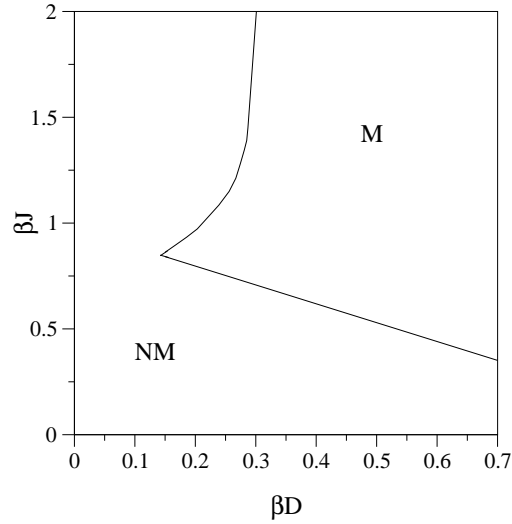


Figura 3.4: Diagrama no plano βJ versus βD . A região M indica os estados micelizados, enquanto NM é a região onde o sistema não está micelizado. Aqui $X_t = 0.1$ e $d = 1$.

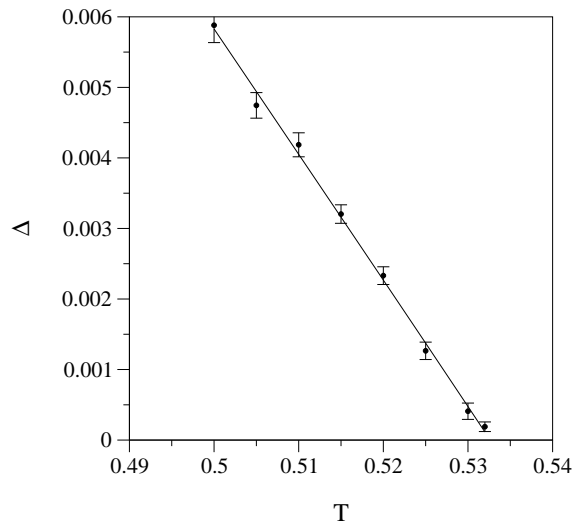


Figura 3.5: Diferença de altura Δ em função da temperatura T . Resultados exatos (linha contínua) e simulações (círculos) para $X_t = 0.1$, $J = 1$, $D = 0.6$ e $d = 1$. O ajuste dos dados das simulações para $\Delta \propto |T - T_M|^\gamma$, dá $\gamma = 1.0 \pm 0.1$.

na AAI foram realizados. A figura 3.6 exhibe as curvas de distribuição de agregados

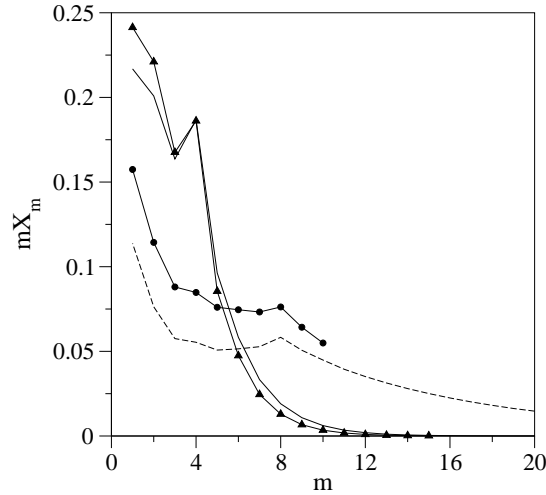


Figura 3.6: Fração de volume mX_m em função do tamanho de agregado m para $d = 2$ e $d = 3$. A linha contínua e os triângulos conectados representam as simulações e os resultados na AAI, respectivamente, para $d = 2$, $T = 0.465$, $D = -0.7$, $J = 1$ e $X_t = 0.1$. A linha tracejada e os círculos conectados representam as simulações e os cálculos na AAI, respectivamente, para $d = 3$, $T = 0.49$, $D = -0.7$, $J = 1$ e $X_t = 0.1$.

para o modelo em duas e três dimensões, para uma escolha apropriada dos parâmetros J e D . Novamente, o máximo e o mínimo nas curvas de distribuição indicam que o sistema está micelizado. Nesta figura, exibimos os resultados das duas abordagens, simulações e AAI, para comparação. À medida que a dimensionalidade do sistema aumenta, a AAI se torna menos precisa, mas ainda é qualitativamente boa. Para $d = 2$ e $d = 3$, os parâmetros J e D devem ser positivo e negativo, respectivamente. Na figura 3.7 desenhamos o diagrama βD versus βJ em duas dimensões (o diagrama em três dimensões é similar), no qual vemos a região do espaço de parâmetros em que aparecem os agregados micelares. Finalmente, na figura 3.8, mostramos a diferença de altura Δ em função da temperatura, para $d = 2$ e $d = 3$. Novamente, o expoente γ é aproximadamente 1, independentemente da dimensão espacial.

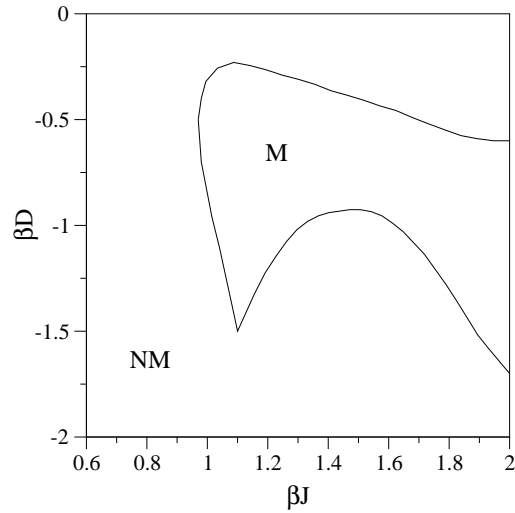


Figura 3.7: Diagrama no plano βD versus βJ . A região M indica os estados micelizados, enquanto que a região NM está associada com os estados não micelizados. Aqui, simulações de Monte Carlo para $X_t = 0.1$ e $d = 2$.

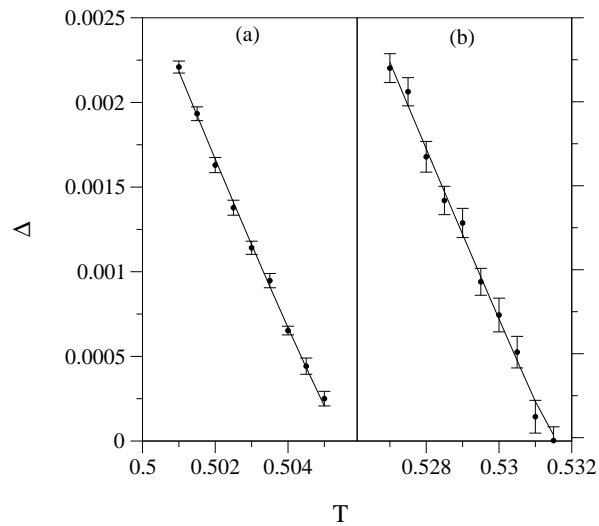


Figura 3.8: Diferença de altura Δ em função da temperatura T . (a) dados das simulações (círculos) para $d = 2$, $D = -0.7$, $J = 1$ e $X_t = 0.1$. (b) dados das simulações (círculos) para $d = 3$, $D = -0.7$, $J = 1$ e $X_t = 0.1$. As linhas retas são os melhores ajustes para os dados das simulações. Para ambas as dimensões encontramos $\gamma = 1.0 \pm 0.1$.

3.2.2 Estudo da cinética da formação micelar

Nesta seção faremos uma breve análise acerca da evolução temporal do modelo com interações de dois e três corpos para a agregação de anfílicas [93–99] em uma dimensão. Usaremos a teoria cinética de Becker-Döring [97], em que a evolução temporal do tamanho de um agregado se dá por meio da perda ou ganho de uma única partícula por vez. Esta é uma aproximação em primeira ordem, sendo que teorias mais completas devem levar em conta outros tipos de associações. Assim, a evolução temporal da concentração dos agregados de tamanho m pode ser escrita como

$$\frac{\partial X_1(t)}{\partial t} = 2R'_2 X_2 - 2R_1 X_1^2 + \sum_{m=3}^{\infty} R'_m X_m - \sum_{m=2}^{\infty} R_m X_1 X_m, \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial X_m(t)}{\partial t} = R'_{m+1} X_{m+1} + R_{m-1} X_1 X_{m-1} - R'_m X_m - R_m X_1 X_m, \quad m \geq 2 \quad (3.14)$$

onde X_m é a concentração de agregados de tamanho m , R'_m é a taxa de *evaporação* de uma partícula de um agregado de tamanho m , e R_m é a taxa de *coagulação* de uma partícula em um agregado de tamanho m . Desta forma, os dois primeiros termos na equação 3.14 que contribuem para o aumento da concentração X_m são provenientes da perda de uma partícula por um agregado de tamanho $m + 1$ e ganho de uma partícula por um agregado de tamanho $m - 1$. Note que a presença de X_1 na equação 3.14 é a garantia da existência de anfílicas isoladas no sistema, necessária para que ocorra a reação de *coagulação*. Os dois outros termos contribuem para a diminuição da concentração X_m . Além das equações 3.13 e 3.14, devemos levar em conta a conservação do número de partículas $\sum_{m=1}^{\infty} m X_m = X_t$, onde X_t é a concentração total de anfílicas do sistema.

