# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE FÍSICA

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3984 0x.1

# Micelização: diagramas de fases e potencial químico

Rede de Bethe e simulações computacionais

Fabiano César Cardoso



Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Orientadora: Profa. Dra. Vera Bohomoletz Henriques

The & Hump

Comissão Examinadora:

Carla Goldman (USP)

Carlos Eugênio Imbassahy Carneiro (USP)

Jurgen Fritz Stilck (UFF)

Vera Bohomoletz Henriques (USP)

Wagner Figueiredo (UFSC)

Projeto financiado pela CAPES

São Paulo - 2004

At Acto La

Prof. Afmando Corbani Ferraz Presidente da Comissão de Pós Graduação 530.4/3 C268m D Ex.1

# FICHA CATALOGRÁFICA Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Cardoso, Fabiano César

Micelização: Diagramas de Fase e Potencial químico - Rede de Bethe e Simulações Computacionais. São Paulo, 2004.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física Geral

Orientadora: Profa.: Dra. Vera Bohomoletz Henriques Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Diagramas de fases; 2. Potencial Químico; 4. Monte Carlo;

5. Rede de Bethe.

USP/IF/SBI-012/2004

À minha esposa Suzana, por ser a luz que me guia na escuridão.

Ao meu filho Flávio Augusto, por ser minha razão de viver.

Aos meus pais, José Cardoso Neto e Aldevina Sezini, por todo apoio que sempre me deram.

À vó Agripina Loriato, pelo carinho e amor com que sempre me trata.

Ao vô Bruno Sezini (in memoriam), por ter me ensinado a alegria de viver.

Aos avós, Nestor Cardoso de Sá (in memoriam) e Efigênia Maria da Conceição (in memoriam), por todas as alegrias que me deram.

# Agradecimento Especial

À Professora Vera, por toda a atenção, paciência e carinho que sempre me dispensou.

Por me mostrar que podemos ser profissionais sem deixarmos a humanidade de lado.

Tenho certeza de que se só pudéssmos escolher um nome para representar a bondade e a gentileza humanas, o melhor seria: Vera Bohomoletz Henriques

"O professor se liga à eternidade; ele nunca sabe onde cessa sua influência." Henry Adams

# Agradecimentos

Aos amigos Leonardo Guidi e Nara Guisoni, por todo apoio e alegria que me deram nestes anos.

Ao grande amigo João F. Eduardo, pelo apoio e por todas as felicidades e tristezas que compartilhamos durante nossa pós.

Ao amigo Guillermo Lazo, por me mostrar as belezas e a amizade do povo peruano.

Ao Hélio e a toda a família da Professora Vera, gostaria de agradecer pela paciência e pela amizade que demostraram, e de me desculpar pelos inconvenientes que causei.

À Elma Regina e ao Edson Wartha, amigos inestimáveis nesta jornada, por todo o apoio moral e logístico.

À Renata, por toda a paciência e amizade que demonstrou desde o momento em que nos conhecemos.

Novamente aos amigos João e Guillermo, por formarem, junto comigo, durante um pequeno mas importantíssimo intervalo de tempo, uma trindade de apoio, amizade e alegrias, enquanto morávamos no mesmo apartamento (G506) do CRUSP. Bons tempos!

Aos novos amigos de Sinop-MT, Fábio, Farelo e Josi, Márcia, Beatriz, Chico Mauro e Maria, irmã Maria Eduarda, Edson, Denardi e Giancarlo, pelo apoio e incentivo, bem vindos em momentos difíceis.

Aos professores e professoras do Instituto de Física da USP, pela atenção que dedicam aos alunos. Gostaria de agradecer especialmente às Professoras Carla e Maria Tereza pelo apoio direto e indireto que me deram.

À Professora Amélia, que tanta alegria e exemplo nos traz.

Aos amigos Sílvio Rodrigues da Silva, Wilson Barbosa dos Santos e João Batista Gouveia, que muito apoio, ajuda e alegrias me deram neste últimos anos. Nossas conversas sempre serão lembradas.

A todos os funcionários do Instituto de Física, especialmente à Ivone que muito nos auxiliou através da secretaria da Física Geral e aos funcionários da CPG pela paciência e ajuda prestadas.

À CAPES, pelo apoio financeiro, sem o qual este trabalho não teria se tornado realidade.

Uma ondazinha está saltitando no oceano, divertindo-se a valer. Está apreciando o vento e o ar fresco - até que dá com as outras ondas na frente, arrebentando-se na praia.

- Meu Deus, que coisa horrível!, diz a ondazinha. É isso que vai acontecer comigo!

Aí chega outra onda. Vê a primeira, que está triste, e pergunta:

- Por que está triste?
- Você não está entendendo, diz a primeira onda. Vamos todas arrebentar! Nós todas vamos acabar em nada! Não é horrível?
   Responde a segunda onda:
- Não, você é que não está entendendo. Você não é uma onda, você é parte do oceano!

Hare Krsna Hare Krsna Krsna Hare Hare Hare Rama Hare Rama Rama Hare Hare

## Resumo

Obtemos propriedades de um modelo de rede para soluções diluídas de polímeros anfifílicos pequenos a partir do estudo das isotermas de potencial químico. Os resultados obtidos na rede de Bethe e em simulações de Monte Carlo são apresentados.

Introduzimos os cálculos na rede de Bethe através da mistura simétrica e estendemos o tratamento para dímeros, trímeros e tetrâmeros. O tratamento analítico também é generalizado para copolímeros com grau de polimerização arbitrário. As isotermas de potencial químico apresentam laços típicos de uma separação de fase macroscópica, muito embora se trate de um sistema em que duas densidades (anfifílicas livres e anfifílica na micela) coexistem em um sistema homogêneo. A partir destas isotermas, diagramas de fase são construídos.

Nas simulações, propomos uma versão eficiente e revisada do "teste de inserção" de Widom. O método é inicialmente aplicado à mistura simétrica. Devido a problemas de tamanho finito, as isotermas de potencial químico indicam laços. Os laços podem ser associados a uma distribuição bimodal na curva distribuição de probabilidades no ensemble grande-canônico. Uma "construção de Maxwell" é aplicada nos dados, fornecendo uma curva de coexistência que converge rapidamente para a conhecida solução exata. A presença da coexistência de duas densidades é indicada por laços nas isotermas de potencial

químico de soluções de anfifilicas pequenas.

## Abstract

We have obtained the properties of a lattice model for dilute solutions of short amphiphilic polymers from the study of chemical potential isotherms. Bethe lattice and Monte Carlo simulation results are presented.

We introduce the Bethe lattice calculations for the symmetric mixture and apply them to dimers, trimers and tetramers. The analytic treatment is also generalized for a copolymer of arbitrary degree of polymerization. The chemical isotherms present loops typical of macroscopic phase separation, albeit for a system in which two densities (free amphiphile and amphiphile in micelle) coexist in a homogeneous system. Phase diagrams are presented.

For the simulations, we propose a revised and efficient version of Widom's "insertion test" for mixtures. The method is tried on the symmetric mixture. The chemical potential isotherms present loops due to finite size effects. Loops can be associated with the double peak density probability in the grand-canonical ensemble. A "Maxwell construction" procedure yields a coexistence curve which converges rapidly to the known exact solution. Loops are present also in the case of short amphiphile solutions, indicating the presence of two densities.

# Sumário

1	Inti	trodução				
2	Mic	celização				
3 Polímeros anfifilicos: tratamento de Flory-Huggins						
	3.1	Homopolímeros	16			
	3.2	Heteropolímeros	22			
	3.3	Comparações	27			
4	Pol	ímeros Anfifílicos na Rede de Bethe	30			
	4.1	Casos Particulares	32			
		4.1.1 Mistura Simples	32			
		4.1.2 Dímeros	41			
	4.2	Comparação com Resultados Anteriores	52			
5	Sim	ulação Computacional: o Potencial Químico	56			
	5.1	O Método	57			
	5.2	Mistura Simples	65			

SUMÁRIO

٠	,

; ;

		5.2.1	Laços no Potencial Químico	67		
		5.2.2	Laços ( $loops$ ) de van der Waals em Sistemas Pequenos	70		
		5.2.3	"Construção de Maxwell" para o Potencial Químico Exato de Sis-	• :		
			temas Pequenos	74		
		5.2.4	Argumento de Hill para o Comportamento de Escala do Pico do			
			Potencial Químico	75		
		5.2.5	Diagramas de Fase	80		
	5.3	Dímer	os	83		
	5.4	Tríme	ros	88		
6	Con	nentári	ios Finais	91		
$\mathbf{A}$	Trír	rímeros 94				
	A.1	Configurações Possíveis para o Sítio Central				
		94				
	A.2	Função de Partição Total				
		95				
	A.3	3 Funções de Partição Parciais				
		95				
	A.4	Densid	ade no Sítio Central			
		98				
	A.5	Relaçõ	es de Recorrência para as Razões $\Xi_{l}\left(\eta\right)/A_{l}$			
		99				
	A.6	Encont	rando as Soluções no Ponto Fixo			
		100				

SUMÁRIO	Х
SUMARIO	

	A.7	Encontrando $R_o$	
		101	
	A.8	Equação das Atividades em Função da Densidade	
		102	
	A.9	Gráficos	
		103	
B Tetrâmer		râmeros 10	5
	B.1	Caso A (H2T2)	
		105	
	B.2	Caso B (H1T3)	
		115	

125

C Caso Geral

# Capítulo 1

# Introdução

Encontramos, na literatura, vários estudos sobre sistemas compostos por homopolímeros em meio solvente [1, 2, 3]. Para estes, as propriedades termodinâmicas incluem uma transição de fase bem definida, em função da temperatura e concentração, semelhante àquela de misturas simétricas (Fig. 1.1). Neste caso, a transição de fase se mostra como uma separação de fases, assim como num sistema água-óleo, por exemplo.

Entretanto, quando temos um sistema com polímeros anfifilicos, o estudo se torna mais complicado. Isto ocorre porque não temos uma separação de fases macroscópica, mas sim a formação de estruturas, como as micelas e as membranas. Em um estudo teórico desse sistema, que não leve em consideração funções de estrutura e forma, há dificuldade em identificar a "transição" a partir das propriedades termodinâmicas. Do ponto de vista experimental, esta "transição" não aparece em um valor específico da concentração dos componentes, mas sim em uma faixa de concentrações. No caso de detergentes, por exemplo, esta faixa de concentrações é chamada de "concentração micelar crítica".

A baixa solubilidade em água de compostos apolares resulta na separação espacial de

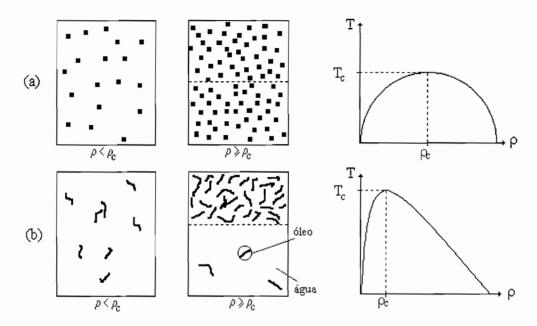


Figura 1.1: Visualização esquemática da transição de fase e diagrama de fases temperatura vs concentração (ρ) para (a) mistura simétrica e (b) sistema água-óleo

moléculas anfifílicas, que contém partes apolares. Detergentes, ou surfactantes, possuem da ordem de uma dezena de carbonos na cadeia de hidrocarbonetos, e podem formar estruturas [4, 5, 6] que apresentam ordem local, em pequena concentração, ou ordem de longo alcance, em concentrações maiores, como se vê na Fig. 1.2.

Do ponto de vista experimental, o fenômeno da micelização é caracterizado tanto por medidas de grandezas macroscópicas, quanto por estudos indiretos da estrutura local. Propriedades tais como pressão osmótica, tensão superficial, detergência, condutividade (no caso de agregados carregados) apresentam uma variação bastante abrupta de comportamento em uma pequena região de concentrações, que veio a ser chamada de concentração micelar crítica (CMC), como mostra a Fig. 1.3.

O fator microscópico por trás desta mudança pode ser identificado como a agregação de surfactante de forma a esconder as cadeias apolares. No entanto, a agregação ocorre

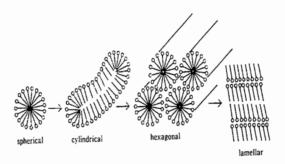


Figura 1.2: Exemplos de agregação de surfactantes:agregado esférico, agregado cilíndrico, fase hexagonal e fase lamelar.

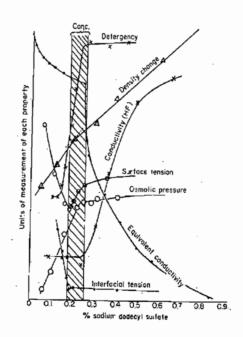


Figura 1.3: Medidas experimentais utilizadas na determinação da CMC do detergente SDS (dodecil sulfato de sódio) [7].

sem uma separação de fases macroscópica, observável. A formação de agregados pequenos explica qualitativamente o comportamento de várias propriedades da solução aquosa de detergentes, acima da CMC: (i) a detergência (propriedade de solubilizar óleos e gorduras) aumenta com a concentração de surfactante, mas estabiliza-se em um valor máximo acima da transição, pois as moléculas de óleo adicionado à solução vão localizar-se no interior hidrofóbico dos agregados; (ii) a pressão osmótica cresce linearmente em baixas concentrações e estabiliza-se a partir da CMC; (iii) a tensão superficial da água diminui à medida que se adiciona detergente (o que justifica a denominação surfactante, de "surface active"), e passa a crescer bem lentamente, a partir dessa concentração.

A descrição teórica do fenômeno da micelização em termos de um modelo estatístico bem definido ainda não existe, apesar do grande número de trabalhos dedicados ao tema [4]-[8]. Não há um critério único para a própria identificação da transição. Em geral, este está associado à densidade de anfifílicas livres em solução, grandeza também sujeita à arbitrariedade em sua definição e medida. Não é claro qual o papel das interações, embora alguns trabalhos reconheçam a micelização como uma separação de fases frustrada.

Neste trabalho apresentaremos tratamentos de campo médio e de simulação de Monte Carlo para polímeros pequenos na rede. No capítulo 2 faremos uma revisão da literatura, no capítulo 3 apresentamos a teoria de campo médio mais simples possível para o problema, a abordagem de Flory-Huggins, no capítulo 4 apresentaremos a solução exata na rede de Bethe para a mistura simétrica e para copolímeros. No capítulo 5 apresentaremos resultados para o cálculo de uma grandeza termodinâmica, o potencial químico da solução, a partir das simulações de Monte Carlo. No capítulo 6 alinhavamos alguns comentários finais.

# Capítulo 2

Micelização: gás ideal ou separação de fases frustrada?

A micelização consiste na formação de agregados mesoscópicos, nos quais a densidade de surfactante é próxima de um, numa solução em que a densidade de surfactante livre é muito pequena. A uma dada temperatura, a formação de agregados só ocorre acima de uma certa densidade, chamada concentração micelar crítica (CMC), abaixo da qual a solução é homogênea também no nível microscópico. Deste ponto de vista, o fenômeno é semelhante a uma separação de fases, em que duas densidades coexistem acima de uma determinada concentração. No entanto, a CMC não é uma concentração bem definida, mas sim uma pequena região de concentrações, como pode ser visto na Fig 1.3. Deste modo, teorias para separação de fases comum não são adequadas para descrever este fenômeno.

Na literatura de modelos analíticos [4, 5, 8, 9, 11, 12] é dominante a descrição por meio de um sistema de gás de micelas, com coeficiente de atividade pequeno ou nulo.

....

As interações por meio de campo medio são tratadas por Goldstein[19]e Leibler[17]. Na última década e meia, o computador tem sido muito utilizado para explorar as características da transição, através do estudo das propriedades de pequenos polímeros anfifílicos, tanto na rede, como no contínuo. A alternativa de modelos mínimos de um sítio foi pouco explorada, no caso de soluções binárias (sem óleo), mas há um trabalho recente de Girardi e Figueiredo [13, 14]. Não há, no entanto, uma descrição teórica definitiva da micelização.

Faremos, a seguir, uma pequena revisão da situação na literatura.

### Teoria analítica: gás diluído de agregados

A teoria de micelização mais presente na literatura [9, 12, 19] consiste em modelar a solução de surfactante em termos de um gás ideal de agregados de diferentes tamanhos  $n \geq 1$ .. Escreve-se uma função de partição

$$Z = \prod_{n} \frac{(q_n V)^{N_n}}{N_n!}$$

onde V é o volume total,  $N_n$  é o tamanho do agregado  $q_n$  é a função de partição de um agregado de tamanho n, incluídos graus de liberdade translacionais e internos. A energia livre fica

$$F(T, V, \{N_n\}) = -kT \sum_{n} N_n \{ \ln \frac{N_n}{q_n} - 1 \}.$$
 (2.1)

A minimização da energia livre em relação à distribuição  $\{N_n\}$ , sujeita à conservação do

número de partículas leva à condição

$$\mu_n = n\mu_1$$

onde  $\mu_n \equiv \frac{\partial F}{\partial N_n}$  para n>1 é um potencial químico virtual, auxiliar, e  $\mu_1=\mu_{anf}$  é o potencial químico do surfactante. Essa relação é também descrita na literatura como de equilíbrio químico entre monômeros livres e monômeros em agregados. Obtém-se então uma distribuição de densidades de aglomerado  $x_n=\frac{N_n}{V}$  dada por

$$x_n = x_1^n \exp\{\frac{n}{k_B T} [f_1 - f_n]\},$$

onde  $nf_n$  é a energia livre de agregado de tamanho n,  $f_1$  é a energia de uma anfifílica livre e  $f_n$  a energia livre de uma anfifílica pertencente a um agregado de tamanho n. Para que a densidade de agregado permaneça finita é necessário que  $x_1 < \exp\{\frac{1}{k_BT}[f_n - f_1]\}$ . Essa é a relação também denominada na literatura de lei da ação das massas. Alternativamente, pode-se escrever a densidade em função do potencial químico,

$$x_n = \exp\{\frac{n}{k_B T}[f_1 - f_n - \mu_n]\},$$

A conservação de massa é dada pela expressão

$$\sum_{n} nx_n = x_{anf}.$$

A CMC é definida como a concentração em que os aglomerados (n > 1) constituem metade da massa de anfifílico [8, 9, 10].

A distribuição de massa agregada, por tamanho de agregado,  $V_n=nx_n$ , tem um máximo dado por

$$n_{max} = -\frac{1}{\ln(x_1) + \frac{f_1 - f_n}{k_B T} + \frac{n}{k_B T} \frac{\partial f_n}{\partial n}}.$$
 (2.2)

O surgimento de um mínimo na curva de distribuição de volumes é outro critério adotado para identificar a CMC [5, 11, 15, 16]. Ainda, a concentração em que aparece um volume macroscópico de massa agregada também pode ser utilizado para encontrar a transição [17, 18].

Para obter a distribuição de tamanhos dos agregados, é necessário escrever uma expressão para a energia livre do agregado. A hipótese mais simples possível é imaginar que  $\Delta f \equiv [f_1 - f_n]$  corresponde à energia livre de transferência da cadeia hidrofóbica do interior da micela para o meio solvente e é independente de n. Nesse caso, a conservação da massa é somável  $(\sum_n nx_n = x_{anf})$  e obtemos

$$x_{anf} = rac{x_1 \exp(\Delta f/k_B T)}{1 - x_1 \exp(\Delta f/k T)}.$$

A teoria é, no entanto, inconsistente, pois a distribuição de volumes de micelas,  $V_n$ , tem um único máximo. que será encoontrado para um valor de n menor que 1( Eq. 2.2). Há inúmeras tentativas na literatura [5, 8, 9, 17, 19, 10, 25] de descrição dos graus de liberdade internos da micela. Do ponto de vista teórico, é mais bem aceita na literatura a descrição de Goldstein, em que são consideradas três contribuições: uma energia de volume, proporcional ao número de contatos favoráveis, no interior da micela; uma energia de superfície, devido a contatos desfavoráveis com o solvente; e um termo de redução

entrópica das cadeias, consideradas Gaussianas, na agregação:

$$n(f_n - f_1) = -nM\epsilon + (nM)^{(d-1)/d}\gamma + kT\sigma n(nM)^{(d-1)/d}/M$$
 (2.3)

onde M é o número de carbonos da cadeia hidrofóbica, e as dependências em n são obtidas considerando-se a geometria esférica. A energia livre da micela, nesse caso, tem um extremo, de forma que pode deslocar o máximo da distribuição de volumes, Eq (2.2). Há, no entanto, uma forte dependência de parâmetros. Um modelo de molas para micelas bidimensionais [10] reproduz o comportamento de escala com n da Eq. (2.3) [46], justificando-o a partir de um modelo microscópico.

Leibler (1983)[17] e Goldstein (1986)[19] vão além do gás ideal, pois consideram interações inter-partículas, através de um tratamento de campo médio. No primeiro trabalho, a solução de micelas constituídas de copolímeros é considerada monodispersa, e à energia livre da micela são adicionados termos de entropia de mistura de anfifílico livre e solvente (já presente na descrição de gás ideal de micelas) e um termo de interação anfifílico livre-solvente. As interações anfifílico livre-solvente e anfifílico na micela-solvente são descritos por um único parâmetro, o que dá coerência ao modelo. A energia livre de micela é considerada nos moldes da Eq. (2.3). A micelização é interpretada como uma transição de fases frustrada, devido ao tamanho finito do agregado. As funções termodinâmicas variam rapidamente, no entorno da micelização, tornando-se descontínuas para agregação infinita. Devido à escolha de anfifílico, no caso, copolímeros, que apresentam graus de liberdade adicionais em relação aos detergentes, e à característica de monodispersão da solução, é difícil comparar os resultados com os de outros trabalhos.

No traballho de Goldstein[19], a dispersão de tamanhos está presente e todas as par-

partículas interagem entre si, independentemente de encontrarem-se nos agregados ou na solução diluída. No entanto, nessa formulação, em que todas as partículas interagem entre si, a distribuição de tamanhos torna-se independente das interações, e o comportamento é o do gás ideal de agregados. Assim, a descrição da micelização não apresenta diferença em relação ao tratamento de gás ideal de agregado.

## Modelos na rede - simulações numéricas

A micelização em modelos de polímeros anfifílicos pequenos na rede pôde ser verificada em estudos de simulação numérica que se iniciaram com os trabalhos de Larson (1985)[38], Care (1987)[20] e Bernardes e colaboradores (1994)[22]. Larson obteve curvas de distribuição de tamanhos que evidenciavam a micelização. Bernardes e colaboradores mostraram que a micelização podia ser evidenciada tanto a partir da formação de um segundo pico na curva de distribuição de tamanhos, quanto do surgimento de um patamar na densidade de anfifílicos livres.

Posteriormente, um grande número de trabalhos explora as diferentes definições de CMC, diferentes índices de polimerização e diferentes dimensões da rede, além de outras propriedades. Vários trabalhos apontam para uma densidade de surfactante livre decrescente acima da CMC [23, 24, 16, 25]. Figueiredo e colaboradores [15, 16] analisam o comportamento do que chamam parâmetro de ordem da transição, a distância entre os dois extremos na curva de distribuição de volumes.

Floriano e colaboradores (1999) [26] usam o ensemble grande-canônico para estimar a pressão osmótica, variável termodinâmica independente. Mostram que o comportamento da pressão em função da densidade é muito semelhante para polímeros hidrofóbicos e

anfifflicos, isto é, apresenta-se levemente crescente, acima da concentração de micelização. Propõem que, no caso de separação de fases, as curvas dependem do tamanho do sistema e tendem a aproximar-se de uma constante, acima da CMC, para redes grandes. Mas, curiosamente, não identificam a separação de fases, no caso do homopolímero, com o surgimento de um pico isolado na curva de distribuição de tamanhos. Wijman e Linse (1997) [27] medem o potencial químico e, ao contrário de Floriano e col [26], propõem, a partir de seus dados, que este torna-se constante acima da transição, o que sugere um comportamento de separação de fases. Rector e colaboradores [28] efetuaram medidas de potencial químico para um modelo no contínuo, mas não relacionaram seus dados com a micelização.

### Testes da teoria de gás ideal

Vários dos trabalhos de simulação numérica incluem comparações com a literatura de modelos analíticos[22, 29, 23, 25, 30, 31]. Muitas destas conclusões são contraditórias, como veremos a seguir.

