

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

**Simulações Numéricas de modelos de
monocamadas de Langmuir**

Carlos Eduardo Fiore dos Santos

Dissertação de Mestrado
submetida ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eugenio Imbassahy Carneiro

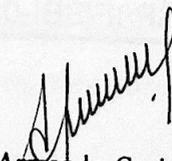
Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Eugenio Imbassahy Carneiro (USP)

Prof. Dr. João Antonio Plascak (UFMG)

Profa. Dra. Vera Bohomoletz Henriques (USP)

São Paulo
2003


Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3827

ex. 2

del. 22/05

530.414

S237A

M

ex. 2

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Santos, Carlos Eduardo Fiore dos

Simulações Numéricas de Modelos de Monocamadas
de Langmuir.
São Paulo, 2003

Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo
Instituto de Física. Departamento de Física Geral

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eugenio I. Carneiro
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Monocamadas de Langmuir;
2. Modelo BEG;
3. Método de Monte Carlo;
4. Algoritmos de Cluster;
5. Transições de fase.

USP/IF/SBI-036/2003

Presidente do Conselho de Administração
Prof. Armando Cordeiro Ferraz

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

530.414

S237A

Agradecimentos

A DEUS, por todas as graças alcançadas.

Ao professor Carlos Augusto Pacheco Cavalcanti, por todo este tempo de orientação e de paciência e gentileza.

Ao professor Dr. Henrique e Sílvia de Lencastre, pela disponibilidade com que receberam meus pedidos. Também agradeço ao professor Mano de Mello, por ter me servido de modelo de uma tese que foi utilizada como base para a minha.

Aos colegas e colegas deste Instituto que auxiliaram no progresso desta obra: Maria da Graça, Ana Maria, Marco, Paulo, Juan, Nara, André, Roberto e Renato. Também agradeço as secretárias do departamento de Física, a Sra. Tereza, Maria Maria e em especial a Sílvia.

Aos meus familiares: a mãe, Cristiane (Cris), Gustavo e Pedy, pela compreensão e incentivo, e também meus amigos.

Aos amigos, pois, por isso que sempre fizemos por mim, para que eu me tornasse um homem que dá o melhor.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo suporte financeiro e o espírito que vive com uma visão idealista.

Dedico este trabalho à Adriana dizendo

*Muitas vezes, não encontrei e talvez não
encontrarei palavras para expressar
todo meu amor, mas este amor você
sempre poderá encontrar em meu coração.*

Agradecimentos

À DEUS, por todas as graças alcançadas.

Ao professor Carlos Eugenio Imbassahy Carneiro, por todo este tempo de orientação, paciência e amizade.

Aos professores Vera Henriques e Mário de Oliveira, pela disposição com que receberam minhas dúvidas. Também agradeço ao professor Mário de Oliveira, por ter nos mostrado um método de sua autoria que foi utilizado numa parte deste trabalho.

À todos os colegas e funcionários deste Instituto que convivi ao longo destes anos, em especial aos amigos Ivan, Saulo, Marcos, Evaldo, Juan, Nara, Masayuki, André e Raphael. Também agradeço as secretárias do departamento de Física Geral, Dirce, Ivone, Márcia e em especial à Silvana.

Aos meus companheiros de sala Cristiane (Cris), Gustavo e Kelly, pelas inúmeras ajudas com o computador e também pela amizade.

Aos meus pais, por tudo que sempre fizeram por mim, para que eu me tornasse a pessoa que sou hoje.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo suporte financeiro e o respeito que tem com seus bolsistas.

Resumo

Estudamos monocamadas de Langmuir formadas por moléculas quirais através de um mapeamento de uma versão simplificada deste sistema em um modelo de spins (modelo de Blume-Emery-Griffiths). Determinamos os principais diagramas de fase no caso em que forças moleculares favorecem as interações entre enantiômeros de mesmo tipo (interações homoquirais). Em particular, determinamos os diagramas de fase no plano dos potenciais químicos e no plano da pressão de superfície versus concentração. Este estudo foi feito através de simulações de Monte Carlo utilizando-se um algoritmo de *cluster* que elimina a metaestabilidade e permite uma localização precisa das linhas de transição de fase. Com os dados da simulações calculamos a pressão de superfície utilizando dois métodos: o de integração numérica e o de Sauerwein e Oliveira.