A condição de balanço detalhado, aplicada ao estado de equilíbrio, leva a uma relação entre as taxas R e R' , dada por

$$R_{m-1} \exp(-\beta \varepsilon_{m-1}) - R'_m \exp(-\beta \varepsilon_m) = 0, \quad (3.15)$$

sendo que ε_m é a energia de um agregado de tamanho m . Substituindo-se a relação 3.15 nas equações 3.13 e 3.14 temos que

$$\frac{\partial X_1(t)}{\partial t} = 2R'_2 X_2 - 2R'_2 X_1^2 \exp[\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)] + \sum_{m=3}^{\infty} R'_m X_m - \sum_{m=2}^{\infty} R'_{m+1} X_1 X_m \exp[\beta(\varepsilon_m - \varepsilon_{m+1})], \quad (3.16)$$

$$\frac{\partial X_m(t)}{\partial t} = R'_m \{ \exp[\beta(\varepsilon_{m-1} - \varepsilon_m)] X_1 X_{m-1} - X_m \} - R'_{m+1} \{ \exp[\beta(\varepsilon_m - \varepsilon_{m+1})] X_1 X_m - X_{m+1} \}, \quad m \geq 2, \quad (3.17)$$

que representa um sistema (infinito) de equações diferenciais acopladas. Este sistema deve ser resolvido juntamente com a condição de conservação do número de partículas. Em baixas concentrações de partículas, e para temperaturas suficientemente altas, podemos desprezar as equações para m grande.

Como vimos anteriormente, um modelo simplificado para descrever a agregação de anfílicas é dado pela hamiltoniana 3.1. Para o caso unidimensional, podemos escrever a energia ε_m de um agregado de tamanho m a partir da equação 3.1, ou seja

$$\varepsilon_1 = 0, \quad \varepsilon_m = -J(m-1) - D(m-2), \quad m \geq 2. \quad (3.18)$$

Basta agora definirmos a taxa R' . Em geral, admite-se que as taxas R e R' sejam proporcionais à área da superfície dos agregados. No caso unidimensional, como esta área é uma constante, as taxas também serão admitidas constantes. Desta forma, vamos admitir que $R' = 1$. As equações de evolução temporal das concentrações X_m para este modelo são dadas por

$$\frac{\partial X_1(t)}{\partial t} = 2X_2 - 2X_1^2 \exp(\beta J) + \sum_{m=3}^{\infty} X_m - \sum_{m=2}^{\infty} X_1 X_m \exp[\beta(J+D)], \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial X_2(t)}{\partial t} = [\exp(\beta J) X_1^2 - X_2] - \{ \exp[\beta(J+D)] X_1 X_2 - X_3 \} \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial X_m(t)}{\partial t} = \{ \exp[\beta(J+D)] X_1 X_{m-1} - X_m \} - \{ \exp[\beta(J+D)] X_1 X_m - X_{m+1} \}, \quad m \geq 3 \quad (3.21)$$

$$\sum_{m=1}^{\infty} m \frac{\partial X_m(t)}{\partial t} = 0. \quad (3.22)$$

No presente estudo, resolvemos numericamente um sistema de 100 equações diferenciais

com temperaturas e acoplamentos compatíveis com os estados micelizados (admitimos que agregados de tamanho maior que $m = 100$ sejam raros). O tempo é medido em unidades de $1/R$, que no presente caso é igual a 1.

3.2.2.1 Resultados

Antes de apresentarmos os resultados para a dinâmica da agregação precisamos verificar se a aproximação de Becker-Döring é consistente com os resultados exatos obtidos na seção 3.2. Desta forma, na figura 3.9 mostramos a curva de distribuição de agregados (fração de volume $Y_m = mX_m$ versus m), obtida exatamente a partir da função de partição, juntamente com os resultados de campo médio e da aproximação de Becker-Döring. Claramente, o estado estacionário é equivalente ao estado de equilíbrio

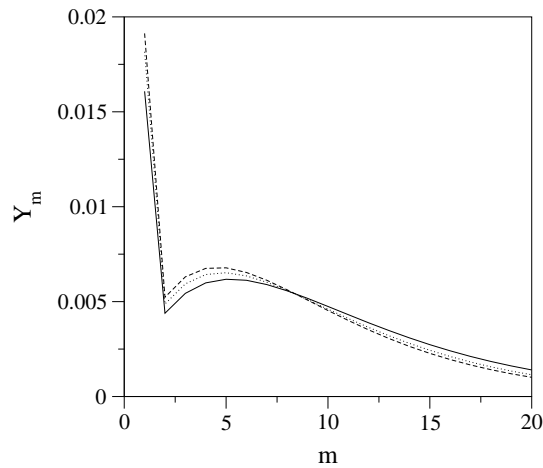


Figura 3.9: Gráfico das frações de volume Y_m em função de m para $T = 0.5$. $J = 1$, $D = 0.9$ e $X_t = 0.1$. Resultado exato (linha cheia), campo médio (linha tracejada) e aproximação de Becker-Döring no estado estacionário (linha pontilhada).

termodinâmico.

Na figura 3.10, mostramos a evolução temporal das frações de volume Y_m com $m = 1, 2, 5$ e 10 para um sistema preparado na temperatura $T = 0.5$, e aquecido rapidamente para a temperatura $T = 0.55$. Para estes dois valores de temperatura o sistema se encontra micelizado no equilíbrio como pode ser visto na figura 3.11. A figura 3.12 exhibe a evolução temporal do tamanho médio dos agregados definido como

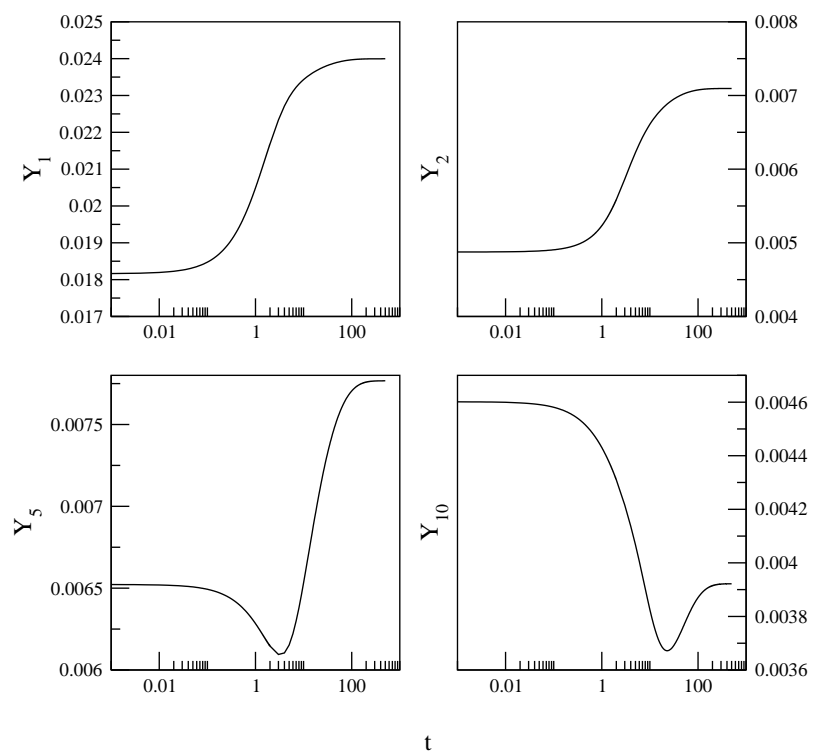


Figura 3.10: Evolução temporal das frações de volume Y_m para $m = 1, 2, 5$ e 10 . Aqui $T = 0.55$, $J = 1$, $D = 0.9$, $X_t = 0.1$ e a condição inicial corresponde a uma temperatura $T = 0.5$.