Bernardes e colaboradores (1994) [22] mostraram que a teoria de gás ideal com energia livre de micela proporcional ao volume da micela não é capaz de apresentar patamar na densidade de anfifílicas livres. Care (1996) [23] testa a necessidade de incluir um coeficiente de atividade diferente de um e conclui, a partir da comparação dos dados da simulação com a teoria, que este é necessário e descreve a interação de volume excluído entre agregados. Essa interação justifica a queda na densidade de surfactante livre, acima da CMC. Gottberg e colaboradores também defendem a necessidade de considerar uma interação de volume excluído. No trabalho de Bernardes e col [22] sugere-se uma correção

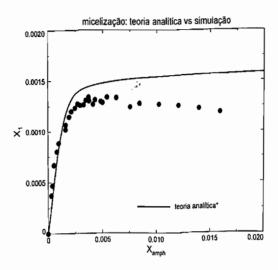


Figura 2.1: Comparação entre a teoria analítica e simulação computacional [30] através da concentração de moléculas livres em função da concentração total de anfifílicas.

no cálculo da densidade de anfifílicas livres, necessário devido à limitação da rede, e que suprime a inclinação negativa na curva de  $x_1$ .

Szleifer e colaboradores [25, 31], e Guadarrama e colaboradores [30] confrontam seus dados favoravelmente com a teoria de gás ideal. Os primeiros descrevem a micela por meio de uma abordagem de campo médio para cadeias em agregados e o segundo grupo adere à descrição de Goldstein [19] (veja Eq. 2.3). Em ambos os casos, são comparadas as curvas de distribuição de volumes obtidas a partir das simulações numéricas e do modelo analítico, mas não há uma comparação dos resultados obtidos para a densidade de surfactante livre. A Fig. 2.1 ilustra a possível dificuldade desta comparação.

Care e Desplat [23], Wijman e Linse [27], Gottberg e colaboradores [24] e Mackie e colaboradores [25] encontram uma energia livre de micela decrescente, sem mínimo, invalidando a proposta de Goldstein e a justificativa para um mínimo na curva de distribuição de tamanhos a partir da energia livre de micela.

Shida e Henriques (2000) [18] mostram que, a cada concentração, a micelização se inicia abaixo de uma certa temperatura que dispara a formação de agregados, que por sua vez colapsam com o decréscimo da temperatura, até formar um único agregado, isto é, uma fase densa macroscópica. Esta transição alargada é acompanhada de um pico largo de calor específico. As duas temperaturas que limitam a região micelar têm paralelo em diagramas experimentais, constituindo uma linha de micelização e uma linha de limite de solubilidade.

Ficam muitos pontos controversos. A teoria de gás ideal de agregados pode explicar a micelização ou há a necessidade de incluir interações repulsivas? A interação repulsiva pode promover uma quase-separação de fases, ou há a necessidade de introduzir interações atrativas?

A separação de fases macroscópica é promovida para minimizar a interface de contatos desfavoráveis entre as duas fases. No caso de soluto anfifilico, não há interface entre as duas regiões, devido à própria característica do soluto, de molécula anfipática. Esta é uma explicação para a frustração da separação de fases macroscópica. No entanto, o mecanismo que promove a heterogeneidade microscópica não seria o mesmo das misturas simples que apresentam heterogeneidade macroscópica?

### Separação de fases, campo médio e variáveis termodinâmicas

A separação de fases consiste no surgimento de duas densidades distintas no mesmo sistema, acima de uma determinada concentração relativa. Nas duas fases em coexistência as variáveis termodinâmicas intensivas (tais como temperatura, pressão e potencial químico) devem ter mesmo valor. Em teorias de campo médio, a coexistência é construída a partir

da região instável de potenciais termodinâmicos que descrevem misturas homogêneas. A construção de Maxwell constitui uma interpretação do resultado matemático, baseada na aceitação do potencial obtido para as regiões homogêneas, e na necessidade, advinda do experimento e da teoria termodinâmica, de manter os campos termodinâmicos constantes na região heterogênea. As duas densidades, extremos da linha da coexistência, são entendidas como as densidades das duas fases macroscópicas. No entanto, a existência de duas fases macroscópicas não é um resultado da teoria, mas uma interpretação. No caso da micelização, é possível uma interpretação análoga?

Neste trabalho vamos optar por obter uma solução exata de campo médio (na rede de Bethe), e comparar os resultados com os da simulação numérica, no intuito de aprofundar a nossa compreensão das semelhanças e diferenças entre a micelização e uma transição de fases. No caso das simulações numéricas, nosso interesse é analisar o comportamento do potencial químico, um campo termodinâmico. Pretendemos comparar o comportamento desta grandeza nos casos de separação de fases comum (mistura simétrica) e de micelização.

# Capítulo 3

# Polímeros anfifílicos: tratamento de Flory-Huggins

Uma abordagem de campo médio consiste em considerar as interações entre as partículas do sistema independentes da distância que as separa. Nessa formulação do problema de um conjunto de  $\{N_j\}$  partículas interagentes, podemos escrever para a função de partição

$$Z(T, \{N_j\}) = \sum_{conf} e^{-\beta E(\{N_j\})}$$

$$= \Omega(\{N_j\}) e^{-\beta E(\{N_j\})}.$$
(3.1)

onde  $E(\{N_j\})$  é a energia do sistema composto pelas  $N_j$  partículas e  $\Omega(\{N_j\})$  é o número de configurações possíveis para se distribuir as  $N_j$  partículas. Como nesta abordargem as partículas interagem umas com as outras independentemente da distância, a energia  $E(\{N_j\})$  não depende da configuração.

A energia livre é então

$$F(T, \{N_i\}) = -k_B T \ln \Omega(\{N_i\}) + E(\{N_i\})$$
(3.2)

Essa expressão é exata, no modelo de interação de alcance independente da distância, se pudermos calcular exatamente a degenerescência. Este é o caso das misturas simétricas. No caso de polímeros, uma expressão aproximada para a entropia, que leva em conta o volume excluído em termos da densidade, foi proposta por Flory e Huggins[3].

Reproduzimos, na próxima seção, a abordagem de Flory-Huggins, proposta para homopolímeros, para fixar a notação. Na seção seguinte, estendemos o cálculo para o caso de polímeros anfifílicos, ou heteropolímeros.

## 3.1 Homopolímeros

Consideraremos, neste tratamento, uma rede de coordenação q e volume V, totalmente preenchida por  $N_s$  monômeros do tipo solvente  $(\beta)$  e  $N_p$  moléculas de um polímero formado por M monômeros (tipo  $\alpha$ ). Um exemplo de rede preenchida desta forma pode ser visto na Figura (3.1).

#### Energia

As interações consideradas são devidas à formação de três tipos de pares (independentemente da distância):

• solvente-solvente  $(\epsilon_s)$ :

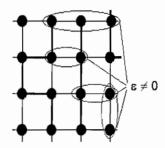


Figura 3.1: Exemplo de polímeros (cinza) e monômeros de solvente (preto) inscritos numa rede de coordenação q=4.

$$\frac{N_s \left(N_s - 1\right)}{2} \quad \text{pares;} \tag{3.3}$$

• polímero-polímero  $(\epsilon_p)$ :

$$\frac{N_p M \left(N_p M - 1\right)}{2} \quad \text{pares;} \tag{3.4}$$

• solvente-polímero  $(\epsilon_{sp})$ :

$$N_p M N_s$$
 pares. (3.5)

Desta forma, a energia para  $N_s, N_p \gg 1$  pode ser escrita como sendo:

$$E(N_s, N_p, M) = -\left[\frac{N_s^2}{2}\epsilon_s + \frac{N_p^2 M^2}{2}\epsilon_p + N_p N_s M \epsilon_{sp}\right]$$
(3.6)

onde a energia de interação entre os pares é reescalada como  $\epsilon_{\alpha}=\frac{q\epsilon_{\alpha}}{V}$ , sendo q o número de coordenação da rede.

Em particular, se

$$\epsilon = \epsilon_s = \epsilon_p = -\epsilon_{sp},\tag{3.7}$$

poderemos reescrever a equação (3.6) como sendo:

$$E\left(N_{s}, N_{p}, M\right) = -\frac{q\epsilon}{2V} \left[N_{s} - M N_{p}\right]^{2}.$$
(3.8)

#### Entropia

Para escrever a entropia, fazemos uma aproximação na qual, já tendo colocado i polímeros na rede, cada monômero do próximo polímero terá a seguinte probabilidade de ocupação:

$$\left(1 - \frac{iM}{V}\right). 

(3.9)$$

Sendo assim, o número de maneiras de se colocar o (i+1)-ésimo polímero será dado por:

$$\omega_{i+1} = (V - iM) \, q(1 - \frac{iM}{V}) \left[ (q - 1) \, (1 - \frac{iM}{V}) \right]^{M-2}, \tag{3.10}$$

onde V é o número de sítios da rede. Consequentemente, o número de maneiras de se colocar os  $N_p$  polímeros será:

$$\Omega = \frac{\omega_1 \omega_2 ... \omega_{N_p}}{N_p!} = \prod_{i=0}^{N_p - 1} \frac{\omega_{i+1}}{N_p!}.$$
(3.11)

ou, ainda,

$$\Omega(N_s, N_p) = \frac{\left[Vq(q-1)^{M-2}\right]^{N_p}}{N_p!} \prod_{i=0}^{N_p-1} \left(1 - \frac{iM}{V}\right)^M$$
(3.12)

Assim, a equação para a entropia pode ser escrita como:

$$S(N_{s}, N_{p}) = k_{B} \ln \Omega (N_{s}, N_{p}) =$$

$$= k_{B} \left\{ N_{p} \ln \left[ Vq (q - 1)^{M-2} \right] - N_{p} \ln N_{p} + N_{p} \right\} +$$

$$+ k_{B} M \sum_{i=0}^{N_{p}-1} \ln \left( 1 - \frac{iM}{V} \right)$$
(3.13)

Se calculamos a somatória da expressão acima no limite integral, obtemos:

$$\begin{split} \sum_{i=0}^{N_p-1} \ln\left(1 - \frac{iM}{V}\right) &= \int_0^{N_p-1} di \ln\left(1 - \frac{iM}{V}\right) = \\ &= -\frac{V}{M} \left\{ \left(1 - \frac{MN_p}{V}\right) \ln\left(1 - \frac{MN_p}{V}\right) + \frac{MN_p}{V} \right\} \end{split} \tag{3.14}$$

De forma que

$$S(N_{s}, N_{p}) = k_{B}V \left\{ \left[ -\frac{N_{p}}{V} \ln \frac{N_{p}}{V} - \left(1 - \frac{MN_{p}}{V}\right) \ln \left(1 - \frac{MN_{p}}{V}\right) \right] + \frac{N_{p}}{V} \left[ (1 - M) + \ln \left[ q (q - 1)^{M-2} \right] \right] \right\}$$
(3.15)

Cabe observar que esta expressão é exata no limite de coordenação infinita até a primera ordem de uma expansão em  $q^{-1}$  de uma representação de teoria de campos da

grande função de partição deste sistema [34].

#### Potencial Químico

A energia livre (3.2) é dada por

$$F(N_s, N_p, T) = E(N_s, N_p) - TS(N_s, N_p)$$
 (3.16)

Podemos reduzir o número de variáveis da rede densa (não há buracos) analisando a energia livre por sítio,  $f(T, \varphi_P) \equiv F/V$ , onde

$$\varphi_p \equiv \frac{MN_p}{V},\tag{3.17}$$

é a densidade de monômeros (que compõem o polímero) por sítio. Podemos definir a variável intensiva conjugada  $\Delta\mu$  a partir da relação diferencial

$$df(\varphi_{p},T) = -(S/V)dT + \mu_{p}dN_{p}/V + \mu_{s}dN_{s}/V =$$

$$= -\frac{S(N_{s} = V - MN_{p}, N_{p})}{V}dT + (\mu_{p} - M\mu_{s})d\left(\frac{N_{p}}{V}\right).$$
(3.18)

Obtemos

$$\Delta\mu \equiv \left(\frac{\mu_p}{M} - \mu_s\right) = \left.\frac{df}{d\varphi_p}\right|_T \tag{3.19}$$

A partir de (3.16), (3.6), (3.15) e (3.19) podemos escrever:

$$\Delta \mu = \Delta - \omega \varphi_p + k_B T \left\{ \frac{1}{M} \ln \frac{\varphi_p}{M} - \ln \left( 1 - \varphi_p \right) - \frac{1}{M} \ln \left[ q \left( q - 1 \right)^{M-2} \right] \right\}$$
(3.20)

onde,

$$\Delta = q(\epsilon_s - \epsilon_{sp}) = 2q\epsilon, \tag{3.21}$$

$$\omega = q(\epsilon_s + \epsilon_p - 2\epsilon_{sp}) = 4q\epsilon, \tag{3.22}$$

onde a segunda igualdade é verdadeira para o caso particular (3.7).

#### Temperatura e densidade criticas

Para encontrarmos a temperatura e a densidade críticas, vamos estudar a convexidade da energia livre por sítio. As mudanças de concavidade da energia livre por sítio serão encontradas através de

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_p^2} = -\omega + \frac{k_B T}{M \varphi_p} + \frac{k_B T}{1 - \varphi_p} = 0. \tag{3.23}$$

Ou ainda,

$$\varphi_p = \frac{1}{2} [1 - \Theta(M - 1)] \pm \sqrt{\frac{1}{4} [1 - \Theta(M - 1)]^2 - \Theta},$$
 (3.24)

onde

$$\Theta \equiv \frac{k_B T}{\omega M}.\tag{3.25}$$

A temperatura crítica será dada por

$$\Theta_c|_{Homo} = \frac{1}{\left(\sqrt{M} + 1\right)^2}$$
(3.26)

<sup>1</sup>e a densidade crítica por

$$\left. \varphi_p^c \right|_{Homo} = \frac{1}{\left( \sqrt{M} + 1 \right)} \tag{3.27}$$

Abaixo da temperatura crítica o sistema exibe duas fases com densidades diferentes que apresentam o mesmo potencial químico. A construção de Maxwell para as isotermas do potencial químico permite encontrar as densidades de coexistência em cada temperatura.

## 3.2 Heteropolímeros

A notação utilizada será a mesma do caso dos homopolímeros, sendo que os heteropolímeros serão copolímeros dibloco, compostos por uma parte solvofóbica (monômeros tipo  $\alpha$ ) e outra solvofílica (monômeros tipo  $\beta$  iguais aos monômeros que representam o solvente), de forma que

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>A raiz positiva da equação (3.24) é excluída, pois nos fornece densidades negativas.

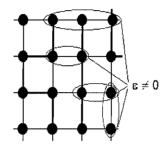


Figura 3.2: Exemplo de rede com heteropolímeros. Os monômeros do tipo solvente estão representados em preto e os do tipo solvofóbico em cinza.

$$M = M_{\alpha} + M_{\beta} \tag{3.28}$$

### Energia

As interações consideradas são devidas à formação de três tipos de pares de monômeros:

• tipo  $\beta$  - tipo  $\beta$  ( $\epsilon_s$ ); que envolvem solvente-solvente, solvente-polímero e polímeropolímero:

$$\frac{N_s (N_s - 1)}{2} + N_s N_p M_{\beta} + \frac{M_{\beta} N_p (N_p - 1) M_{\beta}}{2}; \tag{3.29}$$

• tipo  $\alpha$  - tipo  $\alpha$  ( $\epsilon_p$ ); envolvem pares polímero-polímero:

$$\frac{N_p M_\alpha \left(N_p - 1\right) M_\alpha}{2};\tag{3.30}$$

 $\bullet\,$ tipo  $\alpha$  - tipo  $\beta$   $(\epsilon_{sp});$  associados a solvente-polímero e polímero-polímero:

$$M_{\alpha}N_{p}N_{s} + M_{\beta}N_{p}\left(N_{p} - 1\right)M_{\alpha}. \tag{3.31}$$

Desta forma, a energia por sítio, para  $N_s, N_p \gg 1$ , pode ser escrita como sendo:

$$e \equiv \frac{E}{V} = -(1 - \lambda \varphi_p)^2 \frac{\epsilon_s}{2} - \lambda^2 \varphi_p^2 \frac{\epsilon_p}{2} - \lambda \varphi_p (1 - \lambda \varphi_p) \epsilon_{sp} =$$

$$= -\frac{q\epsilon_s}{2} + \lambda \varphi_p \Delta - \frac{\lambda^2 \varphi_p^2 \omega}{2}, \qquad (3.32)$$

onde

$$\lambda = \frac{M_{\alpha}}{M},\tag{3.33}$$

$$\Delta = (\epsilon_s - \epsilon_{sp}) q, \tag{3.34}$$

$$\omega = (\epsilon_s + \epsilon_p - 2\epsilon_{sp}) q. \tag{3.35}$$

Para  $\lambda = 1$  recuperamos a expressão (3.6).

#### Entropia

Neste caso, o número de maneiras de se colocar os  $N_p$  polímeros na rede será:

$$\Omega_{hetero} = 2^{N_p} \Omega_{homo} = 
= \frac{2^{N_p}}{N_p!} \prod_{i=0}^{N_p-1} \omega_{i+1},$$
(3.36)

com  $\omega_{i+1}$  definido na equação (3.10), onde o fator 2 refere-se às duas orientações possíveis do polímero.

A entropia por sítio é dada por

$$s \equiv \frac{S}{V} = \frac{k_B}{M} \left\{ -\varphi_p \ln \frac{\varphi_p}{V} - M \left( 1 - \varphi_p \right) \ln \left( 1 - \varphi_p \right) + \varphi_p C \right\}, \tag{3.37}$$

onde

$$C = \left\{ 1 - M + \ln \left[ 2q \left( q - 1 \right)^{M-2} \right] \right\}. \tag{3.38}$$

#### Potencial Químico

Temos para a energia livre por sítio

$$f = e - sT, (3.39)$$

e a diferença de potencial químico

$$\Delta\mu = \left(\frac{\mu_p}{M} - \mu_s\right) = \left.\frac{df}{d\varphi_p}\right|_T. \tag{3.40}$$

Então,

$$\Delta \mu = \lambda \Delta - \omega \left\{ \lambda^{2} \varphi_{p} + \Theta \left[ -\ln \frac{\varphi_{p}}{M} + M \ln \left( 1 - \varphi_{p} \right) + \ln \left[ 2q \left( q - 1 \right)^{M-2} \right] \right] \right\}$$
(3.41)

onde  $\Theta$  está definido na equação (3.25).

Se utilizamos as relações do caso particular (3.7),

$$\frac{\Delta\mu}{\epsilon} = 2\lambda q - 4\lambda^2 q\varphi_p - 4q\Theta\left\{-\ln\frac{\varphi_p}{M} + M\ln\left(1 - \varphi_p\right) + \ln\left[2q\left(q - 1\right)^{M-2}\right]\right\}$$
(3.42)

#### Temperatura e Densidades Críticas

Estudando novamente a convexidade da energia livre por sítio a partir da equação (3.40):

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_p^2} = 0, (3.43)$$

encontramos que

$$\varphi_p = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{(M-1)\Theta}{\lambda^2} \right] \pm \left\{ \frac{1}{4} \left[ 1 - \frac{(M-1)\Theta}{\lambda^2} \right]^2 - \frac{\Theta}{\lambda^2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$
(3.44)

e, a partir desta equação, escrevemos os valores críticos para a temperatura e para a densidade<sup>2</sup>:

$$\Theta_c|_{Hetero} = \lambda^2 \frac{1}{(\sqrt{M} + 1)^2},\tag{3.45}$$

$$\left. \varphi_p^c \right|_{Hetero} = \frac{1}{\sqrt{M} + 1}.\tag{3.46}$$

Este resultado indica que a solução de anfifilicas apresenta duas densidades, abaixo de uma certa temperatura. Na interpretação usual, as duas densidades correspondem a duas

 $<sup>^2</sup>$ Como a raiz positiva nos fornece densidades negativas, utilizamos a raiz negativa da solução de  $\varphi^c_p$ .

fases espacialmente separadas. Neste último caso, efetua-se uma construção de Maxwell para o potencial químico, que é o mesmo para as duas fases. No caso de micelas, o potencial químico de anfifílicas é o mesmo para anfifílicas em micela e na forma monomérica. Embora não exista uma concentração de micelização, mas sim uma pequena faixa de concentrações, vamos estender a interpretação usual do caso de separação de fases para o caso de micelas, e podemos construir um diagrama de fases temperatura concentração, como o da figura 3.3.

## 3.3 Comparações

O tratamento de Flory-Huggins para polímeros em solução, nos dois casos, de homopolímeros ou de polímeros anfifílicos, produz laços no potencial químico, que podem ser interpretados como separação de fases. A densidade crítica será a mesma nos dois casos:

$$\left. \varphi_p^c \right|_{Hetero} = \left. \varphi_p^c \right|_{Homo} = \frac{1}{\sqrt{M} + 1}.$$
 (3.47)

Entretanto, a temperatura crítica é menor no caso dos anfifílicos, por um fator que depende da razão entre o número de monômeros da parte solvofóbica  $(n_{\alpha})$  da cadeia e o número de monômeros (M) que constituem a mesma:

$$\frac{T_C^{Anf}}{T_C^{Homo}} = \lambda^2 = \left[\frac{M_\alpha}{M}\right]^2. \tag{3.48}$$

Na figura 3.3, a seguir, apresentamos o diagrama de fases de polímeros com M=4 e

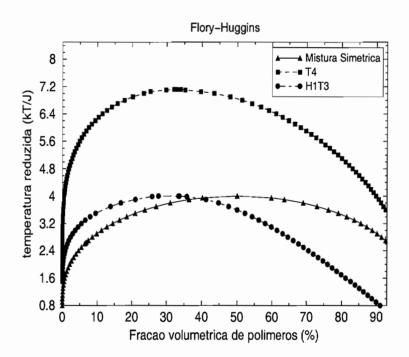


Figura 3.3: Diagrama de fases obtidos através do tratamento de Flory-Huggins, via construção de Maxwell. Nesta figura, temos  $\epsilon=4J$ .

da mistura simétrica. No caso dos polímeros, desaparece a simetria da mistura simétrica. T4 e H1T3 indicam homopolímeros e heteropolímeros, o primeiro com 4 monômeros solvofóbicos (T4; T de tail, cauda) e o segundo com 1 monômero solvofílico (H1; H de head, cabeça) e 3 monômeros solvofóbicos (T3).

# Capítulo 4

# Polímeros Anfifílicos na Rede de Bethe

Construímos uma árvore de Cayley da seguinte forma: a partir de um sítio central (Fig. 4.1), ligamos q sítios que formarão a primeira camada, ou geração, da árvore. Da mesma forma, ligamos q-1 novos sítios a cada um dos sítios da primeira camada, formando, desta forma, a segunda camada. Procedemos desta maneira até formarmos o número de camadas desejadas. Uma outra forma de construirmos uma árvore de Cayley é a seguinte: a partir de um sítio central (Fig. 4.2), conectamos q sub-árvores de geração k(k=1,2,...,K), sendo que cada sub-árvore é construída conectando-se iterativamente q-1 sub-árvores de geração k-1.

O sítio 1 da figura anterior é um *sítio raiz* da camada 1, enquanto que os sítios 11 e 12 são *sítios raizes* da camada 2 e assim por diante.

No limite termodinâmico o número de sítios na superfície não é desprezível se comparado ao número de sítios no interior da rede. Neste caso, o efeito de superfície pode ser eliminado quando consideramos propriedades locais de sítios, ou grupo de sítios, no interior da rede (região central) ou bem longe da superfície.

Figura 4.1: Árvore de Cayley com coordenação  $q=3.\,$ 

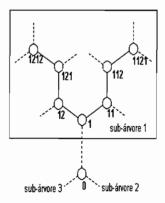


Figura 4.2: Esquema de uma sub-árvore de Cayley, de coordenação q=2, conectada ao sítio central 0.

A chamada rede de Bethe é aquela na qual consideramos a região central da árvore de Cayley. Cálculos para homopolímeros foram feitos nesta rede [32, 33].

## 4.1 Casos Particulares

Nesta seção, estudaremos a mistura simétrica para introduzir conceitos a serem utilizados na rede de Bethe, e o caso de dímeros e trímeros para fixarmos a notação a ser utilizada. A partir destas discussões, apresentamos os cálculos referentes ao caso geral de copolímeros na rede de Bethe.