Abstract

We have studied Langmuir monolayers made of chiral molecules by mapping a simplified version this system onto the Blume-Emery-Griffiths model. We have obtained the main phase diagrams in the case where the molecular forces favour interactions between enantiomers of same type (homochiral interactions). In particular, we have determined the phase diagrams in the chemical potentials plane and in the surface pressure versus concentration plane. This study was carried out by performing Monte Carlo simulations using an cluster algorithm that eliminates metaestability and permit us a precise localization of phase transition lines. The data obtained from numerical simulations were used to calculate surface pressure with two different techniques: numerical integration and the Sauerwein - Oliveira method.

Sumário

1	Introdução	3
2	Monocamadas de Langmuir	6
2.1	Características Gerais	6
2.2	Diagrama de fase	8
2.3	Monocamadas Quirais e o modelo de Andelman	10
2.4	Passagem para o modelo de spin	12
3	O método de Monte Carlo	17
3.1	Descrição geral do método	17
3.2	Dificuldades com simulações numéricas próximo de transições de fase	21
3.3	Teoria de escala finita para as transições de fase	24
4	Algoritmos de <i>Cluster</i>	27
4.1	Algoritmo de Wolff para o modelo de Ising	28
4.2	Algoritmo de <i>Cluster</i> para o modelo BEG ferromagnético	32
4.3	Algoritmo de <i>Cluster</i> simplificado para o modelo BEG ferro- magnético	36
5	Obtenção do potencial grande canônico	39
5.1	Método da integração numérica	41
5.2	Método de Sauerwein e Oliveira	42

6	Resultados Obtidos	47
6.1	Eficiência do algoritmo de <i>cluster</i> na eliminação da metaestabilidade	47
6.2	Diagramas de fase	56
7	Conclusões	63
A		65
B		67
	Referências Bibliográficas	72

Capítulo 1

Introdução

Monocamadas insolúveis na superfície de um líquido são denominadas monocamadas de Langmuir. As monocamadas de Langmuir são formadas quando espalhamos moléculas anfífilas numa interface ar-líquido. Moléculas anfífilas são moléculas muito assimétricas, constituídas de duas partes com características opostas. Uma parte é hidrofílica, constituída por um grupo polar, que permanece na água, geralmente chamada de “cabeça”. A segunda parte é hidrofóbica, constituída por cadeias de hidrocarbonetos que permanecem no ar, geralmente chamada de “cauda”. A presença de moléculas anfífilas na água provoca uma redução de sua tensão superficial.

Quando a cauda é suficientemente hidrofóbica para que o material seja insolúvel, as monocamadas de Langmuir formam um sistema quase bidimensional. Este sistema, caracterizado pela pressão e temperatura, pode apresentar várias fases com diferentes propriedades estruturais, onde as variáveis termodinâmicas temperatura e pressão são facilmente controladas nos experimentos.

Há um grande interesse em se estudar monocamadas de Langmuir, que são utilizadas na fabricação de filmes de Langmuir-Blodgett, e têm diversas aplicações tecnológicas, em eletrônica e em óptica.

Nos últimos anos, também tem havido interesse em se compreender o

efeito da quiralidade em monocamadas de Langmuir. Monocamadas quirais espalhadas na interface ar-água podem ser utilizadas por exemplo, para simular de maneira simplificada comportamento de membranas biológicas, onde a maioria das moléculas são quirais. Uma molécula quiral existe em duas formas, denominadas enantiômeros, uma forma estando relacionada com a outra através de uma transformação espacial com mudança de paridade (uma reflexão é um exemplo de uma transformação desse tipo).

Uma característica importante de monocamadas de Langmuir formada por moléculas quirais é a observação da discriminação quiral, isto é, quando a energia de interação entre mesmos e diferentes enantiômeros de uma mesma molécula é diferente. As forças intermoleculares podem levar à uma atração ou à uma repulsão entre enantiômeros de mesma espécie. O primeiro caso é chamado de homoquiral, enquanto o segundo caso é denominado heteroquiral. Geralmente se observam a preferência heteroquiral [3], mas a preferência homoquiral pode ser observada em alguns casos [4]. Um procedimento geralmente utilizado para verificar a discriminação quiral é a comparação de isotermas pressão versus área por molécula para uma solução de um único tipo de enantiômero e uma mistura equimolar dos dois tipos de enantiômeros.