$\langle m \rangle = \sum_m Y_m(t) / \sum_m X_m(t)$, juntamente com um ajuste por meio da expressão

$$\langle m \rangle \sim A_1 \exp\left(-\frac{t}{\delta_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\delta_2}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{t}{\delta_3}\right) + A_4, \quad (3.23)$$

onde δ_1 , δ_2 e δ_3 são tempos de relaxação relacionados com os processos em três escalas diferentes de tempo [99]. Em um sistema real de anfifílicas [95], verifica-se a existência de dois processos bem distintos: o processo com escala de tempo curto (τ_1), que está relacionado à troca de uma anfifílica entre a micela e a solução, e o processo de tempo longo (τ_2), que está ligado à formação ou dissolução micelar. A relação entre os tempos de relaxação, neste caso, é da ordem de 100 (ou maior, dependendo da CMC, da concentração total, do tipo de anfifílica, etc). Para o caso unidimensional aqui estudado, não podemos afirmar que os tempos de relaxação estão ligados aos processos acima citados, no entanto, estudamos a relação δ_3/δ_1 , que é aproximadamente 25, para uma variação de temperatura $\Delta T = 0.05$. A diferença de uma ordem de grandeza entre os nossos resultados e os obtidos experimentalmente [95] deve ocorrer porque as micelas têm mais facilidade de se dissociar em um sistema unidimensional.

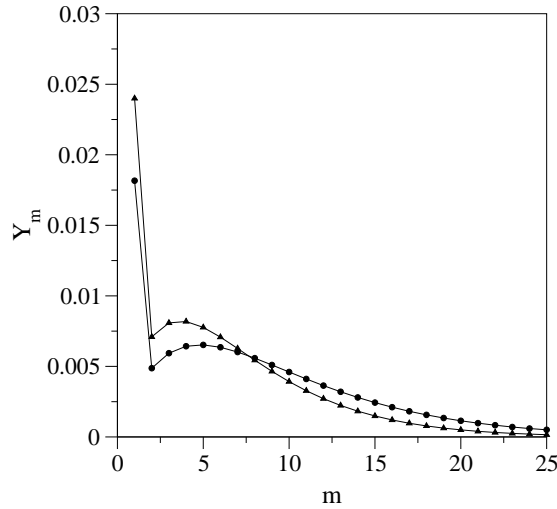


Figura 3.11: Gráfico das frações de volume Y_m em função de m para $T = 0.5$ (círculos) e $T = 0.55$ (triângulos) no equilíbrio. Aqui $J = 1$, $D = 0.9$ e $X_t = 0.1$.

Estudamos também a dinâmica da micelização quando o sistema é preparado em uma temperatura elevada, ou seja, a maioria das moléculas está isolada, e então ele é

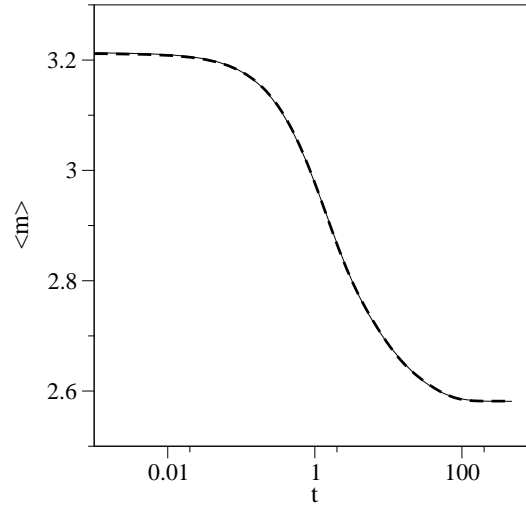


Figura 3.12: Evolução temporal do valor médio dos tamanhos das micelas $\langle m \rangle$ (linha contínua) e ajuste pela equação 3.23 (linha tracejada). Aqui $T = 0.55$, $J = 1$, $D = 0.9$ e $X_t = 0.1$. O sistema é preparado na temperatura $T = 0.5$.

rapidamente resfriado para a temperatura $T = 0.55$, na qual, no equilíbrio, o sistema se encontra micelizado. Na figura 3.13 exibimos a evolução temporal das frações de volume para $m = 1, 2, 5$ e 10 . Percebemos que existe uma espécie de *efeito inercial*, em que as frações de volume destes agregados aumentam além de seus valores de equilíbrio e, logo após, diminuem lentamente. Isto pode ser explicado se olharmos, por exemplo, para as concentrações de moléculas isoladas e de dímeros. Inicialmente, a maior parte das partículas está isolada, o que corresponde a uma temperatura $T \rightarrow \infty$. O sistema é então subitamente resfriado para $T = 0.55$, e as partículas começam a se agregar aos pares. A concentração das moléculas isoladas deve cair monotonicamente, pois não existem fontes (agregados maiores perdendo partículas) de monômeros. Como a principal reação nos instantes iniciais é a colisão de dois monômeros, vemos a concentração de dímeros aumentar rapidamente. Logo em seguida, as colisões entre monômeros e dímeros tornam-se freqüentes, e a concentração de dímeros começa a cair. Um mecanismo análogo pode ser aplicado a outros tamanhos de agregados. A figura 3.14 exhibe a evolução temporal do tamanho médio dos agregados quando resfriamos o sistema. Observando a figura 3.14, verificamos que o ajuste com a equação 3.23 ainda é bastante razoável, mesmo sendo a diferença de temperaturas muito grande.

Além dos resultados obtidos na aproximação de Becker-Döring, temos alguns da-

dos de simulações de Monte Carlo para este modelo. As simulações foram realizadas seguindo-se os mesmos passos descritos na seção 3.2, mas agora para duas dinâmicas distintas. Um primeiro conjunto de simulações foi executado com a dinâmica de Kawasaki de curto alcance (dinâmica tipo difusiva), em que moléculas vizinhas são trocadas de acordo com a prescrição de Metropolis. Em um outro conjunto de simulações, utilizou-se a dinâmica de Kawasaki com trocas de moléculas em distâncias arbitrárias.

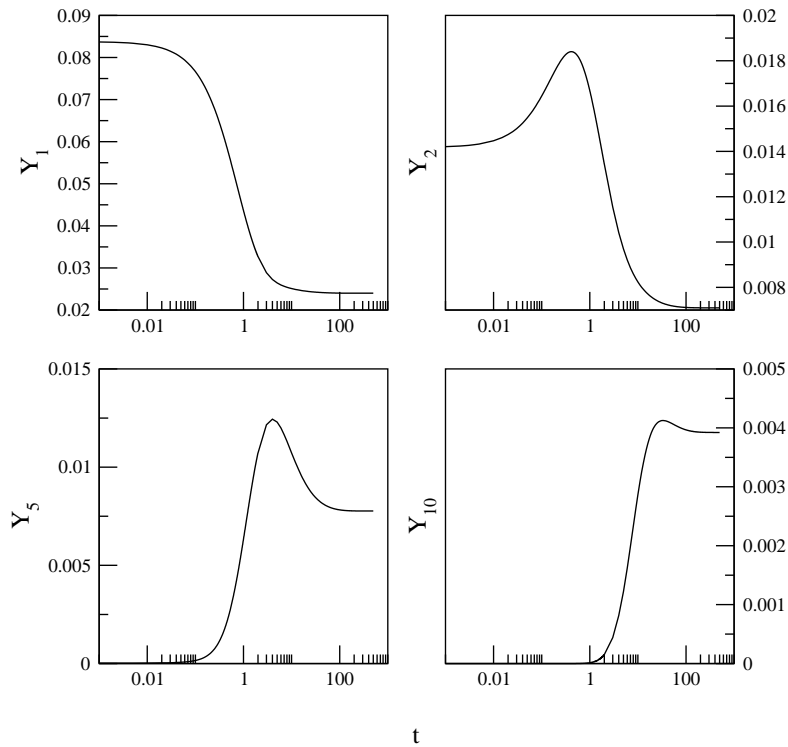


Figura 3.13: Evolução temporal das frações de volume Y_m para $m = 1, 2, 5$ e 10 . Aqui $T = 0.55$, $J = 1$, $D = 0.9$ e a condição inicial corresponde a uma temperatura muito alta.

A figura 3.15 mostra a evolução temporal do tamanho médio dos agregados para estas duas dinâmicas e os respectivos ajustes feitos com a ajuda da equação 3.23. Notamos que nos instantes iniciais, em uma dinâmica do tipo difusiva, o ajuste não é satisfatório. Supomos que neste regime inicial, as moléculas tenham um movimento do tipo browniano, e o valor $\langle m \rangle$ deve variar com \sqrt{t} . Já para as trocas de longa distância, o ajuste é muito bom, e visualmente não conseguimos distingui-lo dos resultados da simulação. Para este caso temos que a relação δ_3/δ_1 é aproximadamente 16.