#### 4.1.1 Mistura Simples

Na literatura encontramos alguns trabalhos na rede de Bethe para o modelo de Ising ou gás de rede (sem interação) [35, 36, 37].

Neste caso, os sítios de uma árvore de Cayley, com número de coordenação q e N camadas, estarão ocupados por moléculas do tipo  $\alpha$  ou do tipo  $\beta$ , sendo que a interação é feita de forma que moléculas do mesmo tipo se atraem e moléculas de tipos diferentes se repelem.

#### Função de Partição Total

Definindo a variável  $\eta$ , tal que  $\eta_s = 1$  e  $\eta_s = 0$  designam, respectivamente, a molécula do tipo  $\alpha$  e do tipo  $\beta$  na camada s, teremos que a função de partição total, para o sítio central de uma árvore com N camadas, será dada por:

$$\Xi(T, z_{\alpha}, z_{\beta}) = z_{\alpha}\Xi'(\eta_N = 1) + z_{\beta}\Xi'(\eta_N = 0), \qquad (4.1)$$



Figura 4.3: Configurações do sítio central.

onde  $z_{\alpha}=e^{\mu_{\alpha}/k_{B}T}$  e  $z_{\beta}$  representam as atividades das moléculas  $\alpha$  e  $\beta$ , e  $\Xi'$  ( $\eta_{N}=1$ ) e  $\Xi'$  ( $\eta_{N}=0$ ) são funções de partição parciais, as quais representam as contribuições da camada N (contando-se as camadas a partir da superfície) para o sítio central, no caso em que este está ocupado por uma molécula do tipo  $\alpha$  ou  $\beta$ , respectivamente (Fig. 4.3).

Estudaremos, a seguir, tais funções de partição parciais.

#### Funções de Partição Parciais

Para a função de partição  $\Xi'$  ( $\eta_N=1$ ), o sítio central está ocupado por uma molécula do tipo  $\alpha$  (Fig 4.4). Nesse caso, teremos que:

$$\Xi'(\eta_N = 1) = \sum_{j=0}^{q} \left[ z_{\alpha} \omega_{\alpha \alpha} \Xi'(\eta_{N-1} = 1) \right]^j \left[ z_{\beta} \omega_{\alpha \beta} \Xi'(\eta_{N-1} = 0) \right]^{q-j} \Omega_j(q), \qquad (4.2)$$

onde  $\Omega_{j}\left(x\right)$  é a combinação de j partículas  $\alpha$  e  $\left(x-j\right)$  partículas  $\beta$  em x sítios, dado por:

$$\Omega_j(x) = \frac{x!}{j!(x-j)!},\tag{4.3}$$

 $\omega_{ik}$   $(i, k = \alpha, \beta) = e^{-\epsilon_{ik}/k_BT}$  é o fator de Boltzmann associado às energias de interação entre partículas i e k, e  $\Xi'$   $(\eta_{N-1} = 0, 1)$  é a função de partição parcial referente à contribuição da camada N-1.

De forma análoga, a função de partição  $\Xi'\left(\eta_N=0\right)$  é aquela em que o sítio central

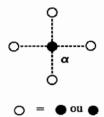


Figura 4.4: Sítio central ocupado por um monômero do tipo  $\alpha$ .

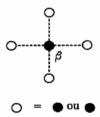


Figura 4.5: Sítio central ocupado por um monômero do tipo  $\beta$ .

tem uma partícula do tipo  $\beta$  (Fig. 4.5) e é expressa como sendo

$$\Xi'(\eta_{N}=0) = \sum_{j=0}^{q} \left[ z_{\alpha} \omega_{\alpha\beta} \Xi'(\eta_{N-1}=1) \right]^{j} \left[ z_{\beta} \omega_{\beta\beta} \Xi'(\eta_{N-1}=0) \right]^{q-j} \Omega_{j}(q). \tag{4.4}$$

Definimos agora

$$\Xi'(\eta_k = 1) = g_\alpha(k), \qquad (4.5)$$

$$\Xi'(\eta_k = 0) = g_\beta(k). \tag{4.6}$$

Desta forma:

$$\Xi(T, z_{\alpha}, z_{\beta}) = z_{\alpha} \sum_{j=0}^{q} \frac{q!}{j! (q-j)!} [z_{\alpha} \omega_{\alpha \alpha} g_{\alpha} (N-1)]^{j} [z_{\beta} \omega_{\alpha \beta} g_{\beta} (N-1)]^{q-j} +$$

$$+ z_{\beta} \sum_{j=0}^{q} \frac{q!}{j! (q-j)!} [z_{\alpha} \omega_{\alpha \beta} g_{\alpha} (N-1)]^{j} [z_{\beta} \omega_{\beta \beta} g_{\beta} (N-1)]^{q-j}, \quad (4.7)$$

ou ainda,

$$\Xi(T, z_{\alpha}, z_{\beta}) = z_{\alpha} \left[ z_{\alpha} \omega_{\alpha \alpha} g_{\alpha} (N - 1) + z_{\beta} \omega_{\alpha \beta} g_{\beta} (N - 1) \right]^{q} +$$

$$+ z_{\beta} \left[ z_{\alpha} \omega_{\alpha \beta} g_{\alpha} (N - 1) + z_{\beta} \omega_{\beta \beta} g_{\beta} (N - 1) \right]^{q}. \tag{4.8}$$

Por uma questão de simplicidade, faremos:

$$\omega_{\alpha\alpha} = \omega_{\beta\beta} = \omega$$
 e  $\omega_{\alpha\beta} = \omega_{\beta\alpha} = \omega^{-1}$ , (4.9)

ou seja, as energias de interação serão:

$$\epsilon = \epsilon_{\alpha\alpha} = \epsilon_{\beta\beta} = -\epsilon_{\alpha\beta}. \tag{4.10}$$

Consequentemente,

$$\Xi(T, z_{\alpha}, z_{\beta}) = z_{\alpha} \left[ z_{\alpha} \omega g_{\alpha} (N-1) + z_{\beta} \omega^{-1} g_{\beta} (N-1) \right]^{q} +$$

$$+ z_{\beta} \left[ z_{\alpha} \omega^{-1} g_{\alpha} (N-1) + z_{\beta} \omega g_{\beta} (N-1) \right]^{q}. \tag{4.11}$$

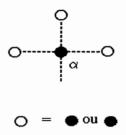


Figura 4.6: Configurações para  $g_{\alpha}(l)$ .

Para as demais camadas teremos as relações de recorrência, no caso em que o sítio raiz<sup>1</sup> (Fig. 4.6) está ocupado por uma molécula do tipo  $\alpha$ :

$$g_{\alpha}(l) = \sum_{j=0}^{r} \left[ z_{\alpha} \omega_{\alpha \alpha} g_{\alpha} \left( l - 1 \right) \right]^{j} \left[ z_{\beta} \omega_{\alpha \beta} g_{\beta} \left( l - 1 \right) \right]^{r-j} \Omega_{j}(r), \qquad (4.12)$$

sendo que  $\Omega_j$  (r) é dado pela equação (4.3), l=1,2,...,N-1 indica a camada l contando-se a partir da superfície  $e^2$ 

$$r = q - 1. \tag{4.13}$$

Analogamente, para o caso em que o sítio raiz está ocupado por uma partícula  $\beta$  (Fig. 4.7),

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Ver Figura 4.2.

 $<sup>^2</sup>$ Esta definição de r será utilizada durante todos os cálculos desta e das demais seções do trabalho.

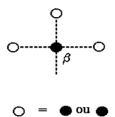


Figura 4.7: Configurações possíveis para  $g_{\beta}(l)$ .

$$g_{\beta}(l) = \sum_{j=0}^{r} \left[ z_{\alpha} \omega_{\alpha\beta} g_{\alpha} (l-1) \right]^{j} \left[ z_{\beta} \omega_{\beta\beta} g_{\beta} (l-1) \right]^{r-j} \Omega_{j}(r).$$
 (4.14)

Definindo ainda,

$$R_{l} = \frac{g_{\beta}(l)}{g_{\alpha}(l)} = \left[\frac{\omega_{\alpha\alpha} + \gamma\omega_{\alpha\beta}R_{l-1}}{\omega_{\alpha\beta} + \gamma\omega_{\beta\beta}R_{l-1}}\right]^{r},$$
(4.15)

onde

$$z_D = \frac{z_\beta}{z_\alpha}. (4.16)$$

No caso em que temos as condições (4.9),

$$g_{\alpha}(l) = \left[ z_{\alpha} \omega g_{\alpha}(l-1) + z_{\beta} \omega^{-1} g_{\beta}(l-1) \right]^{r}, \qquad (4.17)$$

$$g_{\beta}(l) = \left[z_{\alpha}\omega^{-1}g_{\beta}(l-1) + z_{\beta}\omega g_{\beta}(l-1)\right]^{r}, \qquad (4.18)$$

e

$$R_{l} = \left[ \frac{\omega + z_{D}\omega^{-1}R_{l-1}}{\omega^{-1} + z_{D}\omega R_{l-1}} \right]^{r}.$$
 (4.19)

No ponto fixo teremos,

$$R^* = \left[ \frac{1 + z_D \omega^{-2} R^*}{\omega^{-2} + z_D R^*} \right]^r. \tag{4.20}$$

#### Densidade no Sítio Central

A densidade de partículas  $\alpha$  no sítio central será dada por:

$$\rho_{\alpha} (T, z_{\alpha}, z_{\beta}) = \frac{z_{\alpha} \left[ z_{\alpha} \omega g_{\alpha} (N-1) + z_{\beta} \omega^{-1} g_{\beta} (N-1) \right]^{q}}{\Xi (T, z_{\alpha}, z_{\beta})} = \frac{\left[ 1 + z_{D} \omega^{-2} R_{N-1} \right]^{q}}{\left[ 1 + z_{D} \omega^{-2} R_{N-1} \right]^{q} + z_{D} \left[ \omega^{-2} + z_{D} R_{N-1} \right]^{q}} = \rho_{\alpha} (T, z_{D}) . \quad (4.21)$$

Analogamente,

$$\rho_{\beta}(T, z_{\alpha}, z_{\beta}) = \frac{z_{\beta} \left[ z_{\alpha} \omega^{-1} g_{\alpha} \left( N - 1 \right) + z_{\beta} \omega g_{\beta} \left( N - 1 \right) \right]^{q}}{\Xi \left( T, z_{\alpha}, z_{\beta} \right)} = \frac{z_{D} \left[ \omega^{-2} + z_{D} R_{N-1} \right]^{q}}{\left[ 1 + z_{D} \omega^{-2} R_{N-1} \right]^{q} + z_{D} \left[ \omega^{-2} + z_{D} R_{N-1} \right]^{q}} = \rho_{\beta} \left( T, z_{D} \right). \quad (4.22)$$

No ponto fixo:

$$\rho_{\alpha}^{*}(T, z_{D}) = \frac{\left[1 + z_{D}\omega^{-2}R^{*}\right]^{q}}{\left[1 + z_{D}\omega^{-2}R^{*}\right]^{q} + z_{D}\left[\omega^{-2} + z_{D}R^{*}\right]^{q}}, \qquad (4.23)$$

$$\rho_{\beta}^{*}(T, z_{D}) = \frac{z_{D}\left[\omega^{-2} + z_{D}R^{*}\right]^{q}}{\left[1 + z_{D}\omega^{-2}R^{*}\right]^{q} + z_{D}\left[\omega^{-2} + z_{D}R^{*}\right]^{q}}. \qquad (4.24)$$

$$\rho_{\beta}^{*}(T, z_{D}) = \frac{z_{D} \left[\omega^{-2} + z_{D} R^{*}\right]^{q}}{\left[1 + z_{D} \omega^{-2} R^{*}\right]^{q} + z_{D} \left[\omega^{-2} + z_{D} R^{*}\right]^{q}}.$$
(4.24)

Resta-nos, agora, encontrar as soluções para  $R^*$ .

#### **Alguns Limites**

A seguir, estudaremos alguns limites para a equação (4.20).

Para  $T \to \infty$ , teremos que  $\omega \to 1$  e assim, Altas Temperaturas

$$R^* = 1 \tag{4.25}$$

e desta forma,

$$\rho_{\alpha}^{*}\left(\infty, z_{D}\right) = \frac{1}{1 + z_{D}} = \frac{z_{\alpha}}{z_{\alpha} + z_{\beta}}.$$

$$(4.26)$$

Podemos ver que no caso em que  $z_{\alpha}=z_{\beta},$  teremos  $\rho_{\alpha}^{*}\left(\infty,1\right)=\frac{1}{2},$  que é o resultado esperado, pois neste caso, a probabilidade de se encontrar um ou outro tipo de partícula é a mesma.

**Baixas Temperaturas** Para  $T \to 0$ , temos que  $\omega \to \infty$  e assim,

$$R^* = \left[\frac{1}{z_D R^*}\right]^r,$$

ou

$$R^* = z_D^{-\frac{r}{1+r}}. (4.27)$$

Substituindo a relação acima na equação (4.23), obtemos

$$\rho_{\alpha}^{*}(0, z_{D}) = \frac{1}{1 + z_{D}^{2}}.$$
(4.28)

Vemos, então, que:

• se  $\mu_{\beta} > \mu_{\alpha}$ ,

$$z_D(T \to 0) = \lim_{\beta \to \infty} e^{\beta |\mu_\beta - \mu_\alpha|} \to \infty,$$

$$\rho_{\alpha}^{*}\left(0, z_{D} \to \infty\right) \to 0; \tag{4.29}$$

• e  $\mu_{\alpha} > \mu_{\beta}$ ,

$$\gamma(T \to 0) = \lim_{\beta \to \infty} e^{-\beta |\mu_{\beta} - \mu_{\alpha}|} \to 0,$$

$$\rho_{\alpha}^{*}(0, z_{D} \to 0) \to 1.$$
 (4.30)

Limite de Coordenação Infinita O resultado de campo médio (Curie-Weiss, por exemplo) pode ser obtido tomando-se o limite de coordenação infinita, com a energia

de interação indo para zero, mas mantendo o produto  $K=q\epsilon$  finito. Vamos analisar o parâmetro de ordem do sistema, m, que nesse caso é a diferença entre as densidades dos dois tipos de partícula:

$$m = \rho_{\beta} - \rho_{\alpha}$$
.

Obtemos, a partir das equações 4.23, 4.24 e 4.20,

$$R = z_D \frac{1-m}{1+m},$$

que, na equação 4.20 e nos limites acima descritos, leva a

$$m = tanh\{2\beta K \frac{1 - z_D^2 + m(z_D^2 + 1)}{1 + z_D^2 + m(1 - z_D^2)}\}.$$

A última equação se reduz, para  $z_{\alpha} = z_{\beta}$  e  $z_D = 1$ , a  $m = tanh(2\beta Km)$ , a expressão conhecida de campo médio, para sistemas ferromagnéticos.

#### 4.1.2 Dímeros

Utilizaremos a variável  $\eta=0,\pm 1,\pm 2$ , para representar tanto a posição do monômero com relação ao sítio raiz quanto o seu tipo. Sendo assim, definimos que o sinal + representa um monômero distante do sítio raiz e — um monômero próximo ao sítio raiz (primeiro vizinho). Temos também que  $\eta=0$  representará um monômero do tipo solvente  $(\beta)$ ,  $\eta=\pm 1$  será um monômero solvofóbico (tipo  $\alpha$ ) e  $\eta=\pm 2$  representará um monômero solvofílico da cadeia (tipo  $\beta$ ).

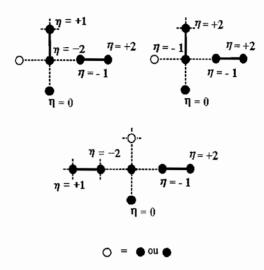


Figura 4.8: Configurações possíveis para o sítio central.

#### Função de Partição Total para o Sítio Ccentral

As configurações possíveis para o sítio central são mostradas na figura 4.8:

$$\Xi(T, z_A, z_s) = \Xi_C(\eta = 0) + \Xi_C(\eta = -1) + \Xi_C(\eta = -2), \qquad (4.31)$$

onde  $z_A$  e  $z_s$  são as atividades referentes aos monômeros da cadeia e do solvente respectivamente e  $\Xi_l$  ( $\eta=0,\pm 1,\pm 2$ ) representa as funções de partição parciais para o sítio da camada l.

#### Funções de Partição Parciais para o Sítio Central

Para o caso em que o sítio central está ocupado por um solvente (monômero do tipo  $\beta$ ), teremos que a função de partição parcial será dada por:

$$\Xi_C(\eta = 0) = z_s \left[\omega_{\beta\beta}\Xi_N(\eta = 0) + \omega_{\beta\beta}\Xi(\eta = -2) + \omega_{\alpha\beta}\Xi(\eta = -1)\right]^q =$$

$$= z_s B_N^q \tag{4.32}$$

com

$$B_N = \omega_{\beta\beta} \Xi_N (\eta = 0) + \omega_{\beta\beta} \Xi_N (\eta = -2) + \omega_{\alpha\beta} \Xi (\eta = -1). \tag{4.33}$$

onde  $\omega_{ij}$  representa a energia de interação entre um monômero do tipo i e um monômero do tipo j e N o número de camadas da árvore de Cayley.

Se o sítio central estiver ocupado por um monômero do tipo solvente pertencente a um dímero, teremos então que:

$$\Xi_C (\eta = -2) = q z_A \Xi_N (\eta = 1) [B_N]^{q-1}.$$
 (4.34)

De forma análoga, se tivermos um monômero do tipo  $\alpha$  (solvofóbico) no sítio central, obtemos que:

$$\Xi_C (\eta = -1) = q z_A \Xi_N (\eta = 2) \left[ \omega_{\alpha\beta} \Xi_N (\eta = 0) + \omega_{\alpha\beta} \Xi_N (\eta = -2) + \omega_{\alpha\alpha} \Xi_N (\eta = -1) \right]^{q-1} =$$

CAPÍTULO 4. POLÍMEROS ANFIFÍLICOS NA REDE DE BETHE

44

$$= q z_A \Xi_N (\eta = 2) [A_N]^{q-1}, \qquad (4.35)$$

onde

$$A_N = \omega_{\alpha\beta} \Xi_N (\eta = 0) + \omega_{\alpha\beta} \Xi_N (\eta = -2) + \omega_{\alpha\alpha} \Xi_N (\eta = -1).$$
 (4.36)

#### Funções de Partição Parciais para a Camada l

A figura 4.9 indica as possibilidades de ocupação do sítio raiz de uma camada l qualquer<sup>3</sup>:

Da mesma forma que no caso do sítio central, escrevemos as funções de partição parciais para o sítio raiz da camada em questão. Assim sendo, teremos:

$$\Xi_l(0) = z_s B_{l-1}^r, (4.37)$$

$$\Xi_l(-2) = rz_A\Xi_{l-1}(1)B_{l-1}^{r-1},$$
 (4.38)

$$\Xi_l(-1) = rz_A\Xi_{l-1}(2)A_{l-1}^{r-1},$$
 (4.39)

$$\Xi_l(2) = z_A B_{l-1}^r, (4.40)$$

$$\Xi_l(1) = z_A A_{l-1}^r, (4.41)$$

onde

$$r = q - 1, (4.42)$$

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Neste caso, consideramos que estamos longe da camada mais externa da árvore.

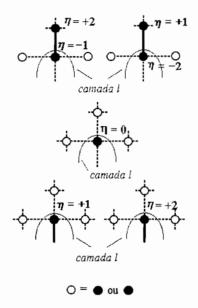


Figura 4.9: Possibilidades de ocupação para o sítio raiz da camada l.

 $A_{l-1}$  e  $B_{l-1}$  derivam das equações (4.33) e (4.36) e utilizamos a notação  $\Xi_l$  ( $\eta=a$ ) =  $\Xi_l$  (a). Se fizermos

$$\omega_{\alpha\alpha} = \omega_{\beta\beta} = \omega \quad e \quad \omega_{\alpha\beta} = \omega^{-1},$$
 (4.43)

e definirmos

$$R_{o_l} = \frac{B_l}{A_l},\tag{4.44}$$

obteremos:

$$A_l = A_{l-1}^r D_{l-1}, (4.45)$$

sendo que

$$D_{l-1} = z_s \omega^{-1} R_{o_{l-1}}^r + r \omega^{-1} z_A \frac{\Xi_{l-1}(1)}{A_{l-1}} R_{o_{l-1}}^{r-1} + r \omega z_A \frac{\Xi_{l-1}(2)}{A_{l-1}}.$$
 (4.46)

Analogamente, teremos que:

$$B_l = A_{l-1}^r E_{l-1}, (4.47)$$

com

$$E_{l-1} = z_s \omega R_{o_{l-1}}^r + r \omega z_A \frac{\Xi_{l-1}(1)}{A_{l-1}} R_{o_{l-1}}^{r-1} + r \omega^{-1} z_A \frac{\Xi_{l-1}(2)}{A_{l-1}}.$$
 (4.48)

#### Densidade no Sítio Central

A equação para a densidade de monômeros que compõem o dímero, no sítio central, será dada por:

$$\rho = \frac{qz_A \left[ \frac{\Xi_N(1)}{A_N} R_{o_N}^{q-1} + \frac{\Xi_N(2)}{A_N} \right]}{z_s R_{o_N}^q + qz_A \left[ \frac{\Xi_N(1)}{A_N} R_{o_N}^{q-1} + \frac{\Xi_N(2)}{A_N} \right]}.$$
(4.49)

Sendo assim, resta-nos encontrar as relações  $\frac{\Xi_l(1,2)}{A_l}$ .

## Relações de Recorrência para as Razões $\Xi_{l}\left(\eta\right)/A_{l}$

Seguindo as definições anteriores teremos:

$$\frac{\Xi_l(1)}{A_l} = \frac{z_A A_{l-1}^r}{A_{l-1}^r D_{l-1}} = \frac{z_A}{D_{l-1}},\tag{4.50}$$

$$\frac{\Xi_{l}(2)}{A_{l}} = \frac{z_{A}B_{l-1}^{r}}{A_{l-1}^{r}D_{l-1}} = \frac{z_{A}}{D_{l-1}}R_{o_{l-1}}^{r}.$$
(4.51)

As outras relações, envolvendo  $\eta=-1,-2,$  podem ser obtidas de forma análoga. Como não entram diretamente no cálculo de  $\rho$ , serão suprimidas.