Teoricamente, as estruturas e transições de fase observadas em monocamadas de Langmuir podem ser descritas (pelo menos de uma forma qualitativa) e analisadas através de modelos de Mecânica Estatística. O objetivo principal deste trabalho é obter as principais características de monocamadas de Langmuir através de simulações de Monte Carlo de um sistema de spin no qual mapeamos as monocamadas. Concentrar-nos-emos no caso de interações homoquirais, que foram menos estudadas. A sequência de atividades apresentada neste trabalho será a seguinte: No capítulo 2, apresentamos as principais características de monocamadas de Langmuir e os modelos teóricos que as descrevem. No capítulo 3 e 4, descreveremos o método de Monte Carlo e algoritmos de *cluster*, que será utilizado para a obtenção dos resultados.

No capítulo 5, apresentaremos métodos utilizados na obtenção da pressão de superfície. No capítulo 6, discutimos os resultados obtidos. No capítulo 7 apresentamos nossas conclusões. No apêndice A, algumas equações de estado para o modelo BEG são apresentadas. Finalmente, no Apêndice B, apresentamos alguns resultados extras para o modelo BEG no regime de altas temperaturas.

Monocamadas de Langmuir

O modelo de monocamadas de Langmuir é baseado na hipótese de que as moléculas de surfactante se organizam em uma única camada na interface ar-água. As moléculas são consideradas rígidas e não interagem entre si, exceto por meio de forças de repulsão de curto alcance. A pressão de superfície é dada por $\pi = k_B T \rho$, onde ρ é a densidade superficial de moléculas.

Esta hipótese é razoável para surfactantes com cadeias hidrocarbonadas curtas e cabeças polares de tamanho moderado.

2.1 Características Gerais

Diferente da monocamada bidimensional, as moléculas de surfactante em uma monocamada de Langmuir não possuem liberdade de movimento lateral. As moléculas artificiais provocam uma redução na tensão superficial da água.

A pressão de superfície é dada pela equação de estado de Langmuir, que relaciona a pressão de superfície com a densidade superficial de moléculas:

$$\pi = k_B T \rho \quad (2.1)$$

Capítulo 2

Monocamadas de Langmuir

O interesse em se compreender o comportamento de monocamadas de Langmuir se deve ao fato deste ser um sistema físico de fácil preparação e capaz de exibir fenômenos de ordenamento em duas dimensões. Uma característica relevante do ponto de vista experimental é que a temperatura e pressão de monocamadas de Langmuir são variáveis termodinâmicas facilmente controladas. Consequentemente, modelos simples de Mecânica Estatística podem ser elaborados para descrever suas características.

Neste capítulo apresentaremos as principais características de monocamadas de Langmuir juntamente com modelos simplificados que as descrevem.

2.1 Características Gerais

Conforme já mencionamos, monocamadas de Langmuir formam-se quando moléculas anfifílicas com cabeça hidrofílica e cauda hidrofóbica são espalhadas numa interface ar-água. As moléculas anfifílicas provocam uma redução na tensão superficial da água.

A pressão de superfície é definida como o decréscimo na tensão superficial da água, devido à presença de moléculas, dada pela relação

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma, \quad (2.1)$$

onde γ_0 e γ , são respectivamente, a tensão superficial na ausência e presença das monocamadas. A variável termodinâmica conjugada à pressão de superfície é a área por molécula, a , em analogia à relação entre pressão e volume num fluido. A pressão de superfície pode ser controlada movendo uma barreira ao longo da superfície, onde as monocamadas repousam num lado e temos água em repouso do outro lado da barreira. Estes deslocamentos de barreira fazem com que as moléculas anfifílicas fiquem mais próximas ou mais afastadas umas das outras. Isto muda a área por molécula e consequentemente, a pressão de superfície. Esse arranjo experimental e isotermas $\Pi - a$ são mostrados na figura 2.1.