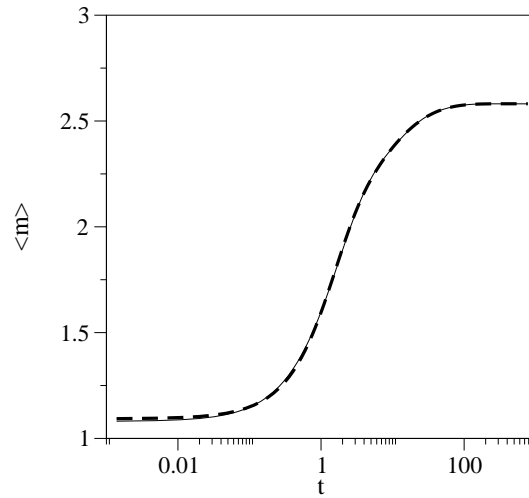


Figura 3.14: Evolução temporal do valor médio dos tamanhos dos agregados $\langle m \rangle$ (linha contínua) e ajuste pela equação 3.23 (linha tracejada). $T = 0.55$, $J = 1$, $D = 0.9$ e $X_t = 0.1$. Estado inicial corresponde a uma temperatura $T \rightarrow \infty$.

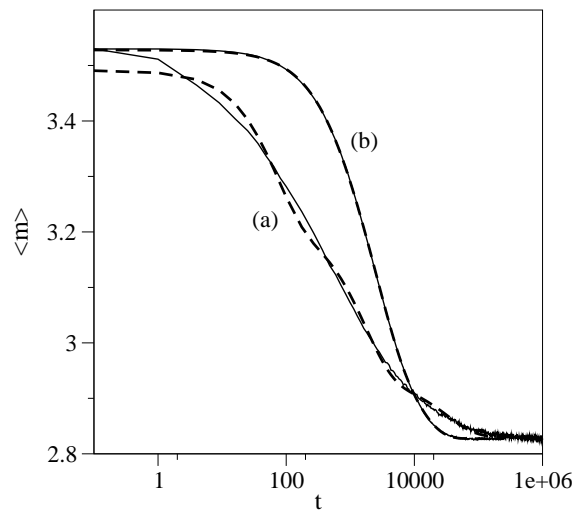


Figura 3.15: Evolução temporal de $\langle m \rangle$ para (a) dinâmica de Kawasaki entre primeiros vizinhos e (b) dinâmica de Kawasaki para distâncias arbitrárias. O tempo t é medido em passos de Monte Carlo. As linhas tracejadas são os ajustes realizados com a equação 3.23. Aqui $T = 0.55$, $J = 1$, $D = 0.9$ e $X_t = 0.1$. O estado inicial é compatível com $T = 0.5$.

3.3 Modelo de n estados

Apresentaremos a seguir um outro modelo de agregação de anfílicas [45, 100], proposto por Duque e Tarazona [101, 102] originalmente para a agregação em uma dimensão, e que generalizamos para duas e três dimensões. Começemos então com o caso unidimensional. Neste modelo de rede, as anfílicas e as moléculas de solvente ocupam um único sítio cada, exatamente como no modelo da seção 3.2; contudo, as anfílicas possuem graus de liberdade internos com n diferentes estados. Estes estados podem ser associados com as várias conformações e tamanhos das anfílicas em um sistema real. Esperamos que, aumentando-se n , os agregados resultantes tornem-se maiores, como visto em micelas reais quando o número de monômeros das anfílicas aumenta. Para as moléculas de solvente, um único estado é permitido. No caso unidimensional, admitimos a seguinte equação para a energia de um conjunto de estados $\{q_i\}$ de uma anfílica:

$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ -J \left[\delta_{(1+q_i, q_{i+1})} + \delta_{(q_i, n)} \delta_{(q_{i+1}, 0)} \right] - \mu \delta_{(q_i, 0)} \right\} , \quad (3.24)$$

onde q_i é um dos n estados possíveis ($q_i = 1, 2, \dots, n$) de uma anfílica no i -ésimo sítio, ou $q_i = 0$ se existir uma molécula de solvente no i -ésimo sítio. A função δ é o delta de Kronecker, N é o número de sítios da rede, J é a constante de acoplamento (admitimos $J > 0$) e μ é o potencial químico do solvente. Podemos mudar o grau de diluição do sistema alterando o valor de μ . A partir da equação 3.24, vemos claramente que seqüências tais como $0\ 1\ 2\ \dots\ n\ 0$ são energeticamente favorecidas, e podemos esperar que o estado fundamental do sistema seja do tipo: $\dots 0\ 1\ 2\ \dots\ n\ 0\ 1\ 2\ \dots\ n\ 0\ \dots$. Isto significa que, para temperaturas muito baixas, e $\mu = 0$, o sistema apresenta agregados de tamanho n separados por uma única molécula de solvente. Por outro lado, para escolhas arbitrárias dos estados ordenados das moléculas na temperatura nula, poderíamos ter agregados de tamanho infinito. Esta capacidade de formar agregados de tamanho bem definido é a principal característica do modelo.

Agregados micelares são definidos aqui como um conjunto de anfílicas vizinhas, em qualquer estado, circundadas por moléculas de solvente. A concentração total de anfílicas pode ser obtida pela equação

$$X_t = \frac{1}{N} \sum_i \left(1 - \delta_{(q_i, 0)} \right) , \quad (3.25)$$

onde a soma é sobre todos os sítios da rede, e N é o número total de sítios. A concen-

tração de agregados de tamanho m é dada por

$$X_m = \frac{N_m}{N}, \quad (3.26)$$

onde N_m é o número de agregados de tamanho m .

A expressão para a energia, dada pela equação 3.24, não é capaz de representar as energias deste sistema em duas e três dimensões. Assim, temos que realizar algumas modificações no modelo para incluirmos as interações em dimensões maiores que 1. A figura 3.16 exibe um agregado típico de tamanho $m = 5$ em uma rede quadrada com as

0	0	0	0	0
0	0	4	0	0
0	1	2	3	0
0	0	5	0	0
0	0	0	0	0

Figura 3.16: Agregado mais provável em baixas temperaturas para $n = 5$, em duas dimensões.

anfílicas rotuladas por seus estados. Tomamos esta configuração como sendo aquela de mínima energia. Com esta escolha, mantemos algumas características presentes no caso unidimensional: o bloco de repetição, em temperaturas baixas, tem n partículas, onde n é o número de estados possíveis das anfílicas. Desta forma, podemos representar as energias de interação pelas matrizes da tabela 3.1, uma para cada eixo. Lemos as energias nesta matriz de acordo com as seguintes regras: na matriz do eixo X(Y), a primeira coluna indica as partículas que estão na posição $x(y)$, enquanto que a primeira linha indica as partículas na posição $x+1(y+1)$. Como salientado acima, os agregados de mínima energia devem conter n anfílicas, cada qual em um estado diferente. Formas e tamanhos diferentes de agregados podem ser obtidos mudando-se o número n de estados e a constante de acoplamento nas matrizes da tabela 3.1.

3.3.1 Cálculo exato e simulações

Consideremos inicialmente o caso unidimensional apresentado na seção anterior. Usando-se a técnica da matriz de transferência [50], podemos calcular a função de partição do modelo e determinar, para cada valor da temperatura e potencial químico,

	eixo X							eixo Y					
	1	2	3	4	5	0		1	2	3	4	5	0
0	-J	0	0	-J	-J	0	0	-J	0	-J	-J	0	0
1	0	-J	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	-J
2	0	0	-J	0	0	0	2	0	0	0	0	-J	0
3	0	0	0	0	0	-J	3	0	0	0	0	0	-J
4	0	0	0	0	0	-J	4	0	-J	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	-J	5	0	0	0	0	0	-J

Tabela 3.1: Representação matricial para os acoplamentos nas direções X e Y , para $n = 5$, em duas dimensões.

a concentração total de anfílicas, e a curva de distribuição de agregados. A matriz de transferência no caso de n estados é uma matriz $(n+1) \times (n+1)$ não simétrica. Mesmo tendo-se alguns autovalores complexos, o par de autovalores complexos conjugados λ^N e $(\lambda^*)^N$ dão uma contribuição positiva para a função de partição quando somados. Um cálculo similar a este pode ser visto na referência 103 e, portanto, não apresentaremos os detalhes aqui. Observamos, entretanto, que apenas para $\mu = 0$ existe uma expressão fechada para os autovalores. Com este valor de potencial químico, a concentração média de anfílicas é exatamente $n/(n+1)$. Estamos interessados no regime de alta diluição (onde os agregados micelares aparecem), que não é o caso para o valor $\mu = 0$. Por exemplo, é fácil ver que, para $n = 1$, a equação 3.24 é a própria hamiltoniana de Ising, e a fração de anfílicas (indexadas pelos spins $+1$) é $1/2$. Com o objetivo de atingir o regime de baixas concentrações, temos que considerar valores de μ diferentes de zero. Infelizmente, para estes valores de μ , as expressões não são manipuláveis com facilidade, e temos que empregar cálculos numéricos.