#### Encontrando as Soluções no Ponto Fixo

No ponto fixo, as equações se simplificam:

$$A = A^r D, (4.52)$$

$$B = A^r E, (4.53)$$

$$R_o = \frac{B}{4}, \tag{4.54}$$

$$\frac{\Xi(1)}{A} = \frac{z_A}{D} = R_1, \tag{4.55}$$

$$\frac{\Xi(2)}{A} = \frac{z_A}{D} R_o^r = R_1 R_o^r. \tag{4.56}$$

Consequentemente,

$$\rho = \frac{qz_A \left[ R_1 R_o^r + R_1 R_o^r \right]}{z_s R_o^{r+1} + qz_A \left[ R_1 R_o^r + R_1 R_o^r \right]} =$$

$$= \frac{2qz_AR_1}{z_sR_o + 2qz_AR_1},\tag{4.57}$$

ou ainda

$$R_1 = \frac{z_s R_o}{z_A} \frac{\rho}{2q (1 - \rho)}. (4.58)$$

Se definirmos

$$f(\rho) = \frac{\rho}{2(1-\rho)},\tag{4.59}$$

teremos:

$$R_1 = \frac{z_s R_o f(\rho)}{q z_A}. (4.60)$$

#### Encontrando $R_o$

Temos que

$$R_o = \frac{B}{A} = \frac{E}{D},\tag{4.61}$$

o que nos leva a

$$R_{o} = \frac{z_{s}\omega R_{o}^{r} + r\omega z_{A}R_{1}R_{o}^{r-1} + r\omega^{-1}z_{A}R_{1}R_{o}^{r}}{z_{s}\omega^{-1}R_{o}^{r} + r\omega^{-1}z_{A}R_{1}R_{o}^{r-1} + r\omega z_{A}R_{1}R_{o}^{r}} =$$

$$= \frac{q\omega + r\omega^{-1}f(\rho)R_{o} + r\omega f(\rho)}{q\omega^{-1} + r\omega f(\rho)R_{o} + r\omega^{-1}f(\rho)}.$$
(4.62)

Isolando  $R_o$ , teremos

$$R_{o} = \frac{-q\omega^{-2} \pm \sqrt{q^{2}\omega^{-4} + 4\left[q + rf\left(\rho\right)\right]rf\left(\rho\right)}}{2rf\left(\rho\right)}.$$
(4.63)

#### Equação das atividades em função da densidade

De posse das relações obtidas nas seções anteriores, podemos escrever a razão entre as atividades dos dímeros e do solvente em função da densidade. Para tanto, temos que:

$$\frac{R_1}{z_A} = \frac{1}{D} = \frac{R_o}{E}. (4.64)$$

Assim,

$$\frac{z_{s}R_{o}f\left(\rho\right)}{qz_{A}} = \frac{z_{A}R_{o}}{z_{s}\omega R_{o}^{r} + r\omega z_{A}R_{1}R_{o}^{r-1} + r\omega^{-1}z_{A}R_{1}R_{o}^{r}} = \frac{qz_{A}R_{o}}{z_{s}R_{o}^{r}\left[\frac{\omega q}{f(\rho)} + r\omega + r\omega^{-1}R_{o}\right]f\left(\rho\right)},$$

ou

$$\left[\frac{z_A}{z_s}\right]^2 = \left[\frac{f(\rho)}{q}\right]^2 R_o^r \left[\frac{\omega q}{f(\rho)} + r\omega + r\omega^{-1}R_o\right]. \tag{4.65}$$

Se fizermos:

$$z_D = \frac{z_A}{z_s},\tag{4.66}$$

poderemos escrever:

$$z_D = \frac{f(\rho) R_o^{\frac{r}{2}}}{q} \left[ \frac{q\omega}{f(\rho)} + r\omega + r\omega^{-1} R_o \right]^{\frac{1}{2}}, \tag{4.67}$$

A diferença de potencial químico será dada por:

$$\left(\frac{\mu_A}{2} - \mu_s\right) = k_B T \ln\left\{\frac{f(\rho) R_o^{\frac{r}{2}}}{q} \left[\frac{q\omega}{f(\rho)} + r\omega + r\omega^{-1} R_o\right]^{\frac{1}{2}}\right\}. \tag{4.68}$$

#### Gráficos

Apresentamos nas figuras  $(4.10)^4$  e (4.11) os gráficos referentes às equações (4.67) e (4.68).

Na figura (4.10), percebemos a existência de duas densidades com a mesma razão  $\frac{z_D}{z_D+1}$ . Isto se reflete nas isotermas da diferença de potencial químico através da existência de laços. Os laços diminuem com o aumento da temperatura até desaparecerem.

O gráfico (4.11) indica a presença de laços na diferença de potencial químico.

Podemos comparar estes resultados com os da aproximação de Flory-Huggins, do capítulo anterior, fazendo o número de coordenação  $q \to \infty$  tender a infinito, com a constante de interação  $\epsilon \to 0$ , de maneira que o produto,  $q\epsilon \equiv K$ , se mantenha finito. Neste limite, obtemos, da equação (4.63)

 $<sup>^4</sup>$ Utilizamos a variável  $\frac{z_D}{z_D+1}$  para que pudéssemos comparar com resultados de homopolímeros encontrados na literatura [32, 33].

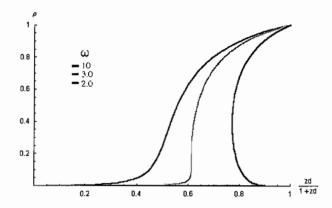


Figura 4.10: Gráfico  $\rho \times \frac{z_D}{z_D+1}$  para dímeros.

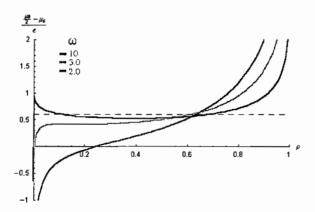


Figura 4.11: Isotermas de potencial químico vs densidade de anfifílica por sítio para dímeros. Os laços aparecem para temperaturas mais baixas ( $\omega=10$ )

$$R_0 = 1 + \frac{2\epsilon}{k_B T (1 + 2f(\rho))},$$

que, inserido na equação (4.65) nos leva a

$$q\frac{z_A}{z_s} = \frac{(\rho/2)^{1/2}}{1-\rho} e^{K(1-\rho)/k_B T.}$$
(4.69)

Esta expressão pode ser comparada com a expressão obtida na aproximação de Flory-Huggins, dada pela equação (3.42). Fazendo  $\rho \to \varphi_P$ , para  $\lambda = 1/2$  (M=2 e  $M_\alpha=1$ ), a equação fica

$$\frac{\mu_A}{2} - \mu_s = K(1 - \varphi_p) - \frac{k_B T}{2} \left\{ -\ln \frac{\varphi_p}{2} + 2\ln \left(1 - \varphi_p\right) + \ln \left[2q\right] \right\},\,$$

reproduzindo a equação (4.69) para  $\Theta = \frac{k_B T}{4 \epsilon M}$  e  $K = q \epsilon.$ 

## 4.2 Comparação com Resultados Anteriores

Fizemos a construção de Maxwell para obter os diagramas de fases temperatura vs concentração de alguns dos casos estudados.

Na figura (4.12), apresentamos o resultado dessa construção para tetrâmeros do tipo B (ou  $H_1T_3$ , na notação de Larson [38]), que é comparado com o resultado do cálculo de Flory-Huggins e com resultados de simulação [40].

Nos resultados da simulação, a linha de micelização é obtida a partir de dois critérios, volume integrado e plateau. Os dados obtidos para construir a curva de Volume Integrado,

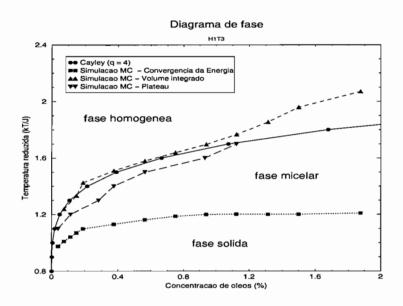


Figura 4.12: Diagrama de fase para o heteropolímero  $H_1T_3$ .

provêm do surgimento de um volume de agregação não-nulo. Enquanto que a curva designada por *Plateau*, é construída com base na curva que relaciona a fração de moléculas livres com o número total de anfifílicas. As duas curvas são usadas para indicar a micelização, embora não se superponham. Com isso, podemos perceber a dificuldade em se apoiar em um destes dois parâmetro para definir o início da fase micelar. A convergência da energia permite verificar a formação de um único agregado, por isso a designação de fase sólida na figura, mas não tem interesse em nosso estudo.

Contudo, ao compararmos a curva de coexistência obtida na rede de Bethe para o heteropolímero H1T3, com as curvas descritas acima, ficamos sujeitos a imaginar se a rede de Bethe, que também indica a existência de separação de fases, pode fornecer a curva de micelização.

Na figura 4.13, comparamos diagramas de fases de alguns tipos de surfactantes. Observamos que há um aumento na temperatura crítica com o aumento do tamanho da

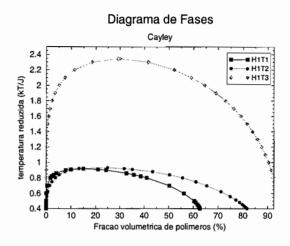


Figura 4.13: Diagramas de fase, obtidos na região central da árvore de Cayley, para anfifílicas de tamanhos variados.

cadeia.

A figura 4.14 nos apresenta a comparação entre as curvas de coexistência obtidas na rede de Bethe e no tratamento de Flory-Huggins para o tetrâmero H1T3. Nela, percebemos a diminuição da temperatura crítica do sistema. Isto já era esperado, pois o tratamento de Cayley permite aproximações melhores que as do de Flory-Huggins. Mas mesmo com a diminuição da temperatura, ainda há o surgimento dos laços nas isotermas de potencial químico de anfifilicas.

42

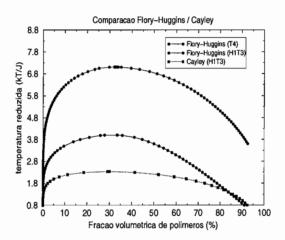


Figura 4.14: Comparação entre os diagramas de fase obtidos pelos tratamentos na rede de Bethe e Flory-Huggins.

# Capítulo 5

# Simulação Computacional: o Potencial Químico

O interesse em analisar o potencial químico da solução de surfactante, através das simulações de Monte Carlo, repousa no fato de ser uma variável termodinâmica bem definida, sem ambigüidade na definição, como é o caso da densidade de anfifílicas livres ou do volume agregado. As duas variáveis têm sido utilizadas para identificar a micelização: a primeira, através do surgimento de um patamar [22, 40] ou de um máximo [16, 13, 14] na curva da densidade de monômeros livres versus concentração total. No entanto, a densidade de anfifílicas livres costuma não incluir as anfifílicas que compõem oligômeros, isto é, pequenos agregados, com caudas hidrofóbicas expostas. Mas a definição de oligômeros por sua vez não é unívoca, impossibilitando dar maior precisão a esta variável. A definição do volume agregado é sujeita à mesma arbitrariedade, uma vez que a distribuição de volumes não tem picos bem separados, como numa separação de fases comum.

40

#### 5.1 O Método

Optamos por realizar o estudo do potencial químico no ensemble canônico. Neste caso, há dois métodos disponíveis para o cálculo do potencial químico. Um deles é o de Meirovitch e Alexandrowicz (1977[52]), cuja fundamentação teórica só foi efetuada recentemente, por Shida e colaboradores ([53]). O segundo, é o método da inserção de Widom[41], que adotamos neste trabalho, convenientemente adequado para misturas densas na rede.

Na literatura não encontramos muitas aplicações dos dois métodos a modelos de rede. Meirovitch e Alexandrowicz [52] aplicam o próprio método ao gás de rede em duas dimensões. O mesmo método é aplicado por Furukawa e Binder [54] ao gás de rede em três dimensões. O método de Widom foi bastante explorado para polímeros longos, o que requereu adaptar o método para a inserção de monômeros (Szleifer e Panagiotopoulos [55]; Buta e col [56]) ou de crescimento do polímero (Dickman e Hall [57]).

O método da inserção consiste em obter o potencial químico a partir da energia média de uma partícula inserida no sistema em estudo. Para modelos contínuos, há sempre "buracos" em que a partícula adicional pode ser inserida, embora a probabilidade de inserção diminua muito com a densidade, o que representa um problema para o método. Nos modelos de rede, o método tem sido utilizado para sistemas diluídos, isto é, redes com partículas e buracos. Nosso interesse é numa rede densa, o que nos levou a propor uma adaptação do método de Widom, descrita a seguir.

#### Potencial Químico na Separação de Fases de Sistemas Finitos

Na coexistência de fases, em equilíbrio, de um sistema macroscópico, verifica-se que pressão e temperatura, por exemplo, mantêm-se constantes. O mesmo espera-se do potencial químico.

Longe do limite termodinâmico, a situação é diferente, um fato que é aparentemente pouco conhecido. Em um trabalho de 1974 [58], Hill prevê a existência de laços (loops) para sistemas pequenos. Meirovitch e Alexandrowicz [52] argumentam, a partir de seus dados para o gás de rede em d=2, que os laços desapareceriam para uma rede L=180, embora estivessem presentes para L=20. Furukawa e Binder (1982)[54] mostram a existência de laços para o gás de rede em três dimensões, para  $L\leq 36$ .

A existência de convexidade negativa nas isotermas de potencial químico torna difícil a tarefa de obter a partir dos mesmos a curva de coexistência. Lomakin e colaboradores (1996) [59] adotam, sem justificativa, uma "construção de Maxwell" (em aplicação do método de Widom a um modelo contínuo).

Neste estudo, aplicamos a adaptação que fizemos do método de inserção à mistura simples, no intuito de esclarecer inicialmente o comportamento do potencial químico na relação com a separação de fases, obtida em termos de outros parâmetros da simulação. Verificamos a existência de laços e propomos uma justificativa para a "construção de Maxwell".

Em seguida, aplicamos o método para soluções de dímeros e de trímeros.

#### Método de Widom

O método de Widom¹ [41] está baseado na seguinte identidade termodinâmica:

$$\mu\left(T,V,N\right) \equiv \frac{\partial F(T,V,N)}{\partial N} \approx F\left(T,V,N+1\right) - F\left(T,V,N\right) = -k_B T \ln \frac{Z\left(T,V,N+1\right)}{Z\left(T,V,N\right)},$$

onde F(T, V, N) e Z(T, V, N) são, respectivamente, a energia livre de Helmholtz e a função de partição canônica de um sistema de N partículas com volume V e temperatura T.

Escrevemos as energias livres em termos das funções de partição e obtemos

$$\mu\left(T,V,N\right) = -k_B T \ln \frac{Z\left(T,V,N+1\right)}{Z\left(T,V,N\right)}.$$

Reescrevemos o argumento do logaritmo,

$$\frac{Z(T,V,N+1)}{Z(T,V,N)} = \frac{1}{N+1} \sum_{\left\{\overrightarrow{r}_{N+1}\right\}}^{V} \sum_{\overrightarrow{r}_{N}}^{V} \frac{e^{-\beta E\left(\overrightarrow{r}_{N+1}\right)}}{N!} \frac{e^{-\beta E\left(\overrightarrow{r}_{N}\right)}}{Z\left(T,V,N\right)} = \frac{1}{N+1} \sum_{\overrightarrow{r}_{N+1}}^{V} \left\langle e^{-\beta E\left(\overrightarrow{r}_{N+1}\right)} \right\rangle_{N},$$

onde a soma  $\sum_{\left\{\overrightarrow{r_N}\right\}}^V$  é realizada sobre as posições das N partículas que compõem o sistema,  $\sum_{\left\{\overrightarrow{r_{N+1}}\right\}}^V$  é a soma sobre as posições ocupadas pela (N+1)-partícula e  $E\left(\overrightarrow{r_{N+1}}\right)$  a energia adicional devida à sua presença, e a média é realizada no ensemble de N partículas.

Para sistemas homogêneos a média é independente da posição e podemos escrever a expressão usual

$$\mu\left(T, V, N\right) = \mu_{ideal} - k_B T \ln \left\langle e^{-\beta E\left(r_{N+1}^{\prime}\right)}\right\rangle_N, \tag{5.1}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Também conhecido como método da partícula "fantasma" ou de teste.

onde  $\mu_{ideal} = k_B T \ln(N/V)$  e o segundo termo é denominado de potencial químico de excesso. Note que a média é realizada no ensemble de N partículas. A (N+1)-partícula é habitualmente designada de partícula inserida no sistema de N partículas. Neste trabalho, mantemos o somatório sobre as posições da partícula adicional, o que é útil na análise por simulação de situações não homogêneas, como na separação de fases. Estaremos portanto calculando o potencial químico completo.

O procedimento utilizado frequentemente para a medida de  $\mu$  numa simulação, é descrito abaixo:

Ao final de cada passo de Monte Carlo, isto é, após a atualização do sistema, de acordo com um algoritmo qualquer,

- tenta-se adicionar uma molécula ao sistema, aleatoriamente, o que ocorre se o sítio sorteado estiver vazio;
- 2. calcula-se a energia de interação da partícula inserida com as demais partículas, para calcular a contribuição para a média que permitirá obter o potencial químico;
- retira-se a partícula do sistema.

A média da Eq (5.1), efetuada a partir das simulações, e calculada da seguinte forma:

$$\left\langle e^{-\beta E\left(r_{N+1}^{\prime}\right)}\right\rangle_{N} \rightarrow \frac{1}{MC} \sum_{i=1}^{MC} e^{-\beta E_{i}\left(r_{N+1}^{\prime}\right)}$$

onde  $E\left(\vec{r'}\right)$  representa a energia de interação entre a partícula inserida e seus primeiros vizinhos, MC e o número de passos de Monte Carlo para os quais tentou-se a inserção e  $E_i\left(\overrightarrow{r'_{N+1}}\right)$  é a energia de interação entre a partícula inserida e seus primeiros vizinhos

na configuração i. A média é independente da posição  $\vec{r}$  para sistemas homogêneos. É importante observar que as tentativas frustradas também devem ser incluídas no cálculo da média, isto é, embora contribuam com zero para o numerador, devem contribuir para a média no denominador. É por esta razão, inclusive, que a estatística torna-se pobre para concentrações mais altas, que exigem corridas maiores.

O procedimento que acabamos de descrever é usado para redes onde há muitos sítios vazios. Como o nosso interesse é a mistura simples<sup>2</sup>, na qual todos os sítios da rede estão ocupados, tivemos de desenvolver uma maneira de inserir a partícula de teste nas simulações de forma que não violássemos princípios estatísticos e termodinâmicos.

#### Cálculo do Potencial Químico na Rede Densa

Para uma mistura de partículas A e B com a rede cheia, há na literatura a sugestão de efetuar-se a transformação virtual de uma partícula A em B e vice-versa [60]. No entanto, há uma dificuldade com este método, pois a média deve ser efetuada em um ensemble de números fixos de partículas A e B. Isto não é possível de se fazer na proposta de transformação virtual: dada uma rede com  $N_A$  e  $N_B$  partículas, se efetuamos uma transformação A  $\rightarrow$  B, a contribuição da "inserção de B" será efetuada no ensemble de  $N_A$ ,  $N_B$  – 1 partículas; se efetuarmos uma transformação B  $\rightarrow$  A, a contribuição da "inserção de A" será efeuada em um ensemble de  $N_A$  – 1,  $N_B$  partículas.

Neste trabalho, desenvolvemos um método para o estudo de misturas, que descrevemos a seguir.

Para um sistema binário composto por  $N_A$  partículas do tipo A,  $N_B$  partículas do tipo B, volume V fixo e cada partícula ocupando um sítio da rede, temos que

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Ou em sistemas binários "líquidos".

$$\mu_A(N_A, N_B) \approx F(N_A + 1, N_B, V) - F(N_A, N_B, V) =$$

$$= -k_B T \ln \frac{Z(N_A + 1, N_B, V)}{Z(N_A, N_B, V)}, \qquad (5.2)$$

$$\mu_B(N_A, N_B) \approx F(N_A, N_B + 1, V) - F(N_A, N_B, V) =$$

$$= -k_B T \ln \frac{Z(N_A, N_B + 1, V)}{Z(N_A, N_B, V)}, \tag{5.3}$$

com

$$F(x) = -k_B T \ln Z(x). \tag{5.4}$$

Sendo assim, a diferença entre os potenciais químicos das duas substâncias será dada por

$$\mu_B(N_A, N_B, V) - \mu_A(N_A, N_B, V) = -k_B T \frac{Z(N_A, N_B + 1, V)}{Z(N_A + 1, N_B, V)}.$$
 (5.5)

Temos ainda que

$$Z(N_A, N_B + 1, V) = \frac{1}{N_A!} \frac{1}{(N_B + 1)!} \sum_{\vec{r}_B}^{V} \sum_{\{\vec{r}_A, \vec{r}_B\}}^{V} e^{-\beta E(\vec{r}_B)} e^{-\beta E(N_A, N_B)},$$
 (5.6)

onde  $\overrightarrow{r_B}$  representa a posição da  $(N_B+1)$ -ésima partícula inserida e  $E\left(\overrightarrow{r_B}\right)$  representa a energia de interação desta partícula com o restante do sistema. Podemos reescrever a equação acima como

$$Z(N_{A}, N_{B} + 1, V) = \frac{1}{N_{B} + 1} \sum_{\overrightarrow{r_{B}'}}^{V} \sum_{\{\overrightarrow{r_{A}}, \overrightarrow{r_{B}'}\}}^{V} \frac{e^{-\beta E(\overrightarrow{r_{B}'})} Z(N_{A}, N_{B}, V)}{N_{A}! N_{B}!} \frac{e^{-\beta E(N_{A}, N_{B})}}{Z(N_{A}, N_{B}, V)} = \frac{1}{N_{B} + 1} \sum_{\overrightarrow{r_{B}'}}^{V} \left\langle e^{-\beta E(\overrightarrow{r_{B}'})} \right\rangle_{N_{A}, N_{B}, V} Z(N_{A}, N_{B}, V).$$
(5.7)

De maneira análoga encontramos que:

$$Z(N_{A}+1, N_{B}, V) = \frac{1}{N_{A}+1} \sum_{\vec{r_{A}'}}^{V} \sum_{\{\vec{r_{A}'}, \vec{r_{B}'}\}}^{V} \frac{e^{-\beta E(\vec{r_{A}'})} Z(N_{A}, N_{B}, V)}{N_{A}! N_{B}!} \frac{e^{-\beta E(N_{A}, N_{B})}}{Z(N_{A}, N_{B}, V)} = \frac{1}{N_{A}+1} \sum_{\vec{r_{A}'}}^{V} \left\langle e^{-\beta E(\vec{r_{A}'})} \right\rangle_{N_{A}, N_{B}, V} Z(N_{A}, N_{B}, V).$$
 (5.8)

Assim, utilizando as equações (5.7) e (5.8), obtemos

$$\frac{Z(N_A, N_B + 1, V)}{Z(N_A + 1, N_B, V)} = \frac{N_A + 1}{N_B + 1} \frac{\sum_{\vec{r}_B}^{V} \left\langle e^{-\beta E(\vec{r}_B)} \right\rangle_{N_A, N_B, V}}{\sum_{\vec{r}_A}^{V} \left\langle e^{-\beta E(\vec{r}_A)} \right\rangle_{N_A, N_B, V}}.$$
(5.9)

Fazendo  $N_A \to N_A - 1$ , teremos

$$V \ge N_A + N_B + 1, (5.10)$$

onde o último termo representa a presença de pelo menos um sítio vazio na rede (caso em que prevalece a igualdade na equação).

Reescrevemos a equação (5.9) como:

$$\frac{Z(N_A - 1, N_B + 1, V)}{Z(N_A, N_B, V)} = \frac{N_A}{N_B + 1} \frac{\sum_{\vec{r}_B}^{V} \left\langle e^{-\beta E(\vec{r}_B)} \right\rangle_{N_A - 1, N_B, V}}{\sum_{\vec{r}_A}^{V} \left\langle e^{-\beta E(\vec{r}_A)} \right\rangle_{N_A - 1, N_B, V}}.$$
(5.11)

Desta forma, a diferença de potencial químico, definida por

$$\Delta\mu (N_A - 1, N_B, V) \equiv \mu_B (N_A - 1, N_B, V) - \mu_A (N_A - 1, N_B, V), \qquad (5.12)$$

será dada por

$$\Delta\mu (N_A - 1, N_B, V) = -k_B T \ln \frac{Z(N_A - 1, N_B + 1, V)}{Z(N_A, N_B, V)},$$
 (5.13)

que de (5.11), dá

$$\Delta\mu (N_A - 1, N_B, V) = -k_B T \ln \left[ \frac{N_A}{N_B + 1} \frac{\left\langle \sum_{\vec{r}_B}^V e^{-\beta E(\vec{r}_B)} \right\rangle_{N_A - 1, N_B, V}}{\left\langle \sum_{\vec{r}_B}^V e^{-\beta E(\vec{r}_A)} \right\rangle_{N_A - 1, N_B, V}} \right].$$
 (5.14)

Observe que as duas médias são calculadas no mesmo ensemble de  $N_{A-1}$ ,  $N_B$  partículas. É importante notar que, para sistemas heterogêneos, em que mais de uma fase está presente, as médias dentro das somas não são independentes da posição.

## 5.2 Mistura Simples

A solução que encontramos foi a de trabalharmos em uma rede onde houvesse um "buraco", ou sítio vazio. Na simulação, consideramos uma rede com volume fixo V dado por

$$V = N_o + N_a + 1, (5.15)$$

onde  $N_o$  representa as partículas de óleo,  $N_a$  as partículas de água e o último termo se refere a um sítio vazio. As partículas interagem de forma que partículas iguais se atraem, partículas diferentes se repelem e sítio vazio não interage com nenhum tipo de partícula.

De forma que o processo para se obter a diferença de potencial químico<sup>3</sup> do sistema é feito, baseado no cálculo da seção anterior, como se segue:

- 1. sorteamos dois sitios quaisquer da rede;
- 2. tentamos a troca de partículas, ou de partícula e buraco, de acordo com a probabilidade de transição proposta por Metropolis;
- 3. a cada passo de Monte Carlo, que consiste em  $L^2$  tentativas de troca, efetuamos a medida da energia de inserção:
- inserimos uma partícula do tipo B4 no sítio vazio;
- calculamos a energia de interação deste sítio com os seus primeiros vizinhos;
- retiramos a partícula e inserimos uma outra partícula, desta vez do tipo água;

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Teremos  $\Delta \mu = \mu_o - \mu_a$ , onde  $\mu_o$  é o potencial químico referente à partícula do tipo B e  $\mu_a$  se refere ao potencial químico da partícula do tipo A.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Também nos referimos à esta partícula como óleo, por isso o índice o.

 calculamos novamente a energia de interação entre aquele sítio e os seus primeiros vizinhos.