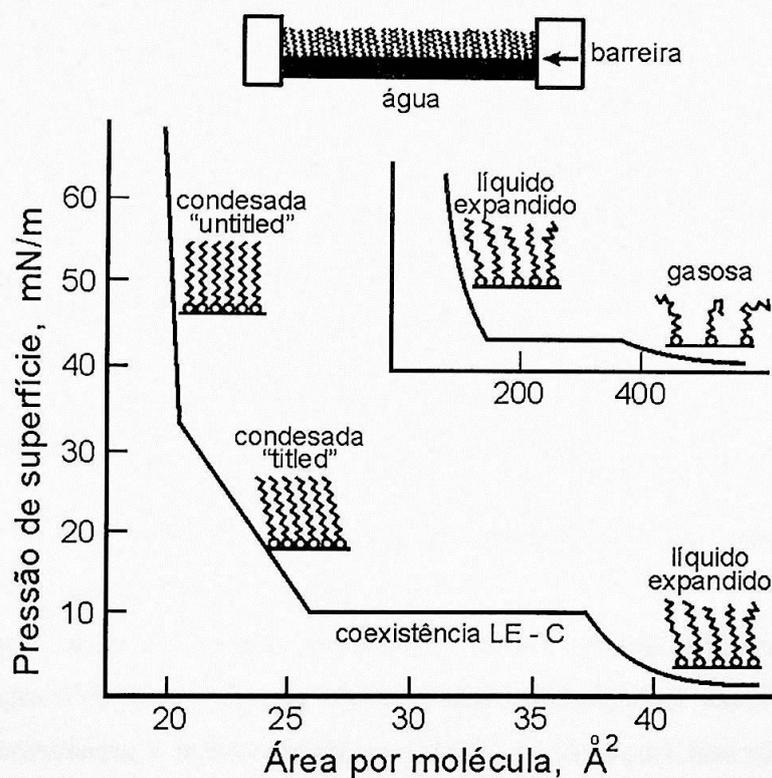


Figura 2.1: Acima, arranjo experimental utilizado. Abaixo, Isotermas $\Pi - a$ de uma monocamada de Langmuir. (Figura extraída da referência [1]).

Monocamadas com área por molécula suficientemente elevadas se comportam como um "gás" bidimensional, pois as moléculas estão consideravel-

mente distantes. Quando comprimimos o sistema, monocamadas passam para uma fase que é denominada de líquido-expandido. Tanto essa fase quanto a fase gasosa são caracterizadas pela ausência de picos de difração de raios X [1]. Também são caracterizadas por uma desordem translacional da cabeça hidrofílica, desordem orientacional e conformacional da cauda hidrofóbica. Quando comprimimos novamente o sistema, ocorrerá uma transição entre a fase líquido-expandido e uma fase condensada, cujo patamar indica uma transição de primeira ordem, como pode ser visto na figura acima. É importante ressaltar que as monocamadas são menos compressíveis na fase condensada do que na fase líquido-expandido.

Na figura 2.1 entre as duas fases condensadas, há uma “dobra” que indica uma transição de fase de segunda ordem entre a fase condensada em que as caudas estão inclinadas em relação ao eixo normal e uma fase condensada em que as caudas são normais ao eixo da interface. Embora as duas fases condensadas tenham diferentes inclinações da cauda, experimentos de difração de raios X revelam que ambas as fases possuem ordenamento da cauda em uma determinada direção.

2.2 Diagrama de fase

Na figura 2.2 [1] temos um diagrama de fase para mostrarmos as principais fases observadas experimentalmente.

Algumas vezes, apenas as isotermas $\Pi - a$ não são suficientes para caracterização das fases. Outras técnicas como difração de raios X, microscopia de fluorescência e microscopia de ângulo de Brewster têm sido também utilizadas. A difração de raios X revela as propriedades estruturais das fases, ao passo que as técnicas de microscopia evidenciam a coexistência entre as fases, diferenciando seus domínios.

No diagrama de fases acima, quando variamos a temperatura, encontramos três regimes diferentes, que caracterizam fases com diferentes sime-