Além de obtermos as soluções numéricas para o modelo, realizamos também várias simulações de Monte Carlo para investigá-lo. As simulações foram executadas em uma rede com 10^4 sítios onde utilizamos condições de contorno periódicas. Como primeiro passo da simulação, para uma dada concentração de anfílicas X_t , distribuímos as moléculas aleatoriamente na rede, e seus estados são também escolhidos ao acaso como sendo um inteiro no intervalo fechado de 1 a n . Os demais sítios da rede são definidos como zero, indicando a presença de moléculas de solvente nos mesmos. Desta maneira, o estado inicial do sistema é completamente aleatório. Duas dinâmicas diferentes são usadas para descrever a evolução temporal do sistema por meio do espaço de fase: a

primeira é a dinâmica de troca de Kawasaki [53], onde escolhemos, aleatoriamente, dois sítios diferentes, e trocamos as partículas destes sítios (água ou anfifílica) de acordo com a prescrição de Metropolis [48]. O segundo processo é a dinâmica de Glauber de mudança de estado [52], onde uma anfifílica é escolhida ao acaso, e seu estado pode mudar para algum outro, entre 1 e n , também de acordo com a regra de Metropolis. Devemos enfatizar que a concentração total de anfifílicas nunca é modificada durante a simulação. Definimos um passo de Monte Carlo (MCs) como sendo $N = L^d$ tentativas de executar ambas as dinâmicas, onde d é a dimensão espacial do sistema e L é a dimensão linear da rede. Para calcularmos as médias termodinâmicas, o sistema deve primeiramente alcançar o equilíbrio, que ocorre tipicamente depois de 5×10^4 MCs , em uma dimensão. As médias são calculadas executando-se mais 10^5 MCs .

Na figura 3.17 exibimos a concentração de anfifílicas livres em função da concentra-

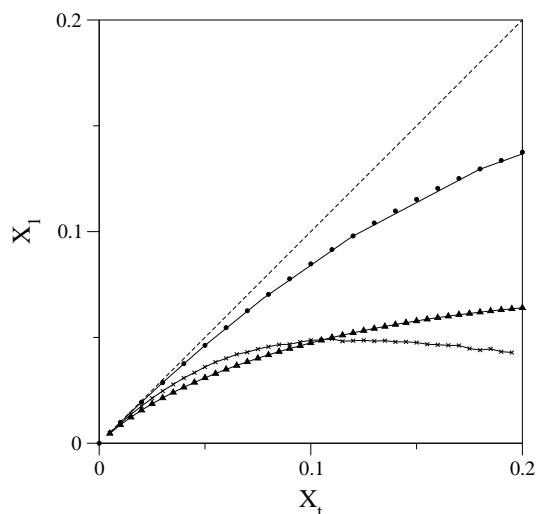


Figura 3.17: Concentração de anfifílicas isoladas X_1 em função da concentração total X_t . Cálculos numéricos exatos (linha contínua) e simulações (círculos) para $N = 10^4$, $n = 4$ e $T = 0.3$ em uma dimensão. Simulações em duas dimensões (triângulos conectados) para $n = 5$ e $T = 0.256$, e em três dimensões para $n = 8$ (forma cúbica) e $T = 0.400$ (cruzes conectadas). A linha tracejada representa o comportamento típico do gás ideal.

ção total em uma, duas e três dimensões. Em uma dimensão, mostramos os resultados numéricos exatos e as simulações empregando-se os dois processos dinâmicos mencionados, ambos com o mesmo peso. Estes resultados estão representados pela linha contínua (resultados exatos) e círculos cheios (simulações). Como esperado, estas curvas seguem

a lei dos gases ideais em baixas concentrações. Entretanto, em concentrações mais altas, as anfífilas preferem se agregar, e a curva se distancia do comportamento de gás ideal. Também, isto sinaliza que a CMC já foi alcançada. A figura 3.17 mostra ainda os resultados das simulações para duas (triângulos conectados) e três (cruzes conectadas) dimensões. Como pode ser visto nesta figura, à medida que a concentração total aumenta, a agregação é mais facilitada para $d = 3$, ou seja, a CMC é atingida em concentrações mais baixas se comparadas com as do caso bidimensional.

A figura 3.18 apresenta os resultados numéricos obtidos para a diferença de altu-

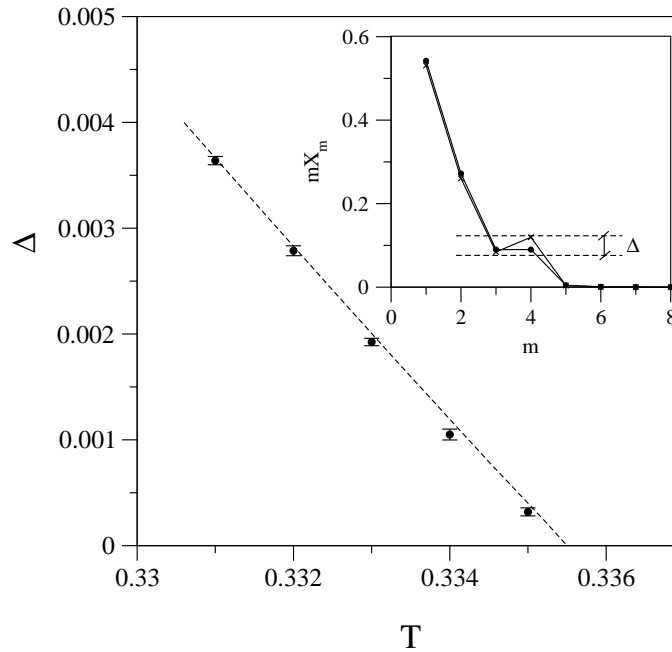


Figura 3.18: Gráfico do parâmetro Δ em função da temperatura T em uma dimensão para $n = 4$ e $X_t = 0.3$. Resultados exatos (linha tracejada) e simulações (círculos) claramente mostram um comportamento linear. O gráfico em destaque mostra a curva de distribuição de agregados para duas diferentes temperaturas, $T = 0.300$ (cruzes) e $T_M = 0.3355$ (círculos). Temos também explicitada a diferença de altura Δ para a curva com $T = 0.300$. Em T_M temos $\Delta = 0$.

ra entre o máximo e o mínimo na curva de distribuição de agregados em função da temperatura em uma dimensão. Estes valores, tomados em temperaturas próximas de $T_M = 0.3355$ (a temperatura está em unidades de J/k_B), são bem ajustados por uma linha reta, isto é, $\Delta \sim |T_M - T|^\gamma$, onde $\gamma = 1.0$ e T_M é a temperatura de micelização. O valor de γ encontrado em simulações para caso unidimensional é $\gamma = 1.0 \pm 0.1$. A

CDA mostrada no gráfico em destaque na figura 3.18, exibe o mínimo e o máximo característicos da formação de micelas para temperaturas abaixo de T_M . Acima desta temperatura, a CDA é uma função monotonicamente decrescente do tamanho do agregado m . Figuras similares às 3.17 e 3.18 foram obtidas para outros valores de n , além de $n = 4$. Para todos estes valores de n encontramos o mesmo expoente γ .

A concordância entre os resultados numéricos e aqueles obtidos das simulações de Monte Carlo em uma dimensão, levaram-nos a realizar simulações também em duas e três dimensões. A implementação das simulações no modelo bidimensional e tridimensional é direta. Para o conjunto de energias de interação apresentado na tabela 3.1, o estado fundamental do modelo está bem estabelecido. Entretanto, devemos excluir a dinâmica de Glauber quando favorecemos a formação de agregados não lineares. Desta forma, mantemos fixo o número de anfífilas com os mesmos estados durante toda a simulação. Assim, no começo da simulação, selecionamos aleatoriamente as posições de todas as anfífilas para uma dada concentração, e distribuimos seus estados uniformemente. O uso da cinética de Glauber para sistemas em duas e três dimensões (para agregados de forma não linear) não é tão eficiente como no caso unidimensional, tornando nestes casos o tempo de relaxação muito longo. Assim, para diminuir os tempos de simulação do modelo em duas e três dimensões, utilizamos apenas a dinâmica de Kawasaki.