Ao final da corrida, calculamos a diferença de potencial químico a partir da razão das exponenciais das energias das partículas inseridas A e B.

Observe que neste caso, não estamos sorteando o sítio para inserção, pois este é sempre o buraco. Assim, há uma inserção a cada passo de Monte Carlo, o que torna a simulação mais eficiente. Contudo, como observamos na seção anterior, é necessário contabilizar as tentativas frustradas. Como isto é feito neste tratamento? A cada passo, estamos medindo a contribuição para a média da inserção da partícula fantasma em cada um dos sítios da rede. Como a contribuição da inserção nos sítios ocupados é nula (pois a energia é infinita), temos simplesmente

$$\sum_{\overrightarrow{r_x'}}^{V} e^{-\beta E\left(\overrightarrow{r_x'}\right)} \to e^{-\beta E_i(r_{buraco})}.$$

onde  $x = \alpha, \beta$ , MC é o número de passos de Monte Carlo e  $E_i(r_x)$  é a energia de interação entre a partícula x, que está no lugar do sítio vazio, e os seus primeiros vizinhos na configuração i.

Assim, o cálculo da diferença de potencial químico pode ser efetuado a partir de

$$\Delta\mu \left(N_A - 1, N_B, V\right) = -k_B T \ln \left[ \frac{N_A}{N_B + 1} \frac{\sum_{i=1}^{MC} \exp\left(-\beta E_i\left(\overrightarrow{r_B'}\right)\right)}{\sum_{i=1}^{MC} \exp\left(-\beta E_i\left(\overrightarrow{r_A'}\right)\right)} \right]$$
(5.16)

16

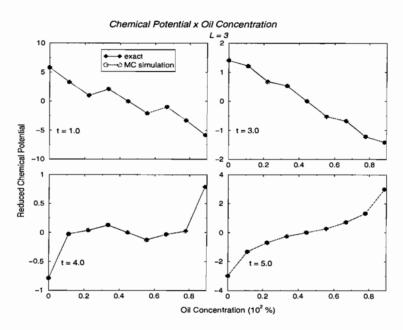


Figura 5.1: Diferença de potencial químico em função da densidade de monômeros do tipo  $\beta$  (solvofóbico), para uma rede de tamanho linear L=3, obtida através da simulação computacional e da enumeração exata, para mistura simétrica.

### 5.2.1 Laços no Potencial Químico

Apresentamos a seguir alguns dos diagramas obtidos para diferentes temperaturas e tamanhos de rede.

Os diagramas da diferença de potencial apresentam laços que se assemelham aos de van der Waals, como mostram as figuras (5.1) e (5.2). A princípio, estes laços não eram esperados nas simulações. Na solução exata (no limite termodinâmico) para o modelo, a coexistência se apresenta com potencial químico constante. No entanto, os cálculos através da enumeração completa dos estados possíveis para redes pequenas (5.1) também apresentam os laços, confirmando o resultado da simulação.

Na verdade, Hill já havia previsto a existência dos laços em sistemas finitos [61].

 $\langle \cdot \rangle$ 

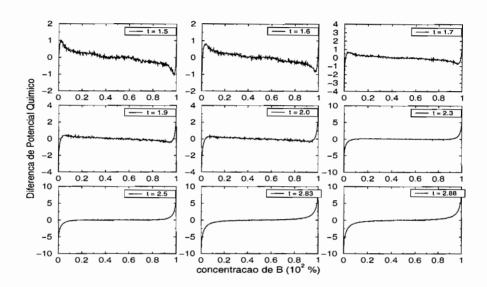


Figura 5.2: Diferença de potencial químico em função da densidade de monômeros do tipo  $\beta$ (solvofóbico) para uma rede L=20, para mistura simétrica.

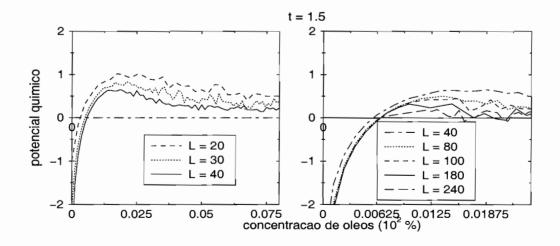


Figura 5.3: Isotermas de potencial químico em função da densidade de monômeros do tipo  $\beta$  (solvofóbico): evolução com o tamanho da rede, para mistura simétrica.

έ,

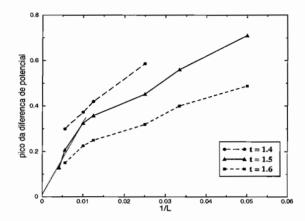


Figura 5.4: Pico da diferença de potencial químico em função do inverso do tamanho linear da rede (L=20,30,40,80,100,180,240), para mistura simétrica.

Segundo Hill, os laços deveriam desaparecer, quando aumentamos a rede (figuras 5.2 e 5.4), com  $(\mu_{max} - \mu_{coex}) \propto O\left(\frac{1}{L}\right)$ , em duas dimensões, onde  $\mu_{max}$  corresponde ao valor máximo do potencial químico no laço .

No gráfico (5.4), apresentamos alguns dados para  $(\mu_{max} - \mu_{coex})$  em função de 1/L para alguns tamanhos de rede com  $L \leq 240$  para temperatura reduzida t = 1.5 e  $L \leq 180$  para t = 1.4 e t = 1.6. Com estes dados não foi possível corroborar a hipótese de escala de Hill. Contudo, estabelecer a posição do pico de potencial químico para redes maiores é aparentemente inviável.

A dificuldade de se determinar a posição do pico se deve em parte às oscilações dos valores obtidos para o potencial químico, na região de coexistência, como mostra a figura (5.5) para uma temperatura reduzida de 1.5. Quanto maior a rede, menor o pico da diferença de potencial químico, como esperado, mas também maiores as oscilações.

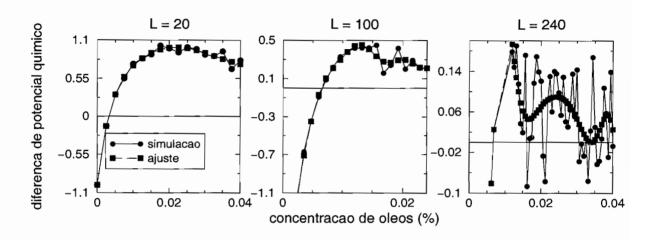


Figura 5.5: Diferença de potencial químico em função da densidade para temperatura reduzida t=1.5, para mistura simétrica.

### 5.2.2 Laços (loops) de van der Waals em Sistemas Pequenos

A origem dos laços no potencial químico está associada ao "alargamento" da linha de coexistência, que se transforma em uma região de coexistência, no caso de sistemas pequenos. Em outras palavras, dada uma temperatura e um potencial químico fixo, o sistema pode ser encontrado em duas densidades diferentes, em toda uma região de potenciais químicos, e não apenas em um único valor de potencial químico.

A seguir, discutimos a relação entre os laços nas isotermas de potenciais termodinâmicos e a distribuição de probabilidades no *ensemble* apropriado. Nesta seção, baseamo-nos fortemente na discussão feita a algumas décadas por Hill [62].

No ensemble grande-canônico, a probabilidade de encontrar o sistema finito com um número de partículas N é dada por:

$$P(N; T, V, \mu) = \frac{Z(T, V, N)e^{\beta\mu N}}{\Xi(T, V, \mu)},$$
(5.17)

onde Z(T,V,N) e  $\Xi(T,V,\mu)$  são, respectivamente, a função de partição canônica e a função de partição grande-canônica. O valor mais provável para o número de partículas N é dado por

$$\left. \frac{\partial P(N)}{\partial N} \right|_{T,V,\mu} = 0,\tag{5.18}$$

que corresponde a escrever o potencial químico  $\mu$  da seguinte forma:

$$\mu = -kT \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right|_{N = \overline{N}}.$$
 (5.19)

Note que embora esta expressão possa ser associada à relação termodinâmica  $\mu = \frac{\partial F}{\partial N}$ , estamos aqui tratando de um sistema longe do limite termodinâmico.

Desta forma, se  $P(N;T,V,\mu)$  tem um máximo no ensemble grande-canônico, para  $N=\overline{N}$ , este define o potencial químico do ensemble canônico correspondente de  $\overline{N}$  partículas. Em outras palavras, o conjunto (locus) de extremos no ensemble grande-canônico produz a função  $\mu(N)$  para o ensemble canônico. No caso em que P(N) tenha mais de um máximo, o sistema será caracterizado através das densidades correspondentes a estes máximos. No entanto, a presença de mais de um máximo na curva de P(N) introduz regiões de convexidade invertida nas isotermas de potencial químico.

A relação entre  $\frac{\partial \mu}{\partial N}$  e  $\frac{\partial^2 P}{\partial N^2}$  pode ser obtida a partir de (5.18):

$$\left.\frac{\partial^2 P}{\partial N^2}\right|_{\overline{N}} = \{\frac{\partial^2 Z}{\partial N^2} - (\beta \mu)^2 Z\} e^{\beta \mu N}.$$

Como

$$\frac{\partial \mu}{\partial N} = -\frac{1}{\beta Z} \left\{ \frac{\partial^2 Z}{\partial N^2} - (\beta \mu)^2 Z \right\},$$

portanto,

$$\frac{\partial \mu}{\partial N} = -\frac{e^{-\beta\mu N}}{\beta Z} \frac{\partial^2 P}{\partial N^2}.$$

Essa última relação implica em que um máximo de P(N) corresponde a um potencial químico crescente com a densidade, enquanto que um mínimo corresponde a um potencial químico decrescente com a densidade. Uma distribuição P(N) com dois máximos, como a que surge em uma coexistência de fases de um sistema pequeno, leva a isotermas de potencial químico com laços, ou *loops*, de van der Waals.

A relação entre as duas curvas pode ser representada graficamente como na figura 5.6.

Cabe observar que os laços estarão ausentes no ensemble grande-canônico, uma vez que

$$\frac{\partial < N >}{\partial \mu} = \beta \{ < N^2 > - < N >^2 \} \ge 0.$$

A equivalência dos ensembles só existe para sistemas infinitos [62].

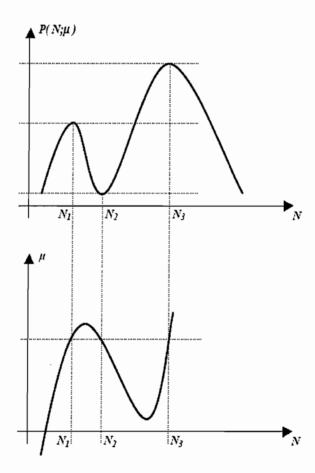


Figura 5.6: Representação qualitativa da relação entre o potencial químico e a distribuição de probabilidades no ensemble grande canônico.

# 5.2.3 "Construção de Maxwell" para o Potencial Químico Exato de Sistemas Pequenos

A origem dos laços no potencial químico exato de um sistema pequeno é totalmente diferente da origem dos laços que surgem no tratamento de campo médio de sistemas que apresentam separação de fases. No entanto, pensamos que é possível utilizar o mesmo procedimento matemático, para localizar a coexistência, nos dois casos. Nesta seção, apresentamos uma justificativa para adotar a "construção de Maxwell" também para os laços que surgem no tratamento exato de sistemas pequenos.

No caso da aproximação de campo médio, o sistema é tratado como homogêneo no próprio método de cálculo (na medida em que a interação entre as partículas depende da densidade média do sistema como um todo). A construção de Maxwell é baseada em duas premissas: (i) uma interpretação de que a descrição obtida é boa nas regiões homogêneas do sistema; (ii) que as regiões homogêneas devem ser conectadas por uma região de potencial termodinâmico constante, como verificado experimentalmente (no caso, a pressão). A partir destas premissas, faz-se uma construção que conecta as duas regiões da função, de forma a satisfazer (ii).

No caso da solução exata para sistemas pequenos, não há aproximação, e o sistema de fato apresenta densidades distintas. No entanto, devido ao tamanho finito, surgem regiões instáveis, do ponto de vista termodinâmico. Como os sistemas tratados estão longe to limite termodinâmico, não há contradição.

Fica no entanto uma questão. Como estabelecer um diagrama de fases, a partir das propriedades obtidas, no caso, isotermas de potencial químico?

Podemos utilizar um procedimento inteiramente análogo ao da construção de Maxwell

utilizada nos tratamentos de campo médio, que fundamentaremos a seguir.

Considere as curvas de distribuição de probabilidades para a densidade no ensemble grande-canônico, para um dado potencial químico  $\mu$  (veja as figuras 5.8-a, 5.8-b e 5.8-c). Vamos interpretar que a coexistência de fases está presente quando os dois valores de densidade correspondentes aos máximos,  $\overline{N_1}$  e  $\overline{N_2}$ , têm a mesma probabilidade. Podemos escrever, a partir de (5.17),

$$Z(\overline{N_1}) \exp(\beta \mu_{cx} \overline{N_1}) = Z(\overline{N_2}) \exp(\beta \mu_{cx} \overline{N_2}),$$

portanto

$$eta \mu_{cx}(\overline{N_2} - \overline{N_1}) = -\ln(rac{Z(\overline{N_2})}{Z(\overline{N_1})},$$

o que nos leva à construção, dado (5.19),

$$\mu_{cx}(\overline{N_2} - \overline{N_1}) = \int_{\overline{N_1}}^{\overline{N_2}} \mu dN.$$

Esta equação é exatamente a construção de Maxwell.

# 5.2.4 Argumento de Hill para o Comportamento de Escala do Pico do Potencial Químico

Como vimos, para volumes finitos, um sistema pode apresentar coexistência de fases em uma faixa de potenciais químicos. Dentro desta faixa, uma das fases é mais provável em uma região de potencial químico, e torna-se menos provável na região complementar.

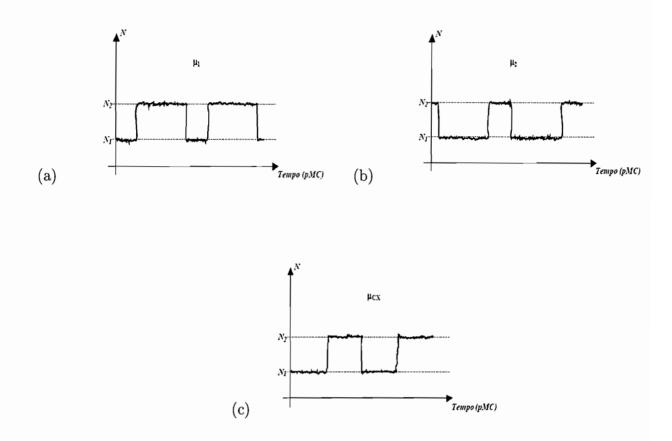


Figura 5.7: Representação qualitativa da dependência do tempo de permanência do sistema nas fases 1 e 2 com o potencial químico para: a) potencial químico acima do de coexistência,  $\mu_1$ ; b) potencial químico abaixo do de coexistência,  $\mu_2$ ; c) potencial químico de coexistência,  $\mu_{cx}$ .

À medida que o volume aumenta, a fase menos provável vai se tornando menor, até que, para volume infinito, desaparece. Na simulação no ensemble grande-canônico, isto significa que o sistema pode ser encontrado em qualquer uma das duas fases, dentro desta faixa de potencial químico, embora permaneça menos "tempo" (figuras 5.7) na fase menos provável.

A figura 5.8 ilustra que é a fase menos provável que contribui para o laço no potencial químico. Assim, o pico do potencial químico coincide com o desaparecimento da fase

menos provável na distribuição de probabilidades do ensemble grande-canônico.

A estimativa de Hill para o comportamento de que o pico de potencial químico escala com o inverso do tamanho da rede ( em duas dimensões), baseia-se no seguintes argumentos:

Considere a probabilidade, no ensemble grande-canônico, de que o sistema tenha um determinado número de partículas N. No potencial químico correspondente ao máximo da curva  $\mu$  vs densidade, que denominaremos  $\mu_{\max}$ , a fase  $(N_1)$  de menor probabilidade deve desaparecer, o que implica em que o máximo  $P(N_1; \mu_{max})$  e o mínimo  $P(N_3; \mu_{max})$ , da distribuição de probabilidades, coincidem. Portanto, a condição para  $\mu_{\max}$  é dada por

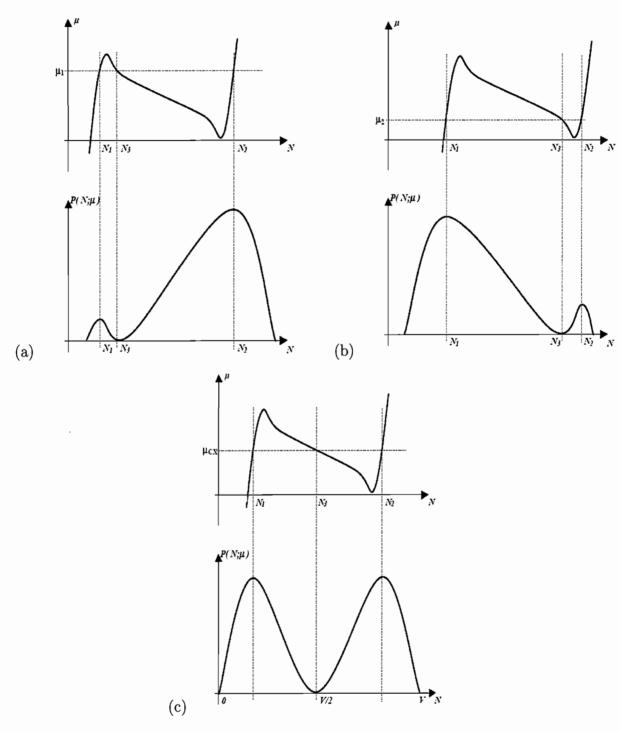
$$P(N_1; \mu_{max}) = P(N_3; \mu_{max})$$
 (5.20)

#### argumento 1

Pode-se escrever a seguinte relação entre as energias livres do sistema puro e do sistema heterogêneo:

$$F_{het}(T, V, N) = \alpha V f_1 + (1 - \alpha) V f_2 + F_{int}$$

onde  $F_{het}$  é a energia livre do sistema heterogêneo,  $\alpha$  representa a fração volumétrica ocupada pela fase 1,  $f_i$  é a densidade de energia livre da fase pura i, e  $F_{int}$  é a contribuição da interface para a energia livre do sistema finito. Para um sistema simétrico (mistura simétrica, ou sistema Ising),  $f_1 = f_2$ , portanto



c!.,

Figura 5.8: Relação qualitativa entre o potencial químico e a distribuição de probabilidades: a) potencial químico acima do de coexistência; b) potencial químico abaixo do de coexistência; c) potencial químico de coexistência. As isotermas foram desenhadas de acordo com o formato obtido nas simulações numéricas (ver as figuras 5.2 e 5.3) .

$$F_{het}(T) = F_{hom}(T) + F_{int} \simeq F_{hom} - CV^{\frac{d-1}{d}},$$
 (5.21)

onde assume-se que a área da interface escala com o volume de qualquer uma das fases, que por sua vez deve ser proporcional a V, onde V é o volume total da rede e d é a dimensão em que trabalhamos.

#### argumento 2

Consideremos o potencial químico de coexistência,  $\mu_{cx}$ . Associamos o máximo na distribuição de probabilidades com um sistema homogêneo no ensemble canônico, e o mínimo, que na coexistência, para este sistema simétrico, deve ocorrer em N=V/2, com o sistema heterogêneo. Podemos então escrever:

$$P(N_1, \mu_{cx}) = e^{\beta \mu N_1} Z(N_1) = e^{\beta (\mu N_1 - N_1 f_{hom})} = e^{\beta PV},$$
 (5.22)

dada a relação termodinâmica  $F(T,V,N)=-PV+\mu N$ . Analogamente, para a probabilidade de N=V/2, utilizando 5.21, obtemos

$$P\left(\frac{V}{2}, \mu_{cx}\right) = e^{\beta PV} - CV^{\frac{d-1}{d}} = P(N_1, \mu_{cx}) - CV^{\frac{d-1}{d}}.$$
 (5.23)

#### argumento 3

Escrevemos a condição (5.20) de forma aproximada, adotando  $N_3 = V/2$  (o que não é verdade, como pode-se ver nas figuras 5.8-a a 5.8-c), isto é,

$$P(N_1, \mu_{max}) \approx P\left(\frac{V}{2}; \mu_{max}\right).$$
 (5.24)

Utilizando a identidade

$$P(N,\mu) = P(N,\mu_{cx})e^{\beta(\mu-\mu_{cx})N}$$

na equação (5.24) temos

$$\ln [P(N_1; \mu_{cx})] + \beta(\mu - \mu_{cx})N_1 = \ln \left[P(\frac{V}{2}; \mu_{cx})\right] + \beta(\mu - \mu_{cx})\frac{V}{2}.$$

Da (5.22), finalmente,

$$\mu_{max} - \mu_{cx} = k_B T \frac{CV^{\frac{d-1}{d}}}{\frac{V}{2} - N_1} \sim V^{-\frac{1}{d}}.$$

Portanto, para d=2,

$$\mu_{max} - \mu_{cx} \propto \frac{1}{L}.$$

Como vimos na seção **5.2.1**, há dificuldades em verificar este comportamento a partir de resultados numéricos.

### 5.2.5 Diagramas de Fase

Baseados na justificativa da seção **5.2.3** acima, construímos o diagrama de fases para a mistura simples através de uma "construção de Maxwell". No caso do sistema simétrico,

ť

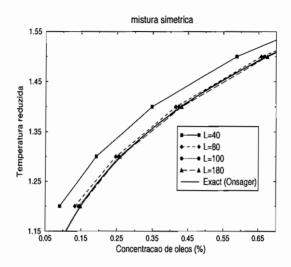


Figura 5.9: Diagrama de fase a partir da construção de Maxwell para diferentes tamanhos de rede, para mistura simétrica, em função da concentração de moléculas solvofóbicas (tipo óleo ou  $\beta$ ).

devido à simetria das isotermas em relação à densidade 0.5, a construção de Maxwell implica em  $\Delta \mu_{cx} = 0$ . Neste caso, as concentrações são obtidas de  $\Delta \mu = 0$ .

A figura 5.9 mostra o resultado desta construção, para diferentes tamanhos de rede. A linha contínua representa o resultado exato para este sistema. Chama atenção a rápida convergência dos resultados da simulação para a linha exata [42] no diagrama de fases.

Na figura 5.10 comparamos linhas de coexistência obtidas pelo presente método com linhas de coexistência obtidas a partir do pico do calor específico a concentração constante, obtidas no trabalho de Shida e Henriques [40]. Observe que a convergência e' ordens de grandeza mais lenta na figura 5.10, em relação à figura 5.9 (levada em conta a diferença de escalas, a diferença é ainda mais gritante).

Este resultado sugere que a medida de potencial químico, e a correspondeente construção de Maxwell, pode ser uma forma mais eficiente de obter a linha de separação de fases. Ressalve-se que, no caso da mistura simétrica, não foi necessário efetuar a integração

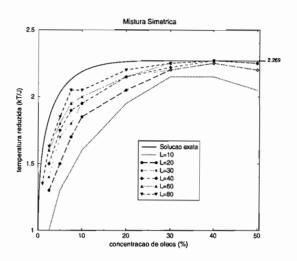


Figura 5.10: Diagrama de fase para mistura simétrica obtido através de simulações envolvendo calor específico [39, 40].

das isotermas. É certo que uma construção de Maxwell de facto, para um sistema que não apresente a simetria deste, pode ser uma tarefa menos trivial, dadas as flutuações de  $\mu$  (figuras 5.3 e 5.5). Se factível, poderá ser mais eficiente. O trabalho de Lomakin e colaboradores [59] é um exemplo em que aparentemente isto foi feito.