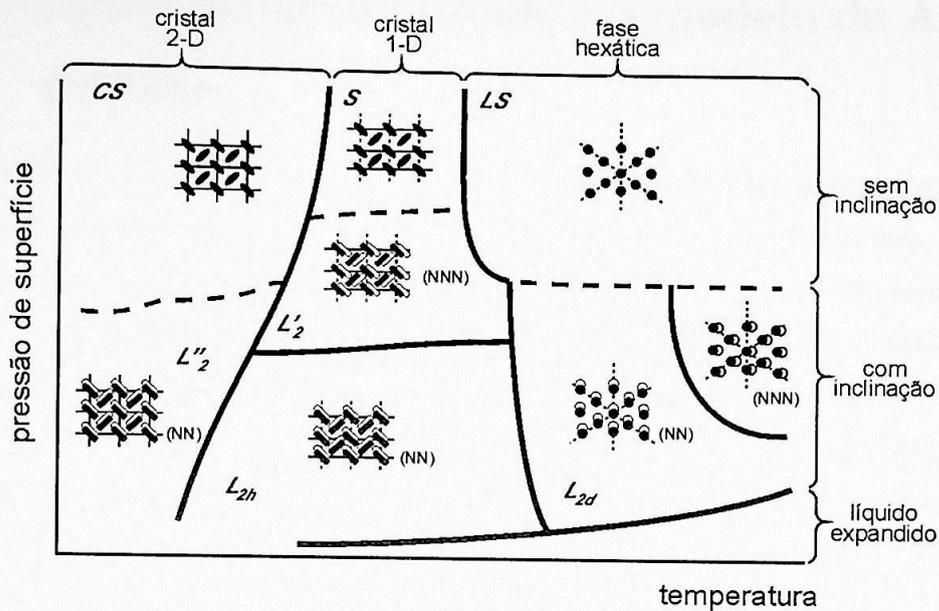


Figura 2.2: Diagrama de fase pressão-temperatura de uma monocamada de Langmuir. As linhas contínuas indicam transições de primeira ordem, ao passo que linhas tracejadas indicam transições de segunda ordem. As chaves horizontais indicam as estruturas de fase; De cima para baixo, as primeiras chaves verticais indicam a inclinação da cauda e a terceira chave indica a fase líquido expandido. Os símbolos contidos na figura denotam as fases condensadas observadas experimentalmente. (Figura extraída da referência [1]).

trias. Em temperaturas mais baixas, as fases condensadas possuem estrutura cristalina, caracterizadas por ordenamento translacional de longo alcance em duas dimensões (a rede é do tipo retangular centrada ou triangular distorcida). Para temperaturas intermediárias, o ordenamento translacional de longo alcance se limita a uma direção (cristal unidimensional). Em temperaturas mais elevadas a fase é do tipo hexática, fase caracterizada por um ordenamento orientacional parcial e translacional de *quase longo alcance* [32].

2.3 Monocamadas Quirais e o modelo de Andelman

Muitas moléculas anfífilas são quirais e podemos utilizá-las para preparar monocamadas de Langmuir. Uma molécula quiral existe em duas formas, denominadas enantiômeros, uma forma estando relacionada com a outra através de uma transformação espacial com mudança de paridade (uma reflexão é um exemplo de uma transformação desse tipo).

Foram estudadas monocamadas de Langmuir compostas por uma mistura de dois enantiômeros de uma mesma molécula quiral. Os dois enantiômeros de uma mesma molécula quiral geralmente formam uma mistura uniforme não quiral, chamada de mistura racêmica. Essas interações são mais frequentes pois a entropia da mistura é máxima. Interações que favorecem a uma mistura racêmica são chamadas de interações heteroquirais. Entretanto, as forças intermoleculares podem favorecer uma atração entre enantiômeros de mesma espécie. Essas interações são chamadas de interações homoquirais e levam à segregação quiral. Interações homoquirais são raramente observadas. Nassoy e colaboradores [4], através de difração de raios X, encontraram a mesma célula unitária tanto para a mistura racêmica quanto para monocamadas de um único tipo de enantiômero de *myristoyl - alanine*, indicando que houve segregação quiral espontânea da mistura racêmica. Weissbuch e colaboradores [5] observaram separação dos enantiômeros em monocamadas de α amino acid.

A fim de explicar os efeitos da quiralidade do ponto de vista teórico, Andelman [6, 7, 8] propôs um modelo no qual a quiralidade é devida à presença de um carbono quiral, ligado a quatro grupos químicos não equivalentes. No caso das monocamadas de Langmuir, designaremos A, B, e C os grupos químicos que repousam sobre a água na interface; o quarto grupo é a cauda hidrofóbica que fica no ar, como mostra a figura 2.3.

Vistos de cima, os grupos A, B, e C ocupam os vértices de um triângulo

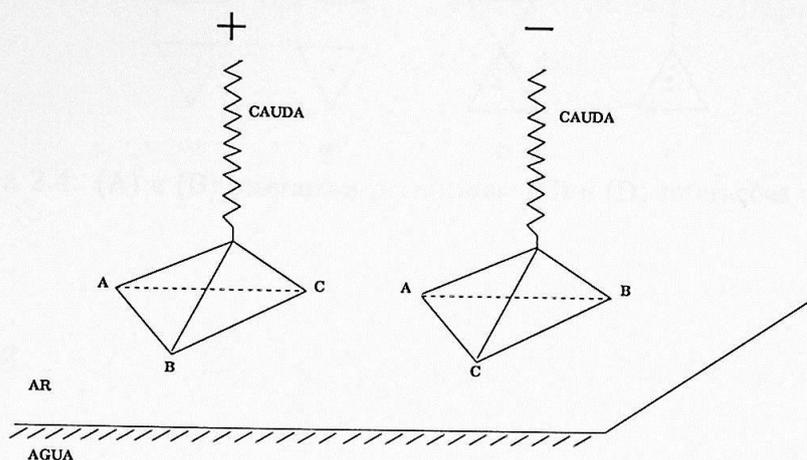


Figura 2.3: Dois enantiômeros de uma molécula anfifílica.