As simulações de Monte Carlo foram realizadas para redes de tamanhos lineares $L = 100$ e $L = 20$ em duas e três dimensões, respectivamente. Apresentamos os resultados para $d = 2$ e $d = 3$, para três diferentes números de estados: $n = 5$, $n = 8$ e $n = 12$. Podemos favorecer diferentes formas de agregados para estes valores de n . Admitimos que para $d = 3$, agregados com $n = 5$ são tomados como sendo planos, com $n = 8$, podem ser planos ou cúbicos e para $n = 12$, planos ou elipsoidais.

O processo de termalização para $d = 2$ e $d = 3$ é muito mais lento que no caso unidimensional, e precisamos de cerca de 10^5 MCs para alcançarmos o equilíbrio.

A figura 3.19 mostra a CDA para $d = 2$ e $d = 3$, e para duas temperaturas diferentes. Claramente observamos que, para temperaturas mais baixas, a CDA apresenta o máximo e o mínimo locais característicos dos sistemas micelares. Percebemos na figura 3.19(a), onde $d = 2$, $n = 5$ e $T = 0.256$ (cruzes), que o agregado de tamanho ótimo é três, mesmo sendo cinco o tamanho do agregado mais estável em $T = 0$.

Na figura 3.20 mostramos o gráfico da diferença de altura Δ entre o máximo e o mínimo na CDA em função da temperatura para três valores diferentes de n , no caso bidimensional. Nestes gráficos as curvas são ajustadas por $\Delta \sim |T_M - T|^\gamma$ onde T_M

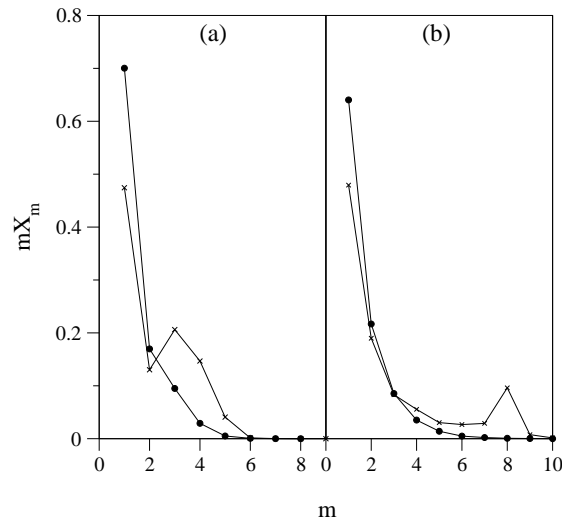


Figura 3.19: Curva de distribuição de agregados para duas temperaturas diferentes. (a) $d = 2$, $n = 5$ e $X_t = 0.1$. Círculos ($T = 0.400$), cruces ($T = 0.256$). (b) $d = 3$, $n = 8$ (forma cúbica) e $X_t = 0.1$. Círculos ($T = 0.500$), cruces ($T = 0.380$). A linha conectando os símbolos é apenas um guia para os olhos.

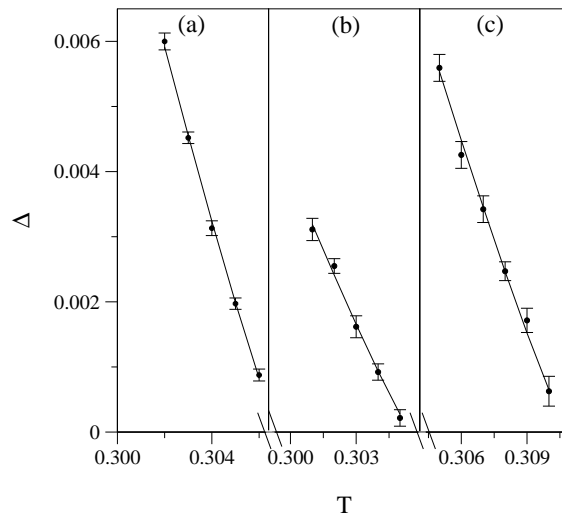


Figura 3.20: Gráfico do parâmetro Δ em função da temperatura em duas dimensões para $n = 5$ (a), $n = 8$ (b) e $n = 12$ (c). A concentração é $X_t = 0.1$. Os resultados das simulações são dados pelos círculos, e as linhas são os melhores ajustes para os dados. Os valores dos expoentes γ são: (a) $\gamma = 1.1$, (b) $\gamma = 1.0$ e (c) $\gamma = 1.1$.

é a temperatura de micelização. Os valores de γ são próximos de 1 (como no modelo anterior) para todos os valores de n investigados. A figura 3.21 mostra também Δ em

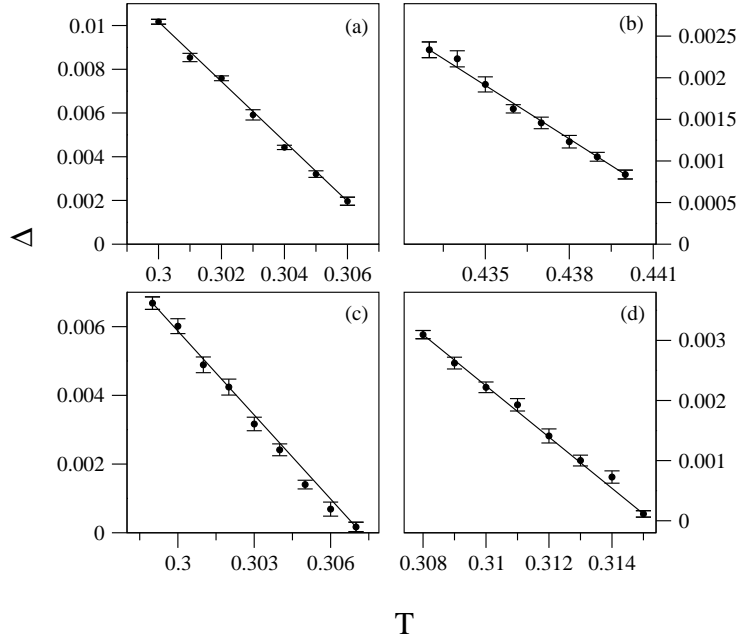


Figura 3.21: Gráfico do parâmetro Δ em função da temperatura em três dimensões para (a) $n = 5$, (b) $n = 8$ (agregado de forma cúbica), (c) $n = 8$ (forma achatada) e (d) $n = 12$ (forma elipsoidal). A concentração é $X_t = 0.1$. Os resultados das simulações são dados pelos círculos, e as linhas são os melhores ajustes para os dados. O expoente γ é o mesmo para todos os gráficos, $\gamma = 1.\bar{1}$.

função da temperatura para três diferentes valores de n , mas agora em três dimensões. A figura 3.21(a) é para $n = 5$, (b) para $n = 8$ (agregado cúbico), (c) para $n = 8$ (agregado plano) e (d) para $n = 12$ (agregado elipsoidal). Vemos que, independentemente de n e da forma do agregado, γ é próximo de 1. A partir dos resultados exatos em uma dimensão, e das simulações realizadas em duas e três dimensões, verificamos que o expoente γ não depende da dimensionalidade, como visto também no modelo da seção 3.2. Finalmente, na figura 3.22, exibimos o comportamento do parâmetro Δ em função da temperatura reduzida ($|T - T_M|/T_M$) para $n = 8$ em uma, duas e três dimensões, em uma concentração fixa, e para temperaturas bem abaixo da temperatura de micelização. Longe de T_M , como esperado, a agregação em três dimensões é mais facilitada que em uma e duas dimensões.

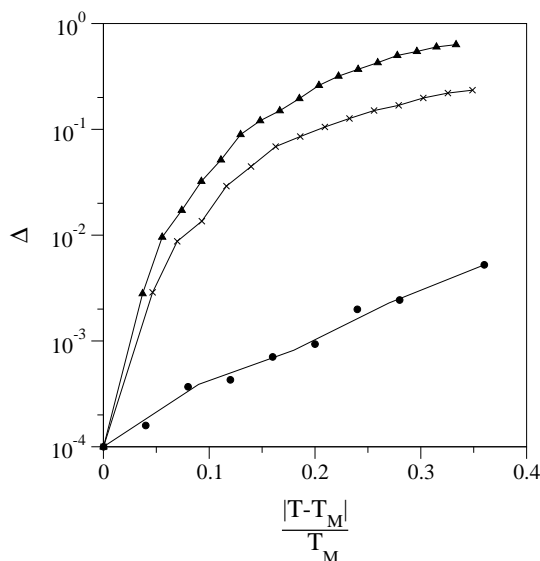


Figura 3.22: Gráfico, em escala logarítmica, do parâmetro Δ em função da temperatura reduzida $|T - T_M|/T_M$ em uma (círculos), duas (cruzes) e três (triângulos) dimensões. A concentração é a mesma para todas as dimensões ($X_t = 0.3$) e $n = 8$. Para o caso tridimensional a forma dos agregados é a cúbica. As linhas servem para guiar os olhos.