Na tentativa de interpretar a relação dos laços com o surgimento da separação de fases, medimos a curva de distribuição de volume agregado em função do tamanho do agregado. Um agregado de n partículas de óleo é constituído de todas as partículas que têm no mínimo um contato entre si.  $V_n$  é o volume global de agregados de tamanho n. Curvas  $V_n$  vs n para três concentrações, e à mesma temperatura, estão representadas na figura 5.11. Observa-se o surgimento da fase densa em óleos, à medida que a concentração aumenta. O exame destas curvas permite identificar o surgimento da separação de fases. Na figura 5.12 apresentamos o resultado deste tipo de análise para diferentes temperaturas. Pode-

se observar que a convergência para o resultado exato, a partir deste critério, é também muito lenta. $^5$ 

Na figura 5.12 estão representadas também as posições dos máximos das isotermas de potencial químico. Verfica-se que, dada uma temperatura, a formação do agregado se dá a uma concentração um pouco além daquela em que ocorre o máximo na isoterma de potencial químico.

Este fato talvez possa ser interpretado à luz da relação entre os laços e a distribuição de probabilidades no ensemble grande canônico (Seções 5.2.2-5.24). No ensemble canônico, temos fixo o número de partículas. Se fixamos o número de partículas em um certo valor  $N_1$  (fig 5.8), correspondente a um máximo da distribuição no ensemble grande-canonico, o sistema permanecerá homogêneo, ainda que com potencial químico "alto". A fase  $N_2$ , embora mais provável em um sistema aberto, não pode surgir devido ao reduzido número de partículas. Assim, no sistema fechado, as duas fases só se manifestam quando há um número suficiente de partículas.

#### 5.3 Dímeros

Tendo estudado a mistura simples, passamos a analisar os dímeros. Neste caso, o sistema será constituído por dímeros, formados por um monômero tipo  $\alpha$  e outro tipo  $\beta$ , e pelo solvente, um monômero do tipo  $\alpha$ . Cada monômero ocupará apenas um sítio da rede e o buraco, neste sistema, será formado por dois sítios vazios que se movimentam juntos como se fossem um dímero.

Nas simulações, a atualização se dá com deslizamentos do dímero, escolhido aleatori-

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Na realidade os critérios de máximo do calor específico e formação de agregado produzem resultados muito parecidos [63].

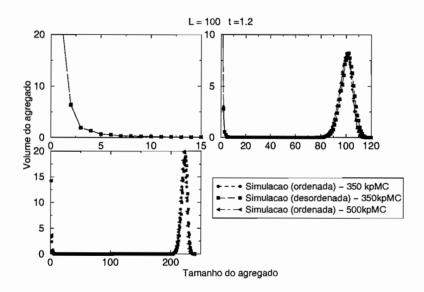


Figura 5.11: Distribuição do volume dos agregados em função do tamanho dos agregados para uma rede L=100 e temperatura reduzida t=1.2, para mistura simétrica. Os dados apresentados correspondem às concentrações de óleo de 0.36% (em cima à esquerda), 1.2% (em cima à direita) e 2.4% (embaixo à esquerda).

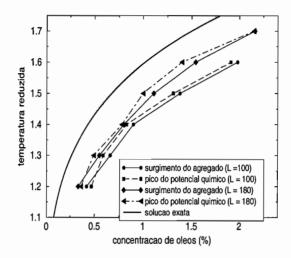


Figura 5.12: Diagrama de fase a partir do pico do potencial químico e do surgimento do agregado, comparando resultados obtidos para redes de tamanho L=100 e L=180 (t=1.5), para mistura simétrica.

amente, sobre a rede. Não foi implementada a troca a distância, como no caso anterior. Neste caso, medimos o potencial químico do surfactante e não a diferença.

Da mesma forma que no caso da mistura simples, também observamos laços no potencial químico (figuras 5.13 e 5.14). Embora não tenhamos dados para concentrações mais altas, para as quais os tempos de relaxação tornam-se proibitívos, é razoável esperar que o potencial químico passe a ser crescente, em concentrações mais altas.

Diferentemente do caso da mistura simétrica, o pico do potencial químico aumenta, para temperaturas baixas, com o aumento da rede (Fig. 5.15). Sendo assim, mesmo no limite do volume tendendo ao infinito, teremos laços nas isotermas de potencial químico. Como consequência, haverá uma distribuição de probabilidade bimodal, em toda uma faixa de potenciais químicos. Na seção Argumento de Hill para comportamento de escala de pico do potencial químico, vemos que se o número de partículas estiver próximo daquele que fornece a posição do mínimo da distribuição das probabilidades, o sistema

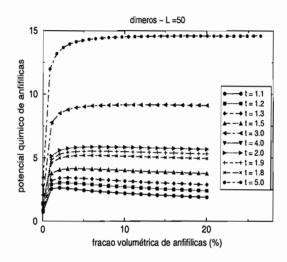


Figura 5.13: Potencial químico de anfifilicas em função da fração volumétrica para diferentes temperaturas em uma rede L=50.

poderá evoluir para qualquer uma das duas fases: diluída ou micelar. Isto ocorre entre o valor máximo (ponto em que a concavidade da curva muda de positiva para negativa) do potencial químico e seu valor mínimo (ponto em que a concavidade da curva muda de negativa para positiva), ou seja, numa faixa de valores. Isto implica na possibilidade de termos uma transição de fase alargada, como proposto anteriormente [40].

No entanto, fica sem resposta a questão da convexidade dos potenciais termodinâmicos pois esta não pode violar a segunda lei da Termodinâmica.

A presença de uma coexistência de densidades em uma faixa de potenciais químicos invalida a construção de Maxwell, nesse caso. No intuito de investigar a relação dos máximos de  $\mu$  com a agregação, medimos a distribuição de volume agregado.

Um exemplo de gráfico mostrando o comportamento do volume ocupado pelas micelas em função do tamanho do agregado, para uma rede L=100 e temperatura reduzida t=1.2, é fornecido pela figura 5.16. O comportamento é bem distinto daquele da mistura

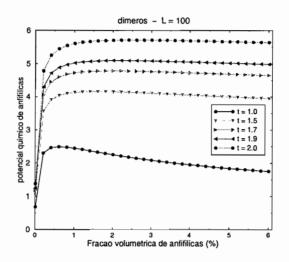


Figura 5.14: Diagrama do potencial químico de anfifilicas em função da fração volumétrica para diferentes temperaturas em uma rede L=100.

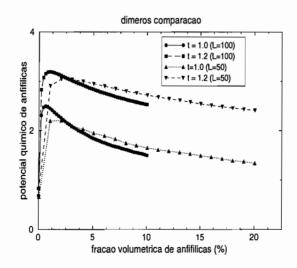


Figura 5.15: Comparação do potencial químico de anfifílicas obtidos para redes L=50 e L=100.

simétrica (ver figura 5.11), pois os agregados micelares são pequenos e os dois picos da distribuição se superpõem. Podemos perceber que há um mínimo se formando entre as frações volumétricas 7.2% e 8.0%, indicando o surgimento da fase micelar. Deste e outros valores obtidos para temperaturas diferentes, podemos construir uma curva de micelização, como a apresentada na figura 5.17.

Na figura, apresentamos também os pontos de máximo de potencial químico. Assim como no caso da mistura simétrica, os pontos da linha de agregação, provenientes das simulações, estão, para uma mesma temperatura, a uma densidade mais baixa. No entanto, há um aumento da distância entre as duas linhas, com a concentração, o que não ocorre na mistura simétrica.

Na figura 5.18, apresentamos uma comparação entre a curva de micelização, obtida da simulação, e a curva obtida pelo tratamento de Cayley. No caso de dímeros (H1T1), diferentemente dos tetrâmeros (H1T3) (ver figura 4.12), não se observa uma aproximação entre os dois resultados. A linha do cálculo de Bethe fica abaixo da linha obtida na simulação.

#### 5.4 Trímeros

No caso dos trímeros, é permitido, nas simulações, o deslizamento dos sítios que as formam. Desta forma, uma molécula pode se curvar sobre si mesma.

Apresentamos aqui, as isotermas de potencial químico, conseguidas através das simulações, para trímeros (5.19). Os laços de potencial químico estão presentes.

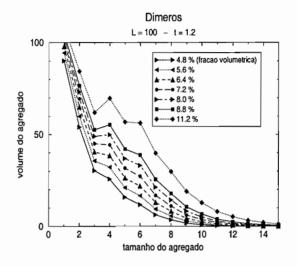


Figura 5.16: Comportamento do volume em função do tamanho do agregado para L=100 e temperatura reduzida igual a t=1.2.

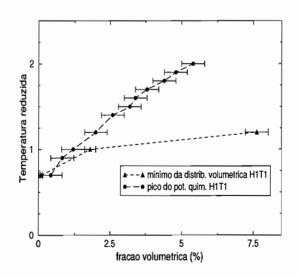


Figura 5.17: Comparação entre pico do potencial químico e formação de agregado.

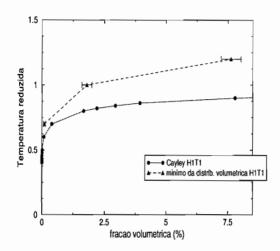


Figura 5.18: Comparação entre resultados da simulação e dos cálculos na rede de Bethe.

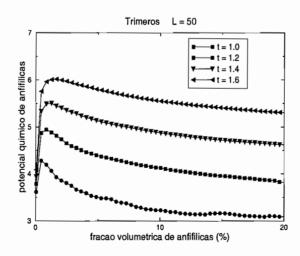


Figura 5.19: Potencial químico versus fração volumétrica para trímeros (tamanho de rede L=50).

## Capítulo 6

## Comentários Finais

Apresentamos neste trabalho um estudo da "transição" de agregação de uma solução diluída de polímeros anfifílicos na rede.

O estudo de anfifilicas, na rede Bethe, mostrou que as isotermas de potencial químico apresentam laços, habitualmente identificados com separação de fases macroscópica. Utilizamos a construção de Maxwell para construir diagramas de fases. A diferença com o tratamento de campo médio de ordem zero, a aproximação de Flory-Huggins, que mostramos corresponder ao limite de coordenação infinita da rede de Bethe, é apenas qualitativa. Na comparação dos resultados do cálculo na rede de Bethe com os das simulações computacionais, a linha de coexistência (de Bethe) se aproxima da linha de micelização (simulação [40]) para H1T3 e fica abaixo da mesma (nossos dados) para H1T1. A hipótese de proximidade das duas linhas (como as mostradas na figura 6.1), provenientes, uma, do cálculo de Bethe, portanto de um cálculo de campo médio, e a outra, das simulações, precisa ser testada para outros índices de polimerização e razões hidrofílicas.

泞

1

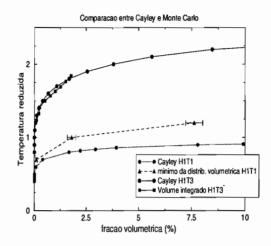


Figura 6.1: Comparação entre resultados obtidos na região central da árvore de Cayley e em simulações (\* [39])

Em relação às simulações, a adaptação proposta neste trabalho para o método de Widom, mostrou-se muito eficiente: como sempre há um buraco na rede, não é necessário sortear um sítio no qual a partícula "fantasma" será inserida.

Observamos a existência de laços nas isotermas de potencial químico da mistura simétrica, cujo desaparecimento com o tamanho verificamos ser bastante lento. Não foi possível verificar a hipótese de Hill para a escala do laço com o tamanho da rede, em parte devido ao aumento das flutuações no potencial químico, crescentes para redes maiores.

Propusemos uma "construção de Maxwell" para as isotermas de potencial químico de sistemas finitos, a partir da relação entre isotermas e a distribuição de probabilidades grande-canônica. Para a mistura simétrica, verificamos que este procedimento leva à uma convergência surpreendente (com o tamanho da rede) para a curva de coexistência exata. Dada a dificuldade de obter uma aproximação do resultado exato a partir de outros métodos [40], a medida de potencial químico, e respectiva construção de Maxwell, poderia

constituir-se como alternativa para a obtenção do diagrama de fases de mistura, no caso de simulações no ensemble canônico.

As isotermas de potencial químico obtidos para a solução diluída de anfifilicas mostram laços, embora seu comportamento com o tamanho da rede seja bem diferente do caso da mistura simétrica. Os laços, aparentemente, tendem a se acentuar com o tamanho da rede, implicando na existência de uma distribuição bimodal de probabilidades em toda uma faixa de potenciais químicos. Esta interpretação poderia estar de acordo com a descrição de uma transição "alargada", mas não é claro como resolver a questão da convexidade do potencial químico.

Em relação à questão que nos propusemos inicialmente, de trazer alguma contribuição na direção de esclarecer qual o modelo mínimo para o fenômeno da micelização, nossos resultados sugerem a possibilidade de uma proximidade entre os diagramas de fases "exatos", obtidos por meio de similações, e os diagramas de fases do sistema inscrito na rede de Bethe. Caso se verifique para outros tipos de surfactantes (HxTy), esta poximidade entre os resultados nos indicaria que, embora não seja capaz de produzir a curva de distribuição de tamanhos, o tratamento na rede de Bethe é uma boa teoria, deslocando o interesse na teoria de gás de micelas. Esta seria útil para descrever a fase micelar, mas não a "transição" de agregação.

# Apêndice A

## Trímeros

Os trímeros serão cade<br/>ias compostas por um monômero do tipo  $\beta$  (tipo solvente) e do<br/>is do tipo  $\alpha$  (solvofóbico).

## A.1 Configurações Possíveis para o Sítio Central

A figura A.1 mostra algumas configurações possíveis para o sítio central. Neste caso, utilizamos um índice extra na variável  $\eta$ , para indicarmos a direção da cadeia. Deste modo, o índice d indicará que o monômero do tipo  $\beta$  do trímero está mais próximo do sítio raiz e o índice u indicará o oposto. Os valores  $\eta=\pm 1, 2u, 2d, -2$  indicarão os monômeros solvofóbicos do trímero enquanto que os valores  $\eta=0,\pm 3$  indicarão o solvente e o monômero solvofílico do trímero, respectivamente.

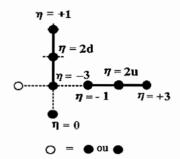


Figura A.1: Exemplo de configuração possível para o sítio central no caso de trímeros.

## A.2 Função de Partição Total

A função de partição total será dada por:

$$\Xi(T, z_A, z_s) = \Xi_C(\eta = 0) + \Xi_C(\eta = -3) + \Xi_C(\eta = -2) + \Xi_C(\eta = -1).$$
 (A.1)

## A.3 Funções de Partição Parciais

• Sítio central:

Se o sítio central estiver ocupado por um solvente, poderemos escrever:

$$\Xi_C \left( \eta = 0 \right) = z_s B_N^q, \tag{A.2}$$

onde

3

$$B_N = \omega_{\beta\beta}\Xi_N (\eta = 0) + \omega_{\beta\beta}\Xi_N (\eta = -3) + \omega_{\alpha\beta}\Xi_N (\eta = -2) + \omega_{\alpha\beta}\Xi_N (\eta = -1). \quad (A.3)$$

Quando o monômero solvofílico estiver no sítio central, teremos:

$$\Xi_C (\eta = -3) = q z_A \Xi_N (\eta = 2d) B_N^{q-1},$$
 (A.4)

$$\Xi_C(\eta = -1) = q z_A \Xi_N(\eta = 2u) A_N^{q-1},$$
 (A.5)

$$\Xi_C(\eta = -2) = q(q-1) z_A \Xi_N(\eta = 1) \Xi_N(\eta = 3) A_N^{q-2}.$$
 (A.6)

onde

$$A_N = \omega_{\alpha\beta} \Xi_N (\eta = 0) + \omega_{\alpha\beta} \Xi_N (\eta = -3) + \omega_{\alpha\alpha} \Xi_N (\eta = -2) + \omega_{\alpha\alpha} \Xi_N (\eta = -1). \quad (A.7)$$

• Camada l:

A figura A.2 indica as possibilidades de ocupação para o sítio raiz da camada  $l^1$ .

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Neste caso, consideramos que estamos longe da camada mais externa da árvore.

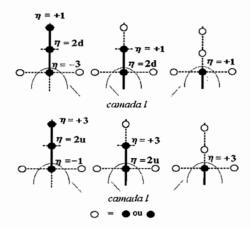


Figura A.2: Algumas das possibilidades de ocupação do sítio raiz da camada l.

De forma análoga ao caso dos dímeros e ao ítem anterior, obtemos as seguintes funções de partição parciais:

$$\Xi_l(-3) = rz_A\Xi_{l-1}(2d)B_{l-1}^{r-1},$$
 (A.8)

$$\Xi_l(-1) = rz_A\Xi_{l-1}(2u)A_{l-1}^{r-1},$$
 (A.9)

$$\Xi_l(-2) = r(r-1) z_A \Xi_{l-1}(1) \Xi_{l-1}(3) A_{l-1}^{r-2},$$
 (A.10)

$$\Xi_l(2u) = rz_A\Xi_{l-1}(3)A_{l-1}^{r-1},$$
 (A.11)

$$\Xi_l(2d) = rz_A\Xi_{l-1}(1)A_{l-1}^{r-1},$$
 (A.12)

$$\Xi_l(\eta 3) = z_A B_{l-1}^r, \tag{A.13}$$

$$\Xi_l(1) = z_A A_{l-1}^r,$$
 (A.14)

$$\Xi_l(0) = z_s B_{l-1}^r,$$
 (A.15)

onde utilizamos a notação  $\Xi_{l}\left(\eta=a\right)=\Xi_{l}\left(a\right).$ 

Então, a função de partição parcial será:

$$\Xi(T, z_A, z_s) = z_s B_N^q + q z_A \left[ \Xi_N(2d) B_N^{q-1} + \Xi_N(2u) A_N^{q-1} + q (q-1) z_A \Xi_N(1) \Xi_N(3) A_N^{q-2} \right]. \tag{A.16}$$

#### A.4 Densidade no Sítio Central

Fazendo

$$R_{o_l} = \frac{B_l}{A_l},\tag{A.17}$$

obtemos

$$\rho = \frac{qz_A \left[ \frac{\Xi_N(2d)}{A_N} R_{o_N}^{q-1} + \frac{\Xi_N(2u)}{A_N} + q \left( q - 1 \right) \frac{\Xi_N(1)}{A_N} \frac{\Xi_N(3)}{A_N} \right]}{z_s R_{o_N}^q + qz_A \left[ \frac{\Xi_N(2d)}{A_N} R_{o_N}^{q-1} + \frac{\Xi_N(2u)}{A_N} + q \left( q - 1 \right) \frac{\Xi_N(1)}{A_N} \frac{\Xi_N(3)}{A_N} \right]}.$$
 (A.18)

Como no caso dos dímeros, utilizamos as equações anteriores e a relação (4.43) para escrever:

$$A_l = A_{l-1}^r D_{l-1}, (A.19)$$

com

$$D_{l-1} = z_s \omega^{-1} R_{o_{l-1}}^r + \omega^{-1} r z_A \frac{\Xi_{l-1}(2d)}{A_{l-1}} R_{o_{l-1}}^{r-1} + \omega r z_A \frac{\Xi_{l-1}(2u)}{A_{l-1}} + + r (r-1) \omega z_A \frac{\Xi_{l-1}(1)}{A_{l-1}} \frac{\Xi_{l-1}(3)}{A_{l-1}},$$
(A.20)

e

$$B_l = A_{l-1}^r E_{l-1}, \tag{A.21}$$

onde

$$E_{l-1} = z_s \omega R_{o_{l-1}}^r + \omega r z_A \frac{\Xi_{l-1}(2d)}{A_{l-1}} R_{o_{l-1}}^{r-1} + \omega^{-1} r z_A \frac{\Xi_{l-1}(2u)}{A_{l-1}} + + r (r-1) \omega^{-1} z_A \frac{\Xi_{l-1}(1)}{A_{l-1}} \frac{\Xi_{l-1}(3)}{A_{l-1}}.$$
(A.22)

## Relações de Recorrência para as Razões $\Xi_l(\eta)/A_l$

$$\frac{\Xi_l(1)}{A_l} = \frac{z_A}{D_{l-1}},\tag{A.23}$$

$$\frac{\Xi_l(3)}{A_l} = \frac{z_A}{D_{l-1}} R_{o_{l-1}}^r, \tag{A.24}$$

$$\frac{\Xi_{l}(3)}{A_{l}} = \frac{z_{A}}{D_{l-1}} R_{o_{l-1}}^{r},$$

$$\frac{\Xi_{l}(2u)}{A_{l}} = \frac{rz_{A}^{2}}{D_{l-1}} \frac{R_{o_{l-2}}^{r}}{D_{l-2}},$$
(A.24)

$$\frac{\Xi_l(2d)}{A_l} = \frac{rz_A^2}{D_{l-1}} \frac{1}{D_{l-2}},\tag{A.26}$$

APÊNDICE A. TRÍMEROS

100

$$\frac{\Xi_l(-3)}{A_l} = \frac{r^2 z_A^3}{D_{l-1}} \frac{R_{o_{l-1}}^r}{D_{l-2} D_{l-3}}, \tag{A.27}$$

$$\frac{\Xi_l(-1)}{A_l} = \frac{r^2 z_A^3}{D_{l-1} D_{l-2} D_{l-3}},$$
(A.28)

$$\frac{\Xi_l(-2)}{A_l} = r(r-1)\frac{z_A^3}{D_{l-1}}\frac{R_{o_{l-2}}^r}{D_{l-2}^2}.$$
 (A.29)

## A.6 Encontrando as Soluções no Ponto Fixo

No ponto fixo teremos

$$\frac{\Xi(1)}{A} = \frac{z_A}{D} = R_1,$$
 (A.30)

$$\frac{\Xi(3)}{A} = \frac{z_A}{D} R_o^r = R_1 R_o^r, \tag{A.31}$$

$$\frac{\Xi(2u)}{A} = r \left[\frac{z_A}{D}\right]^2 R_o^r = r R_1^2 R_o^r, \tag{A.32}$$

$$\frac{\Xi(2d)}{A} = r \left[\frac{z_A}{D}\right]^2 = rR_1^2. \tag{A.33}$$

As outras relações não entram diretamente nos cálculos e portanto foram suprimidas. Das equações (A.6) obtemos que

$$\rho = \frac{3qz_A r R_1^2 R_o^r}{z_s R_o^r + 3qz_A r R_1^2 R_o^r}.$$
 (A.34)

Assim,

$$R_1^2 = \frac{z_s R_o f(\rho)}{q r z_A},\tag{A.35}$$

onde

$$f(\rho) = \frac{\rho}{3(1-\rho)}. (A.36)$$

## A.7 Encontrando $R_o$

Como

$$R_o = \frac{B}{A} = \frac{E}{D},$$

temos que

$$R_o^3 + \frac{\omega^{-2}}{(2r-1)f(\rho)} [q - (r-1)f(\rho)] R_o^2 - \frac{\omega^{-2}}{(2r-1)f(\rho)} [q + rf(\rho)] R_o = 0. \quad (A.37)$$

Resolvendo a equação acima encontramos a solução para  $R_o.$ 

## A.8 Equação das Atividades em Função da Densidade

Com base na relação

$$\frac{R_1}{z_A} = \frac{R_o}{E},$$

encontramos que

$$z_D = \frac{f(\rho)}{q} \frac{R_o^{\frac{2r}{3} - \frac{1}{3}}}{\sqrt[3]{r}} \left[ \frac{\omega q}{f(\rho)} + \omega r + \omega^{-1} r R_o + (r - 1) \omega^{-1} R_o \right]^{\frac{2}{3}}.$$
 (A.38)

Temos ainda que

$$\ln z_D = \beta \left(\frac{\mu_A}{3} - \mu_s\right),\tag{A.39}$$

ou ainda,

$$\frac{1}{\epsilon} \left( \frac{\mu_A}{3} - \mu_s \right) = \frac{\ln z_D}{\ln \omega},\tag{A.40}$$

onde

$$\omega = \exp\left[\beta\epsilon\right]. \tag{A.41}$$

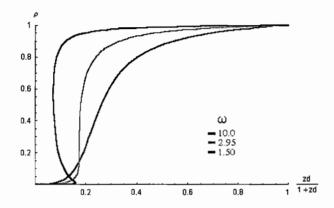


Figura A.3: Gráfico da densidade do sítio central em função de  $\frac{z_D}{z_D+1}$  para trímeros.

## A.9 Gráficos

Os gráficos referentes às equações (A.38) e (A.40) são apresentados nas figuras (A.3) e (A.4), respectivamente.

Assim como no caso dos dímeros, a figura (A.3) apresenta duas densidades para uma mesma razão  $\frac{z_D}{z_D+1}$  em baixas temperaturas. À medida que a temperatura aumenta os laços desaparecem. Isto também pode ser visto através das isotermas de potencial químico (figura A.4).

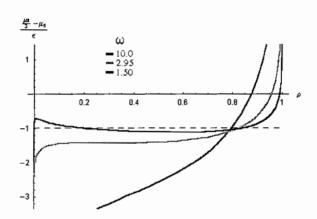


Figura A.4: Isotermas do potencial químico vs densidade de anfifílica por sítio para o caso de trímeros. Observa-se laços para temperturas pequenas ( $\omega=10$ ).

# Apêndice B

# Tetrâmeros

Teremos dois casos para os tetrâmeros: H2T2 e H1T3, segundo a notação de Larson. A seguir, apresentamos o estudo destes dois polímeros na rede de Bethe.

## B.1 Caso A (H2T2)

Neste caso, o tetrâmero é composto por dois monômeros do tipo  $\beta$  (tipo solvente) e dois monômeros solvofóbicos (tipo  $\alpha$ ). Usamos, novamente, a variável  $\eta$  e os índices u e d para indicar o tipo e a posição dos monômeros em relação ao sítio raiz de uma determinada camada. Teremos  $\eta = 0, 3u, 3d, -3, \pm 4$  para caracterizar os monômeros do tipo  $\beta$  e  $\eta = \pm 1, 2u, 2d, -2$  para os do tipo  $\alpha$ . A figura B.1 indica as possibilidades de ocupação para o sítio central.

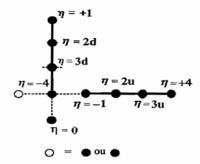


Figura B.1: Exemplo de ocupação do sítio central para ilustrar o uso da variável  $\eta.$ 

#### Função de partição total

A função de partição total, para o sítio central, será dada por:

$$\Xi(T, z_A, z_s) = \Xi_C(\eta = 0) + \sum_{i=1}^4 \Xi_C(\eta = -i).$$
 (B.1)

#### Funções de partição parciais

#### • Para o sítio central:

Para o sítio central teremos as seguintes funções de partição parciais:

$$\Xi_{C}(\eta = 0) = z_{s} \left[\omega_{\beta\beta}\Xi_{N}(\eta = 0) + \omega_{\beta\beta}\Xi_{N}(\eta = -4) + \omega_{\beta\beta}\Xi_{N}(\eta = -3) + \omega_{\alpha\beta}\Xi_{N}(\eta = -2) + \omega_{\alpha\beta}\Xi_{N}(\eta = -1)\right]^{q},$$
(B.2)

ou ainda,

$$\Xi_C (\eta = 0) = z_s B_N^q, \tag{B.3}$$

onde

$$B_{N} = \omega_{\beta\beta}\Xi_{N} (\eta = 0) + \omega_{\beta\beta}\Xi_{N} (\eta = -4) + \omega_{\beta\beta}\Xi_{N} (\eta = -3) + \omega_{\alpha\beta}\Xi_{N} (\eta = -2) + \omega_{\alpha\beta}\Xi_{N} (\eta = -1).$$
(B.4)

Temos ainda que

$$\Xi_C(\eta = -4) = q z_A \Xi_N(\eta = 3d) B_N^{q-1},$$
 (B.5)

$$\Xi_C(\eta = -3) = q(q-1) z_A \Xi_N(\eta = 4) \Xi_N(\eta = 2d) B_N^{q-2},$$
 (B.6)

$$\Xi_C(\eta = -2) = q(q-1) z_A \Xi_N(\eta = 1) \Xi_N(\eta = 3u) A_N^{q-2},$$
 (B.7)

$$\Xi_C(\eta = -1) = q z_A \Xi_N(\eta = 2u) A_N^{q-1},$$
 (B.8)

onde

$$A_{N} = \omega_{\alpha\beta}\Xi_{N} (\eta = 0) + \omega_{\alpha\beta}\Xi_{N} (\eta = -4) + \omega_{\alpha\beta}\Xi_{N} (\eta = -3) + \omega_{\alpha\alpha}\Xi_{N} (\eta = -2) + \omega_{\alpha\alpha}\Xi_{N} (\eta = -1).$$
(B.9)

• Para a camada *l*:

De forma semelhante ao que foi proposto no ítem anterior, considerando que estamos longe da camada mais externa da árvore, temos que

$$\Xi_l(0) = z_s B_{l-1}^r, (B.10)$$

$$\Xi_l(-4) = rz_A\Xi_{l-1}(\eta = 3d) B_{l-1}^{r-1},$$
(B.11)

$$\Xi_l(-3) = r(r-1) z_A \Xi_{l-1}(4) \Xi_{l-1}(2d) B_{l-1}^{r-2},$$
 (B.12)

$$\Xi_l(-2) = r(r-1) z_A \Xi_{l-1}(1) \Xi_{l-1}(3u) A_{l-1}^{r-2},$$
 (B.13)

$$\Xi_l(-1) = rz_A\Xi_{l-1}(2u)A_{l-1}^{r-1},$$
(B.14)

onde utilizamos a notação  $\Xi_{l}\left(\eta=a\right)=\Xi_{l}\left(a\right)$ .

Os demais casos são mostrados na figura B.2,

e possuem as seguintes funções de partição parciais:

$$\Xi_l(3d) = rz_A\Xi_{l-1}(2d)B_{l-1}^{r-1},$$
 (B.15)

$$\Xi_l(2d) = rz_A\Xi_{l-1}(1)A_{l-1}^{r-1},$$
 (B.16)

$$\Xi_l(1) = z_A A_{l-1}^r,$$
 (B.17)

$$\Xi_l(2u) = rz_A\Xi_{l-1}(3u)A_{l-1}^{r-1},$$
 (B.18)

$$\Xi_l(3u) = rz_A\Xi_{l-1}(4)B_{l-1}^{r-1},$$
 (B.19)

$$\Xi_l(4) = z_A B_{l-1}^r.$$
 (B.20)

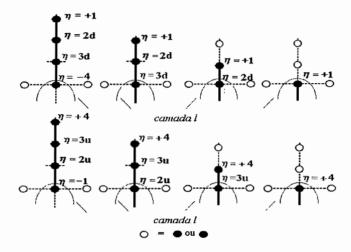


Figura B.2: Algumas configurações possíveis para o sítio raiz de uma camada l qualquer do interior da rede.

#### Densidade no sítio central

Se

$$R_{o_l} = \frac{B_l}{A_l},\tag{B.21}$$

então

$$\rho = \frac{qz_A C_N}{z_s R_{o_N}^q + qz_A C_N},\tag{B.22}$$

onde

$$C_{N} = \frac{\Xi_{N}(3d)}{A_{N}} R_{o_{N}}^{q-1} + \frac{\Xi_{N}(2u)}{A_{N}} +$$

$$+ (q-1) \left[ \frac{\Xi_{N}(4)}{A_{N}} \frac{\Xi_{N}(2d)}{A_{N}} R_{o_{N}}^{q-2} + \frac{\Xi_{N}(1)}{A_{N}} \frac{\Xi_{N}(3u)}{A_{N}} \right].$$
(B.23)

#### Relações de recorrência

Utilizando (4.43), podemos obter as seguintes relações:

$$A_l = A_{l-1}^r D_{l-1}, (B.24)$$

onde

$$D_{l-1} = \omega^{-1} z_{s} R_{o_{l-1}}^{r} + \omega^{-1} r (r-1) z_{A} \frac{\Xi_{l-1} (4)}{A_{l-1}} \frac{\Xi_{l-1} (2d)}{A_{l-1}} R_{o_{l-1}}^{r-2} +$$

$$+ \omega^{-1} r z_{A} \frac{\Xi_{l-1} (3d)}{A_{l-1}} R_{o_{l-1}}^{r-1} + \omega r (r-1) z_{A} \frac{\Xi_{l-1} (1)}{A_{l-1}} \frac{\Xi_{l-1} (3u)}{A_{l-1}} +$$

$$+ \omega r z_{A} \frac{\Xi_{l-1} (2u)}{A_{l-1}},$$
(B.25)

$$B_l = A_{l-1}^r E_{l-1}, (B.26)$$

com

37

$$E_{l-1} = \omega z_{s} R_{o_{l-1}}^{r} + \omega r (r-1) z_{A} \frac{\Xi_{l-1}(4)}{A_{l-1}} \frac{\Xi_{l-1}(2d)}{A_{l-1}} R_{o_{l-1}}^{r-2} + + \omega r z_{A} \frac{\Xi_{l-1}(3d)}{A_{l-1}} R_{o_{l-1}}^{r-1} + \omega^{-1} r (r-1) z_{A} \frac{\Xi_{l-1}(1)}{A_{l-1}} \frac{\Xi_{l-1}(3u)}{A_{l-1}} + + \omega^{-1} r z_{A} \frac{\Xi_{l-1}(2u)}{A_{l-1}}.$$
(B.27)

#### Relações de recorrência para as razões $\Xi_{l}\left(\eta\right)/A_{l}$

Seguindo o mesmo processo utilizado nos casos anteriores, encontramos

$$\frac{\Xi_l(1)}{A_l} = \frac{z_A}{D_{l-1}},\tag{B.28}$$

$$\frac{\Xi_l(4)}{A_l} = \frac{z_A}{D_{l-1}} R_{o_{l-1}}^r, \tag{B.29}$$

$$\frac{\Xi_l(2d)}{A_l} = \frac{rz_A^2}{D_{l-1}D_{l-2}},\tag{B.30}$$

$$\frac{\Xi_{l}(2d)}{A_{l}} = \frac{rz_{A}^{2}}{D_{l-1}D_{l-2}},$$

$$\frac{\Xi_{l}(3u)}{A_{l}} = \frac{rz_{A}^{2}}{D_{l-1}D_{l-2}}R_{o_{l-1}}^{r-1}R_{o_{l-2}}^{r},$$
(B.30)
$$\Xi_{l}(3d) = \frac{rz_{A}^{2}}{D_{l-1}D_{l-2}}R_{o_{l-1}}^{r-1}R_{o_{l-2}}^{r},$$
(B.31)

$$\frac{\Xi_l(3d)}{A_l} = \frac{r^2 z_A^3}{D_{l-1} D_{l-2} D_{l-3}},$$
(B.32)

$$\frac{\Xi_{l}(3d)}{A_{l}} = \frac{r^{2}z_{A}^{3}}{D_{l-1}D_{l-2}D_{l-3}},$$

$$\frac{\Xi_{l}(2u)}{A_{l}} = \frac{r^{2}z_{A}^{3}}{D_{l-1}D_{l-2}D_{l-3}}R_{o_{l-2}}^{r-1}R_{o_{l-3}}^{r}.$$
(B.32)

#### Encontrando as soluções no ponto fixo

No ponto fixo teremos

$$\frac{\Xi(1)}{A} = \frac{z_A}{D} = R_1,$$
 (B.34)

$$\frac{\Xi(4)}{A} = \frac{z_A}{D} R_o^r = R_1 R_o^r, \tag{B.35}$$

$$\frac{\Xi(2d)}{A} = \frac{rz_A^2}{D^2} = rR_1^2, \tag{B.36}$$

$$\frac{\Xi(3u)}{A} = \frac{rz_A^2}{D^2}R_o^{2r-1} = rR_1^2R_o^{2r-1},$$
 (B.37)

$$\frac{\Xi(2u)}{A} = \frac{r^2 z_A^3}{D^3} R_o^{2r-1} = r^2 R_1^3 R_o^{2r-1}, \tag{B.38}$$

$$\frac{\Xi(3d)}{A} = \frac{r^2 z_A^3}{D^3} R_o^{r-1} = r^2 R_1^3 R_o^{r-1}.$$
 (B.39)

Então,

$$\rho = \frac{rqz_{A}R_{1}^{3} \left\{2rR_{o}^{2r-1} + (q-1)\left[R_{o}^{2r-3} + R_{o}^{2r-1}\right]\right\}}{z_{s}R_{o}^{r+1} + rqz_{A}R_{1}^{3} \left\{2rR_{o}^{2r-1} + (q-1)\left[R_{o}^{2r-3} + R_{o}^{2r-1}\right]\right\}} = \frac{rqz_{A}R_{1}^{3} \left\{2rR_{o}^{r-1} + (q-1)\left[R_{o}^{r-3} + R_{o}^{r-1}\right]\right\}}{z_{s}R_{o} + rqz_{A}R_{1}^{3} \left\{2rR_{o}^{r-1} + (q-1)\left[R_{o}^{r-3} + R_{o}^{r-1}\right]\right\}}.$$
(B.40)

Logo,

$$R_1^3 = \frac{z_s R_o \rho}{(1-\rho) r q z_A \left\{2r + (q-1) \left[R_o^{-2} + 1\right]\right\} R_o^{r-1}}.$$
 (B.41)

#### Encontrando $R_o$

Temos que

$$R_o = \frac{E}{D},\tag{B.42}$$

e das relações (B.25) e (B.27), obtemos:

$$R_o^4 + R_o^3 \frac{3\omega^{-2}}{[2r-1]f(\rho)} - \frac{R_o^2}{[2r-1]} \frac{[3+rf(\rho)]}{f(\rho)} - \frac{R_o[r-1-\omega^{-2}r]}{[2r-1]f(\rho)} - \frac{1}{[2r-1]f(\rho)} = 0,$$
(B.43)

onde

$$f(\rho) = \frac{\rho}{q(1-\rho)}. (B.44)$$

Resolvendo a equação (B.43) encontramos a solução para  $R_o$ .

#### Equação das atividades em função da densidade

A partir de

$$\frac{R_1}{z_A} = \frac{R_o}{E},$$

encontramos, após alguns cálculos, que

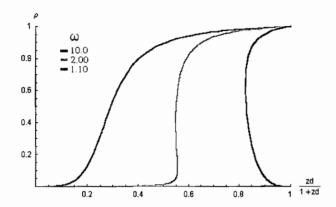


Figura B.3: Gráfico da densidade para o caso A dos tetrâmeros.

$$z_{D} = \frac{R_{o}^{\frac{r}{2} - \frac{1}{4}}}{r^{\frac{1}{2}}F} f(\rho) \left\{ \frac{\omega F}{f(\rho)} + [2r - 1] \left[ \omega + \omega^{-1} R_{o} \right] \right\}^{\frac{3}{4}},$$
 (B.45)

onde

$$F = 3 + rR_o^{-2}, (B.46)$$

e

$$z_D = \frac{z_A}{z_s}.$$

#### Gráficos

Nas figuras (B.3) e (B.4) são mostrados os gráficos referentes à razão das atividades dos monômeros e da diferença de potencial químico por sítio, respectivamente.

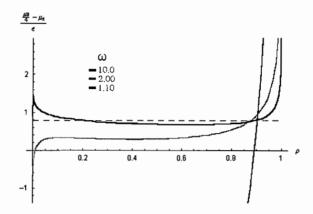


Figura B.4: Diferença de potencial químico para tetrâmeros (caso A).

Para baixas temperaturas  $(t=\frac{1}{\ln \omega})$ , temos a presença de laços nas isotermas da diferença de potencial químico em função da densidade de anfifílicas  $\rho$ . O mesmo acontece para  $\rho$  em função da razão  $\frac{z_D}{z_D+1}$ . Com o aumento da temperatura estes laços diminuem até desaparecerem.

## B.2 Caso B (H1T3)

Neste sistema, o tetrâmero é composto por um monômero solvofílico (tipo  $\beta$ ) e três monômeros solvofóbicos (tipo  $\alpha$ ). Como no caso A, teremos  $\eta=0,\pm 4$  para caracterizar os monômeros do tipo  $\beta$  e  $\eta=\pm 1, 2u, 2d, -2, 3u, 3d, -3$  para os do tipo  $\alpha$ . A figura B.5 apresenta as possibilidades de ocupação para o sítio central.

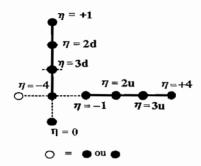


Figura B.5: Exemplo de configuração para o sítio central.

#### Função de partição total

A função de partição total é dada por:

$$\Xi(T, z_A, z_s) = \Xi_C(\eta = 0) + \sum_{i=1}^4 \Xi_C(\eta = -i).$$
 (B.47)

### Funções de partição parciais

• Para o sítio central:

$$\Xi_C(\eta = 0) = z_S B_N^q, \tag{B.48}$$

com

$$B_{N} = \omega_{\beta\beta} \left[ \Xi_{N} (\eta = 0) + \Xi_{N} (\eta = -4) \right] + \omega_{\alpha\beta} \left[ \Xi_{N} (\eta = -3) + \Xi_{N} (\eta = -2) + \Xi_{N} (\eta = -1) \right].$$
(B.49)

Temos ainda que

$$\Xi_C (\eta = -4) = q z_A \Xi_N (\eta = 3d) B_N^{q-1},$$
 (B.50)

$$\Xi_C (\eta = -3) = q (q - 1) z_A \Xi_N (\eta = 4) \Xi_N (\eta = 2d) A_N^{q-2},$$
 (B.51)

$$\Xi_C (\eta = -2) = q (q - 1) z_A \Xi_N (\eta = 1) \Xi_N (\eta = 3u) A_N^{q-2},$$
 (B.52)

$$\Xi_C(\eta = -1) = q z_A \Xi_N(\eta = 2u) A_N^{q-1},$$
 (B.53)

onde

$$A_{N} = \omega_{\alpha\beta} \left[ \Xi_{N} (\eta = 0) + \Xi_{N} (\eta = -4) \right] + \omega_{\alpha\alpha} \left[ \Xi_{N} (\eta = -3) + \Xi_{N} (\eta = -2) + \Xi_{N} (\eta = -1) \right].$$
(B.54)

• Para a camada  $l^1$ :

$$\Xi_l(0) = z_s B_{l-1}^r, (B.55)$$

$$\Xi_l(-4) = rz_A\Xi_{l-1}(3d)B_{l-1}^{r-1},$$
 (B.56)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Devemos considerar que estamos longe da camada mais externa da árvore.

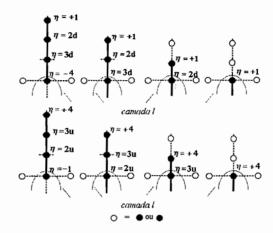


Figura B.6: Possíveis configurações para o sítio raiz da camada l.

$$\Xi_l(-3) = r(r-1) z_A \Xi_{l-1}(4) \Xi_{l-1}(2d) A_{l-1}^{r-2},$$
 (B.57)

$$\Xi_{l}(-2) = r(r-1) z_{A} \Xi_{l-1}(1) \Xi_{l-1}(3u) A_{l-1}^{r-2},$$
 (B.58)

$$\Xi_l(-1) = rz_A\Xi_{l-1}(2u)A_{l-1}^{r-1},$$
 (B.59)

onde utilizamos a notação  $\Xi_l (\eta = a) = \Xi_l (a)$ .

As demais funções serão dadas por:

$$\Xi_l(\eta = 3d) = rz_A \Xi_{l-1}(\eta = 2d) A_{l-1}^{r-1},$$
 (B.60)

$$\Xi_l (\eta = 2d) = r z_A \Xi_{l-1} (\eta = 1) A_{l-1}^{r-1},$$
 (B.61)

$$\Xi_l(\eta = 1) = z_A A_{l-1}^r,$$
 (B.62)

$$\Xi_l (\eta = 2u) = r z_A \Xi_{l-1} (\eta = 3u) A_{l-1}^{r-1},$$
 (B.63)

$$\Xi_l(\eta = 3u) = rz_A\Xi_{l-1}(\eta = 4)A_{l-1}^{r-1},$$
 (B.64)

$$\Xi_l (\eta = 4) = z_A B_{l-1}^r.$$
 (B.65)

#### Densidade no sítio central

Se

$$R_{o_l} = \frac{B_l}{A_l},$$

então

$$\rho = \frac{qz_A C_N'}{z_s R_{o_N}^q + qz_A C_N'},\tag{B.66}$$

onde

$$C'_{N} = \frac{\Xi_{N}(3d)}{A_{N}} R_{oN}^{q-1} + \frac{\Xi_{N}(2u)}{A_{N}} + + (q-1) \left[ \frac{\Xi_{N}(4)}{A_{N}} \frac{\Xi_{N}(2d)}{A_{N}} + \frac{\Xi_{N}(1)}{A_{N}} \frac{\Xi_{N}(3u)}{A_{N}} \right].$$
 (B.67)

# Relações de recorrência para as razões $\Xi_{l}\left(\eta\right)/A_{l}$

Seguindo o mesmo processo utilizado nos casos anteriores, encontramos

$$\frac{\Xi_l(1)}{A_l} = \frac{z_A}{D_{l-1}},\tag{B.68}$$

$$\frac{\Xi_l(4)}{A_l} = \frac{z_A}{D_{l-1}} R_{o_{l-1}}^r, \tag{B.69}$$

$$\frac{\Xi_l(2d)}{A_l} = \frac{rz_A^2}{D_{l-1}D_{l-2}},\tag{B.70}$$

$$\frac{\Xi_l(3u)}{A_l} = \frac{rz_A^2}{D_{l-1}D_{l-2}}R_{o_{l-2}}^r, \tag{B.71}$$

$$\frac{\Xi_l(3d)}{A_l} = \frac{r^2 z_A^3}{D_{l-1} D_{l-2} D_{l-3}},\tag{B.72}$$

$$\frac{\Xi_{l}(3d)}{A_{l}} = \frac{r^{2}z_{A}^{3}}{D_{l-1}D_{l-2}D_{l-3}},$$

$$\frac{\Xi_{l}(2u)}{A_{l}} = \frac{r^{2}z_{A}^{3}}{D_{l-1}D_{l-2}D_{l-3}}R_{o_{l-3}}^{r},$$
(B.72)

onde temos as relações

$$A_{l} = A_{l-1}^{r} D_{l-1},$$
  
 $B_{l} = A_{l-1}^{r} E_{l-1},$ 

com

$$D_{l-1} = z_s \omega^{-1} R_{o_{l-1}}^r + \omega^{-1} r z_A \frac{\Xi_{l-1} (3d)}{A_{l-1}} R_{o_{l-1}}^{r-1} + + \omega r (r-1) z_A \frac{\Xi_{l-1} (4)}{A_{l-1}} \frac{\Xi_{l-1} (2d)}{A_{l-1}} + + \omega r (r-1) z_A \frac{\Xi_{l-1} (1)}{A_{l-1}} \frac{\Xi_{l-1} (3u)}{A_{l-1}} + + \omega r z_A \frac{\Xi_{l-1} (2u)}{A_{l-1}},$$
(B.74)

$$E_{l-1} = z_s \omega R_{o_{l-1}}^r + \omega r z_A \frac{\Xi_{l-1} (3d)}{A_{l-1}} R_{o_{l-1}}^{r-1} +$$

$$+ \omega^{-1} r (r-1) z_A \frac{\Xi_{l-1} (4)}{A_{l-1}} \frac{\Xi_{l-1} (2d)}{A_{l-1}} +$$

$$+ \omega^{-1} r (r-1) z_A \frac{\Xi_{l-1} (1)}{A_{l-1}} \frac{\Xi_{l-1} (3u)}{A_{l-1}} +$$

$$+ \omega^{-1} r z_A \frac{\Xi_{l-1} (2u)}{A_{l-1}},$$
(B.75)

e

$$\omega_{\alpha\alpha} = \omega_{\beta\beta} = \omega \quad e \quad \omega_{\alpha\beta} = \omega^{-1}.$$

#### Encontrando as soluções no ponto fixo

No ponto fixo teremos

$$\frac{\Xi(1)}{A} = \frac{z_A}{D} = R_1 \tag{B.76}$$

$$\frac{\Xi(4)}{A} = \frac{z_A}{D} R_o^r = R_1 R_o^r \tag{B.77}$$

$$\frac{\Xi(2d)}{A} = \frac{rz_A^2}{D^2} = rR_1^2 \tag{B.78}$$

$$\frac{\Xi(3u)}{A} = \frac{rz_A^2}{D^2} R_o^r = rR_1^2 R_o^r$$
 (B.79)

$$\frac{\Xi(2u)}{A} = \frac{r^2 z_A^3}{D^3} R_o^r = r^2 R_1^3 R_o^r \tag{B.80}$$

$$\frac{\Xi(3d)}{A} = \frac{r^2 z_A^3}{D^3} = r^2 R_1^3 \tag{B.81}$$

Assim,

$$\rho = \frac{4qz_A r^2 R_1^3}{z_S R_o + 4qz_A r^2 R_1^3},\tag{B.82}$$

e

$$R_1^3 = \frac{z_s R_o f(\rho)}{z_A r^2},\tag{B.83}$$

onde

$$f(\rho) = \frac{\rho}{4q(1-\rho)}.$$
 (B.84)

### Encontrando $R_o$

Temos que

$$R_o = \frac{E}{D},\tag{B.85}$$

e das relações (B.74) e (B.75), obtemos:

$$R_o^2 + \frac{R_o \omega^{-2}}{[3r-2]} \left[ \frac{1}{f(\rho)} - 2(r-1) \right] - \frac{1}{[3r-2]} \left[ \frac{1}{f(\rho)} + r \right] = 0$$
 (B.86)

#### Equação das atividades em função da densidade

A partir de

$$\frac{R_1}{z_A} = \frac{R_o}{E},$$

encontramos, após alguns cálculos, que

$$z_D = \frac{R_o^{\frac{3r}{4} - \frac{1}{2}}}{r^{\frac{1}{2}}} f(\rho) \left[ \frac{1}{f(\rho)} + \omega r + \omega^{-1} R_o (3r - 2) \right]^{\frac{3}{4}},$$
 (B.87)

onde

$$z_D = \frac{z_A}{z_s}.$$

#### Gráficos

As figuras B.7 e B.8 apresentam os gráficos para a equação (B.87) e para a diferença de potencial químico.