Considerações finais acerca dos modelos de agregação

Neste capítulo estudamos dois modelos simplificados que apresentam algumas propriedades de agregação típicas das moléculas anfífilas. O número de moléculas isoladas em função da concentração total apresenta um platô para concentrações acima da concentração micelar crítica, e as curvas de distribuição de agregados exibem um mínimo e um máximo locais para temperaturas abaixo da temperatura de micelização. Embora os modelos não apresentem a mesma estabilidade frente às flutuações térmicas, daquela observada em modelos de anfífilas de cauda simples no caso tridimensional, eles são bastante interessantes do ponto de vista teórico. A simplicidade destes modelos os torna computacionalmente acessíveis via simulações de Monte Carlo, bem como a métodos analíticos exatos e de campo médio.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Nesta Tese apresentamos alguns modelos estatísticos para a água e modelos de anfílicas na rede. Vimos que no modelo da *água quadrada*, a presença de um campo elétrico externo induz a uma transição de fases com diferentes polarizações para uma temperatura tendendo a zero. Observamos também que o campo elétrico favorece o aparecimento de HBs para determinados valores de temperatura. Dada a simplicidade deste modelo, entendemos que ele é um forte candidato no estudo da chamada hidratação hidrofóbica de solutos complexos tais como as moléculas anfílicas.

Um modelo geométrico para a água também foi estudado. Neste sistema avaliamos o papel das entropias configuracionais da rede (geométrica) e das ligações de hidrogênio no seu diagrama de fases. Verificamos que a competição entre o termo entrópico e energético da energia livre deste sistema dá origem a transições de fases entre estados de diferentes densidades. Estas transições são similares àquelas existentes entre as fases líquida, gelo- I_h e gelo- V . Para uma dada temperatura, aumentando-se a pressão, podemos passar de uma fase sólida ordenada (gelo- I_h) para uma fase líquida, e da fase líquida para uma nova fase sólida ordenada (gelo- V) de maior densidade.

Desenvolvemos também um modelo de trímeros interagentes em uma rede triangular que reproduz algumas das características da água. Uma delas, é o aumento da densidade na passagem do estado sólido para o estado líquido. A partir de simulações multicanônicas, pudemos determinar a entropia configuracional do sistema para várias temperaturas e concentrações, identificando a presença das fases sólida, líquida e gasosa.

Relativamente aos sistemas micelares, realizamos cálculos analíticos e simulações de Monte Carlo para modelos do tipo gás de rede que apresentam as principais caracterís-

ticas da agregação micelar: a presença de uma concentração micelar crítica, a partir da qual começam a surgir os agregados tipo micelares, e o mínimo e o máximo locais na curva de distribuição de agregados. Verificamos que para ambos os modelos estudados o expoente que define a transição do estado micelar para o não micelar é igual a 1, independentemente da dimensão espacial e do número de estados da molécula.

A dinâmica de agregação de um dos modelos considerados foi analisada na aproximação de Becker-Döring e por simulações de Monte Carlo, onde tentamos relacionar os tempos característicos τ_1 e τ_2 com os tempos de relaxação associados à evolução temporal do tamanho médio dos agregados. As simulações foram realizadas para duas diferentes dinâmicas, uma com difusão local, e outra com difusão de longa distância. Ambas as dinâmicas levam o sistema para o mesmo estado de equilíbrio.

Como perspectivas de trabalhos futuros podemos enumerar os seguintes pontos:

1. Estudar o modelo da água quadrada em 3 dimensões na presença de um campo elétrico.
2. Explorar melhor o modelo geométrico para a água, empregando eventualmente simulações e cálculos mais precisos, tais como uma aproximação de pares, descrita na tese de doutoramento de Guisoni [104], juntamente com a correção na entropia (restrição na vizinhança dos sítios). Verificar se é possível o surgimento de uma transição contínua, obter os gráficos da compressibilidade e do calor específico (a pressão e a volume constantes) em função da temperatura, e tentar generalizar o modelo para o caso tridimensional.
3. Realizar simulações e cálculos de campo médio para o modelo da água de três sítios no ensemble NPT , bem como generalizar o modelo para o caso tridimensional.
4. Estudar a dinâmica de agregação para modelos de cadeias de anfífilas na rede. Realizar simulações de Monte Carlo a fim de se obter os tempos de permanência das partículas nos agregados, e os tempos de relaxação dos próprios agregados. Verificar a relação entre os tempos de relaxação e os processos de entrada e saída de partículas, e a formação/dissociação micelar.
5. Finalmente, obter as propriedades termodinâmicas e de agregação para soluções com pontes de hidrogênio e anfífilas, tanto para as de um único sítio quanto

para aquelas envolvendo uma cadeia de sítios. Neste caso, usando-se como solvente a *água quadrada*, ou trímeros interagentes. Entender mais detalhadamente a chamada *hidratação hidrofóbica*, relacionando-a à estruturação das pontes de hidrogênio nas primeiras camadas de hidratação das moléculas de soluto.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Chaplin, em *Water Structure and Behavior*, Página na Internet: www.lsbu.ac.uk/water/ (2004).
- [2] F. Franks, em *Water: a Comprehensive Treatise* (Plenum, New York, 1973).
- [3] D. Chandler, *Nature* **417**, 491 (2002).
- [4] J. R. Errington, e P. G. Debenedetti, *Nature* **409**, 318 (2001).
- [5] S. Sastry, *Nature* **409**, 300 (2001).
- [6] P. H. Poole, F. Sciortino, T. Grande, H. E. Stanley, e C. A. Angell, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1632 (1994).
- [7] V. V. Yaminsky, e E. A. Vogler, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **6**, 342 (2001).
- [8] G. Sutmann, *J. Elect. Chem.* **450**, 289 (1998).
- [9] A. Vegiri, e S. Schevkunov, *J. Chem. Phys.* **115**, 4175 (2001).
- [10] A. Brodsky, *Chem. Phys. Lett.* **261**, 563 (1996).
- [11] H. E. Stanley, M. C. Barbosa, S. Mossa, P. A. Netz, F. Sciortino, F. W. Starr, e M. Yamada, *Physica A* **315**, 281 (2002).
- [12] P. A. Netz, F. W. Starr, M. C. Barbosa, e H. E. Stanley, *Braz. J. Phys.* **34**, 24 (2004).
- [13] P. A. Netz, F. W. Starr, M. C. Barbosa, e H. E. Stanley, *Physica A* **314**, 470 (2002).
- [14] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, e J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
- [15] N. Guisoni, e V. B. Henriques, *Braz. J. Phys.* **30**, 736 (2000).

- [16] M. Girardi, e W. Figueiredo, *J. Chem. Phys.* **117**, 8926 (2002).
- [17] W. Nadler, e T. Krausche, *Phys. Rev. A* **44**, R7888 (1991).
- [18] T. Krausche, e W. Nadler, *Z. Phys. B* **86**, 433 (1992).
- [19] A. Ben-Naim, *J. Chem. Phys.* **54**, 3682 (1971).
- [20] K. A. T. Silverstein, K. A. Dill, e A. D. J. Haymet, *Fluid Phase Equilib.* **150**, 84 (1998).
- [21] N. T. Southall, K. A. Dill, e A. D. J. Haymet, *J. Phys. Chem. B* **106**, 521 (2002).
- [22] T. M. Truskett, e K. A. Dill, *J. Chem. Phys.* **117**, 5101 (2002).
- [23] T. M. Truskett, e K. A. Dill, *J. Phys. Chem. B* **106**, 11829 (2002).
- [24] M. Girardi, W. Figueiredo, N. Guisoni, e V. B. Henriques, *Braz. J. Phys.* **34**, 32 (2004).
- [25] M. Girardi, e W. Figueiredo, *J. Chem. Phys.* **120**, 5285 (2004).
- [26] *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers*, editores: W. Gelbart, A. Ben-Shaul, e D. Roux (Springer, New York, 1994).
- [27] S. Friberg, em *Lyotropic liquid crystals and the structure of biomembranes*, volume 152 (Adv. in chemistry series, 1976).
- [28] C. Shida, e V. B. Henriques, *J. Chem. Phys.* **115**, 8655 (2001).
- [29] A. Z. Panagiotopoulos, M. A. Floriano, e S. K. Kumar, *Langmuir* **18**, 2940 (2002).
- [30] U. Reimer, M. Wahab, P. Schiller, e H. J. Mögel, *Langmuir* **17**, 8444 (2001).
- [31] M. Lísal, C. K. Hall, K. E. Gubbins, e A. Z. Panagiotopoulos, *J. Chem. Phys.* **116**, 1171 (2002).
- [32] G. Cristobal, J. Rouch, J. Curély, e P. Panizza, *Physica A* **268**, 50 (1999).
- [33] A. T. Bernardes, V. B. Henriques, e P. M. Bisch, *J. Chem. Phys.* **101**, 645 (1994).
- [34] H. Wennerstrom, e B. Lindman, *Phys. Rep.* **52**, 1 (1979).
- [35] C. Tanford, em *Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes* (Wiley, New York, 1980).