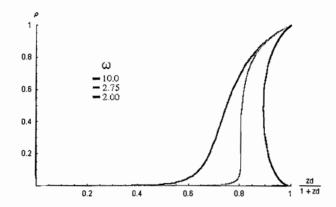


Figura B.7: Gráfico da densidade para o caso B dos tetrâmeros.

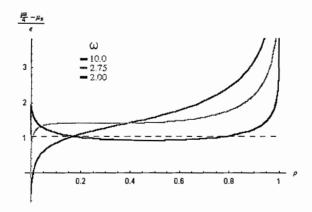


Figura B.8: Diferença de potencial químico para tetrâmeros (caso B).

# Apêndice C

# Caso Geral

Agora passaremos a escrever as equações para cadeias de tamanho M qualquer. O polímero será composto por  $M_{\alpha}$  monômeros solvofóbicos (tipo  $\alpha$ ) e  $M-M_{\alpha}=M_{\beta}$  monômeros solvofílicos (tipo  $\beta$ ). Utilizaremos, novamente, a variável  $\eta$  e os índices u e d para indicar o tipo e a posição do monômero em relação ao sítio raiz, tendo como base a parte solvofílica da cadeia (Fig. C.1).

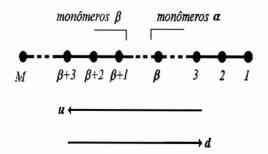


Figura C.1: Ilustração de uma cadeia copolimérica geral.

## Função de partição total

A função de partição total será dada por

$$\Xi(T, z_A, z_s) = \Xi_C(\eta = 0) + \sum_{i=1}^{M_{\alpha}} \Xi_C(\eta = -i) + a \sum_{j=M_{\alpha}+1}^{M} \Xi_C(\eta = -j), \qquad (C.1)$$

onde

$$a = (1 - \delta_{0,M-\gamma}). \tag{C.2}$$

## Relações de Recorrência para o Sítio Central

Podemos escrever que

$$\Xi_C(\eta = 0) = z_S B_N^q,\tag{C.3}$$

sendo

$$B_N = \omega_{\alpha\beta} \sum_{i=1}^{M_{\alpha}} \Xi_N \left( \eta = -i \right) + \omega_{\beta\beta} \left[ \Xi_N \left( \eta = 0 \right) + a \sum_{j=\gamma+1}^M \Xi_C \left( \eta = -j \right) \right]. \tag{C.4}$$

De forma análoga, encontramos que

$$\Xi_C(\eta = -1) = q z_A \Xi_N(\eta = 2u) A_N^{q-1},$$
 (C.5)

onde

$$A_{N} = \omega_{\alpha\alpha} \sum_{i=1}^{M_{\beta}} \Xi_{N} (\eta = -i) + \omega_{\alpha\beta} \left[ \Xi_{N} (\eta = 0) + a \sum_{j=\gamma+1}^{M} \Xi_{C} (\eta = -j) \right].$$
 (C.6)

Temos ainda,

$$\Xi_C(\eta = -2) = z_A q (q - 1) \Xi_N(\eta = 3u) \Xi_N(\eta = 1d) A_N^{q-2}.$$
 (C.7)

Podemos escrever as seguintes relações gerais para o sítio central:

• Parte solvofóbica:

$$\Xi_{C}(\eta = -i) = q(q-1)^{c} z_{A} \Xi_{N}(\eta = i + 1u) \left[\Xi_{N}(\eta = i - 1d) A_{N}^{-1}\right]^{c} A_{N}^{q-1}, \quad (C.8)$$

 $com i = 1, \ldots, \gamma e$ 

$$c = 1 - \delta_{1,i}. \tag{C.9}$$

• Parte solvofílica:

$$\Xi_C(\eta = -j) = q(q-1)^d z_A \Xi_N(\eta = j - 1d) \left[\Xi_N(\eta = j + 1u) B_N^{-1}\right]^d B_N^{q-1}, \quad (C.10)$$

 $com j = \gamma + 1, \dots, M e$ 

$$d = 1 - \delta_{M,j}. \tag{C.11}$$

## Relações de Recorrência para a Camada l

Para uma camada l qualquer<sup>1</sup>, teremos:

$$\Xi_l(0) = z_S B_{l-1}^r,$$
 (C.12)

$$\Xi_l(-1) = rz_A\Xi_{l-1}(2u)A_{l-1}^{r-1},$$
 (C.13)

$$\Xi_{l}(-i) = r(r-1)^{c} z_{A} \Xi_{l-1}(i+1u) \left[\Xi_{l-1}(i-1d) A_{l-1}^{-1}\right]^{c} A_{l-1}^{r-1}, \quad (C.14)$$

$$\Xi_{l-1}(-j) = r(r-1)^{d} z_{A} \Xi_{l-1}(j-1d) \left[\Xi_{l-1}(j+1u) B_{l-1}^{-1}\right]^{d} B_{l-1}^{r-1}.$$
 (C.15)

$$\Xi_l(iu) = rz_A\Xi_{l-1}(i+1u)A_{l-1}^{r-1},$$
 (C.16)

$$\Xi_l(ju) = z_A \left[ r \Xi_{l-1} (j+1u) B_{l-1}^{-1} \right]^d B_{l-1}^r,$$
 (C.17)

$$\Xi_l(id) = z_A \left[ r \Xi_{l-1} (i-1d) A_{l-1}^{-1} \right]^c A_{l-1}^r,$$
 (C.18)

$$\Xi_l(jd) = rz_A\Xi_{l-1}(j-1d)B_{l-1}^{r-1},$$
 (C.19)

onde

$$i = 1, \dots, \gamma,$$
  
 $j = \gamma + 1, \dots, M,$ 

e utilizamos a notação  $\Xi_{l}\left(\eta=a\right)=\Xi_{l}\left(a\right).$ 

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Devemos considerar que estamos longe da camada mais externa da árvore.

Devemos notar que, comparando com a notação utilizada nas seções anteriores, para os monômeros nos extremos da cadeia, teremos:

$$\Xi_l(Mu) = \Xi_l(M),$$
 $\Xi_l(Md) = \Xi_l(-M),$ 
 $\Xi_l(1u) = \Xi_l(-1),$ 
 $\Xi_l(1d) = \Xi_l(1).$ 

Assim,

$$\Xi(T, z_A, z_s) = z_s B_N^q + \sum_{i=1}^{M_\alpha} q (q-1)^c z_A \Xi_N ((i+1)u) \left[ \Xi_N ((i-1)d) A_N^{-1} \right]^c A_N^{q-1} + a \sum_{j=M_\alpha+1}^M q (q-1)^d z_A \Xi_N (j-1d) \left[ \Xi_N ((j+1)u) B_N^{-1} \right]^d B_N^{q-1}$$
 (C.20)

# Relações de Recorrência entre as Funções de Partição Parciais

Temos que

$$A_l = A_{l-1}^r D_{l-1},$$
  
 $B_l = A_{l-1}^r E_{l-1}.$ 

As expressões para  $D_{l-1}$  e  $E_{l-1}$  serão fornecidas posteriormente (Equações C.33 e C.34).

Definindo

$$R_{o_l} = \frac{B_l}{A_l},$$

teremos que

$$\frac{\Xi_{l}(iu)}{A_{l}} = \frac{rz_{A}}{D_{l-1}} \frac{\Xi_{l-1}(i+1u)}{A_{l-1}}, \tag{C.21}$$

$$\frac{\Xi_{l}(id)}{A_{l}} = \frac{z_{A}}{D_{l-1}} \left[ r \frac{\Xi_{l-1}(i-1d)}{A_{l-1}} \right]^{c}, \qquad (C.22)$$

$$\frac{\Xi_{l}(ju)}{A_{l}} = \frac{z_{A}}{D_{l-1}} \left[ r \frac{\Xi_{l-1}(j+1u)}{A_{l-1}} R_{o_{l-1}}^{-1} \right]^{d} R_{o_{l-1}}^{r}, \tag{C.23}$$

para  $i=1,\ldots,M_{\alpha}$  e  $j=M_{\alpha}+1,\ldots,M.$ 

### Soluções no Ponto Fixo

Se definimos

$$R_1 = \frac{z_A}{D} \quad e \quad R_o = \frac{E}{D},\tag{C.24}$$

as relações de recorrência se simplificam no ponto fixo, de forma que

$$\frac{\Xi(id)}{A} = r^{i-1}R_1^i, \tag{C.25}$$

$$\frac{\Xi(jd)}{A} = r^{j-1}R_o^{(r-1)(j-\gamma)}R_1^j, \qquad (C.26)$$

$$\frac{\Xi(iu)}{A} = r^{M-i}R_1^{M-i+1}R_o^{(r-1)(M-\gamma-1)}R_o^r, \qquad (C.27)$$

$$\frac{\Xi(iu)}{A} = r^{M-i}R_1^{M-i+1}R_o^{(r-1)(M-\gamma-1)}R_o^r, \tag{C.27}$$

$$\frac{\Xi(ju)}{A} = r^{M-j} R_1^{M-j+1} R_o^{(r-1)(M-j)} R_o^r, \tag{C.28}$$

com  $i = 1, \ldots, M_{\alpha}$  e  $j = M_{\alpha} + 1, \ldots, M$ .

#### Densidade no Sítio Central

No sítio central a densidade será dada por

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^{M_{\alpha}} \Xi_{c}(-i) + a \sum_{j=M_{\alpha}+1}^{M} \Xi_{C}(-j)}{\Xi(T, z_{A}, z_{s})} = \frac{G + H}{z_{s} R_{o}^{q} + G + H},$$
(C.29)

onde

$$G = \sum_{i=1}^{M_{\alpha}} z_{A} q (q-1)^{c} r^{M-i-1+c(i-2)} R_{1}^{M-i+c(i-1)} R_{o}^{(r-1)(M-\gamma-1)+r}, \qquad (C.30)$$

$$H = a \sum_{j=M_{\alpha}+1}^{M} z_{A} q (q-1)^{d} r^{d(M-j-1)+j-2} R_{1}^{d(M-j)+j-1} \cdot,$$

$$\cdot R_{o}^{d(r-1)(M-j-1)+(r-1)(j-\gamma-1)+dr+r-1+\delta_{M,j}}. \tag{C.31}$$

## Relações entre $A_l$ e $B_l$

Temos:

$$A_{l} = \omega_{\alpha\alpha} \sum_{1}^{M_{\alpha}} \Xi_{l}(-i) + \omega_{\alpha\beta} \left[ \Xi_{l}(0) + a \sum_{j=M_{\alpha}+1}^{M} \Xi_{l}(-j) \right] = A_{l-1}^{r} D_{l-1}, \quad (C.32)$$

onde

$$D_{l-1} = \omega_{\alpha\alpha} \sum_{i=1}^{M_{\alpha}} z_{A} r (r-1)^{c} \frac{\Xi_{l-1} (i+1u)}{A_{l-1}} \left[ \frac{\Xi_{l-1} (i-1d)}{A_{l-1}} \right]^{c} + \omega_{\alpha\beta} \left\{ z_{s} R_{o_{l-1}}^{r} + 2z_{A} r \sum_{j=M_{\alpha}+1}^{M} (r-1)^{d} \left[ \frac{\Xi_{l-1} (j+1u)}{A_{l-1}} \right]^{d} \frac{\Xi_{l-1} (j-1d)}{A_{l-1}} R_{o_{l-1}}^{r-1-d} \right\}. \quad (C.33)$$

Analogamente

$$E_{l-1} = \omega_{\alpha\beta} \sum_{i=1}^{M_{\alpha}} z_{A} r (r-1)^{c} \frac{\Xi_{l-1} (i+1u)}{A_{l-1}} \left[ \frac{\Xi_{l-1} (i-1d)}{A_{l-1}} \right]^{c} + \omega_{\beta\beta} \left\{ z_{s} R_{o_{l-1}}^{r} + 2z_{A} r \sum_{j=M_{\alpha}+1}^{M} (r-1)^{d} \left[ \frac{\Xi_{l-1} (j+1u)}{A_{l-1}} \right]^{d} \frac{\Xi_{l-1} (j-1d)}{A_{l-1}} R_{o_{l-1}}^{r-1-d} \right\}. \quad (C.34)$$

### Soluções no Ponto Fixo

No ponto crítico teremos:

$$D = z_A R_o^r \left\{ \omega_{\alpha\alpha} r \sum_{i=1}^{M_\alpha} (r-1)^c r^{c(i-2)+M-i} R_1^{c(i-1)+M-i+1} R_o^{(r-1)(M-\gamma-1)} + \omega_{\alpha\beta} \left[ \frac{z_s}{z_A} + \frac{z_s}{z_A} \right] \right\}$$

$$+ar \sum_{j=M_{\alpha}+1}^{M} (r-1)^{c} r^{d(M-j-1)+j-2} R_{1}^{d(M-j)+j-1} \cdot R_{o}^{d[(r-1)(M-j)]+(r-1)(j-\gamma-1)-1} \right], \qquad (C.35)$$

e

$$E = z_{A}R_{o}^{r} \left\{ \omega_{\alpha\beta}r \sum_{i=1}^{M_{\alpha}} (r-1)^{c} r^{c(i-2)+M-i} R_{1}^{c(i-1)+M-i+1} R_{o}^{(r-1)(M-\gamma-1)} + \omega_{\beta\beta} \left[ \frac{z_{s}}{z_{A}} + ar \sum_{j=M_{\alpha}+1}^{M} (r-1)^{c} r^{d(M-j-1)+j-2} R_{1}^{d(M-j)+j-1} \cdot R_{o}^{d[(r-1)(M-j)]+(r-1)(j-\gamma-1)-1} \right] \right\}.$$
(C.36)

#### Resolvendo o Problema

Tendo definido o número de monômeros que compõem a cadeia e a quantidade de monômeros solvofóbicos,  $\gamma$ , utilizamos a equação (C.29) para encontrarmos  $R_1$  ( $\rho$ ,  $R_o$ ,...). Para  $\gamma < M$ , temos:

$$\rho = \frac{qz_A R_o^r R_1^{M-1} J}{z_s R_o^{r+1} + qz_A R_o^r R_1^{M-1} J},$$
(C.37)

ou ainda

$$R_1^{M-1} = \frac{z_s R_o \rho}{q z_A (1 - \rho) J}.$$
 (C.38)

onde

$$J = \sum_{i=1}^{M_{\alpha}} r^{M-i-1+c(i-1)} R_o^{(r-1)(M-\gamma-1)} +$$

$$+ \sum_{j=M_{\alpha}+1}^{M} r^{d(M-j)+j-2} R_o^{d[(r-1)(M-j)]+(r-1)(j-\gamma-1)}.$$
(C.39)

Tendo obtido  $R_1$  ( $\rho, R_o, ...$ ), usamos as equações (C.24) e (C.36) para encontrarmos  $R_o$  ( $\rho, \omega, ...$ ).

Finalmente, utilizamos

$$\frac{R_1}{z_A} = \frac{R_o}{E},$$

para encontrar a relação entre as atividades dos monômeros  $(z_D=\frac{z_A}{z_s})$  e a densidade do sítio central.

# Referências Bibliográficas

- [1] FLORY, Principles of Polymer Chemistry (Cornell University Press 1953).
- [2] DE GENNES P.-G., Scaling Concepts in Polymer Physics (Cornell University Press 1979).
- [3] HILL T. L., An Introduction to Statistical Thermodynamics, (Dover, 1986).
- [4] ISRAELACHVILI J.N., MITCHELL D.J. e NINHAM B.W., J. Chem. Soc. Faraday

  Trans 2, 1525 (1976).
- WENNERSTROM H. e LINDMAN B. , Phys. Rep. 52, 1 (1979); D. C. Poland and
   H. A. Scheraga, J. Phys. Chem. 69, 2431 (1965).
- [6] CHEVALIER Y e ZEMB. T., Rep. Prog. Phys 53, 279 (1990).
- [7] ADAMSON A.W. Physical Chemistry of Surfaces, 5a edição, (John Wiley & Sons, New York, 1990).
- [8] TANFORD C. The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes (Wiley, New York, 1980).

- [9] GELBART W.M., BEN-SHAUL A. E ROUX D., eds., Micelles, membranes, microemulsions and monolayers (Springer, New York, 1994).
- [10] GOLDMAN C. e HENRIQUES V. B., comunicação particular (1998).
- [11] NAGARAJAN R. e RUCKENSTEIN E., J. Coll. Int. Sci. 60, 221 (1977).
- [12] ISRAELACHVILI J.N., Intermolecular and Surface Forces, (Academic Press 1992).
- [13] GIRARDI M. e FIGUEIREDO W., Physica A 319, 421 (2003).
- [14] GIRARDI M. e FIGUEIREDO W., Physica A 324, 621 (2003).
- [15] De MORAES J. N. B. e FIGUEIREDO W., J. Chem. Phys. 110, 2264 (1999).
- [16] GIRARDI M. e FIGUEIREDO W., J. Chem. Phys. 112, 4833 (2000).
- [17] LEIBLER L., ORLAND H. e WHEELER J.C., J. Chem. Phys. 79, 3550 (1983).
- [18] SHIDA, C.S. e HENRIQUES, V.B. J. Chem. Phys. 115, 18, 8655 (2001).
- [19] GOLDSTEIN R. E., J. Chem. Phys. 84, 3367 (1985).
- [20] CARE C. M., J. Phys. C **20**, 689 (1987).
- [21] LARSON R. G., J. Chem. Phys. **96**, 7904 (1992).
- [22] BERNARDES A., BISCH P.M. E HENRIQUES V.B., J. Chem. Phys. 101, 645 (1994).
- [23] DESPLAT J. C. e CARE C. M., Mol. Phys. 87, 441 (1996).

- [24] Von GOTTBERG F. K., SMITH K.A. E HATTON A., J. Chem. Phys. 106, 9850 (1997).
- [25] MACKIE A.D., PANAGIOTOPOULOS A.Z. e SZLEIFER I., Langmuir 13, 5022 (1997).
- [26] FLORIANO M. A., CAPONETTI E. e PANAGIOTOPOULOS A.Z. Langmuir 15, 3143 (1999).
- [27] WIJMANS C. M. e LINSE P., J. Chem. Phys. 106, 328 (1997).
- [28] RECTOR D.R., VAN SWOL F. e HENDERSON J.R., Molecular Phys. 82, 1009 (1994).
- [29] WIJMANS C. M. e LINSE P., Langmuir 11, 3748 (1995).
- [30] RODRIGUES-GUADARRAMA L. A., TALSANIA S.K., MOHANTY KK E RA-JAGOPALAN R., Langmuir 15, 437 (1999).
- [31] GUERIN C.B. E SZLEIFER I., Langmuir 15, 7901 (1999).
- [32] BOTELHO, E., STILCK, J.F. Phys. Rev. E 48, p.723-727 (1993).
- [33] BOTELHO, Evaldo, "Comportamento termodinâmico de cadeias inscritas na rede de Bethe". Florianópolis, UFSC, 1991 (dissertação de mestrado).
- [34] NEMIROVSKY, A. M. e COUTINHO-FILHO, M. D., Phys. Rev. E, 39, p. 3120 (1989).
- [35] THOMPSON, Colin J. J. Stat. Phys. 27, p. 457-472 (1982).

- [36] RUNNELS, L.K. J. Math. Phys. 8, 2081 (1967).
- [37] KATSURA, S., TAKIZAWA, M. Bethe lattice and the Bethe approximation. Prog. Theor. Phys. 51, p.82-98 (1974).
- [38] LARSON, R.G., SCRIVEN L.E., DAVIS H.T. J. Chem. Phys. 83, 2411, (1985).
- [39] SHIDA, C.S., HENRIQUES, V.B., IJMPC 11, 1033 (2000).
- [40] SHIDA, C.S. e HENRIQUES, V.B. J. Chem. Phys. 115, 8655 (2001).
- [41] WIDOM, B. J. Chem. Phys. 39, 2808 (1963)
- [42] ONSAGER, L. Phys. Rev. 65, 117 (1944).
- [43] CALLEN, H.B., Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, (John Wiley & Sons, 1985)
- [44] METROPOLIS, ROSENBLUTH N.A., ROSENBLUTH M.N., TELLER A.H., TELLER E. J. Chem. Phys., 21, 1087 (1953).
- [45] PRESS, W.H., TEUKOLSKY, S.A., VETTERLING, W.T., FLANNERY, B.P. Numerical Recipes in C, 2ed., (Cambridge, 1998).
- [46] HENRIQUES, V.B., Anfifilica em solução: agregação, estrutura e ordem, Tese de livre docência apresentada ao Instituto de Física da USP, (2001).
- [47] HEERMANN, D.W., Computer Simulations Methods in Theoretical Physics, 2ed., (Springer-Verlag, 1990).

- [48] ALLEN, M.P., TILDESLEY, D.J., Computer Simulation of Liquids, (Clarendon, 1993).
- [49] BINDER, K. (editor), Topics in Applied Physics, 71, 2ed., (Springer, 1995).
- [50] ROWLINSON, J.S., WIDOM, B., Molecular Theory of Capillarity, (Clarendon, 1984).
- [51] STILK, J.F., OLIVEIRA, M., J. Phys. Rev. A, 42, 10, 5955 (1990).
- [52] MEIROVICH, H. e ALEXANDROWICZ, Z., Mol. Phys., 34, 1027 (1977).
- [53] SHIDA, C. S., HENRIQUES, V. B. e OLIVEIRA, M.J., Phys. Rev. E, dezembro/2003.
- [54] FURUKAWA, H. e BINDER, K., Phys. Rev. A, 26, 556 (1982).
- [55] SZLEIFER, I. e PANAGIOTOPOULOS, A. Z., J. Chem. Phys. 97, 666 (1992).
- [56] BUTA, D., FREED, K. F. e SZLEIFER, I., J. Chem. Phys. 112, 6040 (2000).
- [57] DICKMAN, R. e HALL, C. K., J. Chem. Phys. 85, 3023 (1986).
- [58] HILL, T. L., J. Phys. Chem. 57, 324 (1953).
- [59] LOMAKIN, A. e ASHERIE, N. e BENEDEK, G. B., J. Chem. Phys. 104, 1646 (1996).
- [60] LANDAU, D. P. e BINDER, K. A Guide to Monte Carlo Statistical Physics, (Cambridge University Press, 2000).

- [61] HILL, Terrell L., Statistical Mechanics: Principles and Selected Applications, (Dover, 1987).
- [62] HILL, Terrell L., Thermodynamics of Small Systems, (Dover, 1994).
- [63] SHIDA, Claudio Saburo "Estudos Físicos-Estatísticos e Computacionais dos Modelos de Soluções de Rede de Mistura Simples, de Anfifilicas de Cauda Única e de Cauda Dupla". São Paulo, USP, 1998 (tese de doutorado).