- [36] N. Lemke, J. J. Arenzon, e Y. Levin, *Physica A* **300**, 82 (2001).
- [37] J. Fendler, em *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems* (Academic Press, New York, 1975).
- [38] S. Park, J-H. Lim, S-W. Chung, e C. A. Mirkin, *Science* **303**, 348 (2004).
- [39] J. C. Desplat, e C. M. Care, *Mol. Phys.* **87**, 441 (1996).
- [40] R. G. Larson, *J. Chem. Phys.* **89**, 1642 (1988).
- [41] R. G. Larson, *J. Chem. Phys.* **96**, 7904 (1992).
- [42] J. N. B. de Moraes, e W. Figueiredo, *J. Chem. Phys.* **110**, 2264 (1999).
- [43] M. Girardi, e W. Figueiredo, *J. Chem. Phys.* **112**, 4833 (2000).
- [44] M. Girardi, e W. Figueiredo, *Physica A* **324**, 621 (2003).
- [45] M. Girardi, e W. Figueiredo, *Physica A* **319**, 421 (2003).
- [46] E. H. Lieb, *Phys. Rev.* **162**, 162 (1967).
- [47] E. H. Lieb, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 692 (1967).
- [48] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, e E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [49] T. P. Eggarter, *Phys. Rev. B* **9**, 2989 (1974).
- [50] C. J. Thompson, em *Mathematical Statistical Mechanics* (Princeton, New Jersey, 1972).
- [51] R. K. Pathria, em *Statistical Mechanics* (Butterworth Heinemann, Oxford, 1996).
- [52] R. J. Glauber, *J. Math. Phys.* **4**, 294 (1963).
- [53] K. Kawasaki, em *Phase Transitions and Critical Phenomena*, editores: C. Domb, e M. S. Green, volume 4 (Academic Press, London, 1974).
- [54] S. Urahata, e S. Canuto, *Chem. Phys.* **313**, 235 (1999).
- [55] H. S. Frank, e M. W. Evans, *J. Chem. Phys.* **13**, 507 (1945).
- [56] J. D. Bernal, *Nature* **185**, 68 (1960).
- [57] J. D. Bernal, *Nature* **183**, 141 (1959).
- [58] R. Collins, *P. Phys. Soc. Lond.* **83**, 553 (1964).
- [59] N. Guisoni, e V. B. Henriques, *J. Chem. Phys.* **115**, 5238 (2001).

- [60] T. Head-Gordon, e G. Hura, *Chem. Rev.* **102**, 2651 (2002).
- [61] Y. M. Yi, e Z. C. Guo, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 1743 (1989).
- [62] Z. C. Guo, e Y. M. Yi, *Commun. in. Theor. Phys.* **8**, 17 (1987).
- [63] D. Yi-Jing, C. Li-Rong, e Y. Tzu-Tung, *J. Phys. C: Solid State. Phys.* **15**, 3059 (1982).
- [64] D. Joseph, e V. Elser, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1066 (1997).
- [65] M. Widom, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2094 (1993).
- [66] H. Kawamura, *Physica A* **177**, 73 (1991).
- [67] W. L. Goffe, G. D. Ferrier, e J. Rogers, *J. Econom.* **60**, 65 (1994).
- [68] A. M. Saitta, e F. Datchi, *Phys. Rev. E* **67**, 020201 (2003).
- [69] A. Baumgärtner, *J. Chem. Phys.* **81**, 484 (1984).
- [70] K. Froböse, F. Bonnemeier, e J. Jäckle, *J. Phys. A* **29**, 485 (1996).
- [71] J. Slovák, H. Tanaka, K. Kiga, e X. C. Zeng, *Physica A* **319**, 163 (2003).
- [72] P. B. Miranda, L. Xu, Y. R. Shen, e M. Salmeron, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5876 (1998).
- [73] A. Verberkmoes, e B. Nienhuis, *Phys. Rev. E* **63**, 066122 (2001).
- [74] D. Eisenberg, e W. Kauzmann, em *The Structure and Properties of Water* (Oxford University Press, Oxford, 1969).
- [75] M. S. S. Challa, D. P. Landau, e K. Binder, *Phys. Rev. B* **34**, 1841 (1986).
- [76] J. Y. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2353 (1993).
- [77] F. Wang, e D. P. Landau, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2050 (2001).
- [78] K. P. N. Murthy, *e-print cond-mat/0104169*.
- [79] B. A. Berg, *e-print cond-mat/0206333*.
- [80] F. Romá, A. J. Ramirez-Pastor, e J. L. Riccardo, *J. Chem. Phys.* **114**, 10932 (2001).
- [81] I. Shteto, J. Linares, e F. Varret, *Phys. Rev. E* **56**, 5128 (1997).
- [82] D. H. E. Gross, A. Ecker, e X. Z. Zhang, *Ann. Phys.* **5**, 446 (1996).
- [83] T. F. Tadros, em *Surfactants* (Academic Press, London, 1985).

- [84] J. N. Israelachvili, em *Intermolecular and surface forces* (Academic Press, London, 1992).
- [85] K. K. Chin, e D. P. Landau, *Phys. Rev. B* **36**, 275 (1987).
- [86] R. J. Baxter, e F. Y. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1294 (1973).
- [87] X. N. Wu, e F. Y. Wu, *J. Phys. A* **22**, L1031 (1989).
- [88] G. Gompper, e M. Schick, *Phys. Rev. B* **41**, 9148 (1990).
- [89] T. L. Hill, em *Statistical Mechanics, Principles and Selected Applications* (Dover Publications, New York, 1987).
- [90] J. L. Martin, em *Phase Transitions and Critical Phenomena*, editores: C. Domb and M. S. Green, volume 3 (Academic Press, London, 1971).
- [91] S. Mertens, *J. Stat. Phys.* **58**, 1095 (1989).
- [92] S. Mertens, e M. E. Lautenbacher, *J. Stat. Phys.* **66**, 669 (1991).
- [93] E. A. G. Aniansson, S. N. Wall, M. Almgren, H. Hoffmann, I. Kielmann, W. Ulbricht, R. Zana, J. Lang, e C. Todre, *J. Phys. Chem.* **80**, 905 (1976).
- [94] E. A. G. Aniansson, e S. N. Wall, *J. Phys. Chem.* **78**, 1024 (1974).
- [95] J. Lang, C. Todre, R. Zana, R. Bauer, H. Hoffmann, e W. Ulbricht, *J. Phys. Chem.* **79**, 276 (1975).
- [96] N. Muller, *J. Phys. Chem.* **76**, 3017 (1972).
- [97] J. D. Gunton, M. San Miguel, e P. S. Sahni, em *Phase Transitions and Critical Phenomena*, editores: C. Domb, e M. S. Green, volume 8 (Academic Press, London, 1974).
- [98] A. H. Colen, *J. Phys. Chem.* **78**, 1676 (1974).
- [99] J. C. Neu, J. A. Cañizo e L. L. Bonilla, *Phys. Rev. E* **66**, 061406 (2002).
- [100] M. Girardi, e W. Figueiredo, *Phys. Stat. Sol. (a)* **187**, 195 (2001).
- [101] D. Duque, *Phys. Rev. E* **64**, 063601 (2001).
- [102] D. Duque, e P. Tarazona, *J. Chem. Phys.* **107**, 10207 (1997).
- [103] M. Girardi, e W. Figueiredo, *Phys. Rev. E* **62**, 8344 (2000).
- [104] N. Guisoni, em *Polimorfismo Líquido e Efeito Hidrofóbico Através de Modelos Simplificados*, Tese de Doutorado apresentada ao IFUSP (2002).