equilátero. Existem dois enantiômeros, associados às duas disposições possíveis dos grupos A, B, e C no triângulo: uma horária (-) e outra anti-horária (+).

Para prever a tendência homoquiral ou heteroquiral do modelo acima, Andelman levou em conta apenas as interações entre os grupos químicos que ficam adsorvidos na água de diferentes moléculas. As interações entre as caudas hidrofóbicas são ignoradas. No trabalho original foram consideradas interações apenas entre duas moléculas. Além disto, postulou-se que a interação se faz estabelecendo-se duas ligações entre dois grupos químicos de cada molécula, conforme mostra a figura 2.4. Chamaremos estas interações de interações lado-lado (fig 2.4 (A) e fig 2.4 (B)). Interações vértice-lado (fig. 2.4 (C)) e vértice-vertice (fig.2.4 (D)) não são relevantes para o problema da segregação quiral e foram desprezadas.

Podemos obter o parâmetro de discriminação quiral para o modelo acima, através da função de partição de dois corpos. As funções de partição dos pares ++ (ou --) e +- (ou -+) são dadas, respectivamente por:

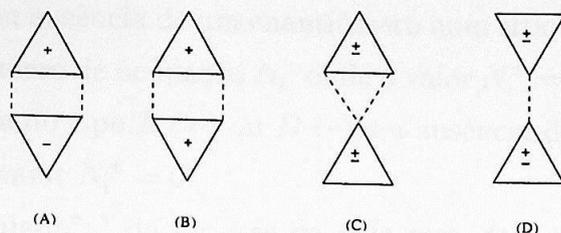


Figura 2.4: (A) e (B) interações permitidas; (C) e (D) interações desprezadas.

$$Z_{++} = f_{BC}^2 + f_{AB}^2 + f_{CA}^2 + 2f_{AB}f_{CC} + 2f_{CA}f_{BB} + 2f_{BC}f_{AA}, \quad (2.2)$$

$$Z_{+-} = f_{AA}f_{BB} + f_{BB}f_{CC} + f_{CC}f_{AA} + 2f_{AB}f_{BC} + 2f_{CA}f_{AB} + 2f_{BC}f_{CA}, \quad (2.3)$$

onde $f_{ij} = \exp(-\beta V_{ij})$, sendo V_{ij} a energia de interação entre o grupo i da primeira molécula e o grupo j da outra molécula. O parâmetro de discriminação quiral é dado por:

$$\Delta = Z_{++} - Z_{+-}, \quad (2.4)$$

onde $Z_{++} = \exp(-\beta F_{++})$ e $Z_{+-} = \exp(-\beta F_{+-})$. Quando $\Delta > 0$ a preferência é homoquiral; quando $\Delta < 0$ a preferência é heteroquiral. Para interações do tipo Van de Waals, a preferência é heteroquiral, enquanto a preferência homoquiral é favorecida para interações eletrostáticas.

2.4 Passagem para o modelo de spin

Andelman em seus trabalhos, também mostrou que é possível representar monocamadas em um modelo mais simples na rede para estudo dos diagramas de fase quando variamos a concentração de enantiômeros. Esse modelo é equivalente ao modelo BEG, cujas preferências homoquiral e heteroquiral equivalem ao modelo BEG ferromagnético e antiferromagnético, respectivamente. Abaixo, faremos a passagem do modelo da rede para um modelo de spins.

A presença ou ausência de um enantiômero num sítio i da rede cristalina é descrita pelo número de ocupação N_i , onde o valor $N_i^\pm = 1$ denota a presença de uma molécula do tipo L (+) ou D (-) e a ausência de molécula no sítio i corresponde ao valor $N_i^\pm = 0$.

A "Hamiltoniana" ¹ de um gás de rede com dois tipos de moléculas é dada por

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & - \sum_{(i,j)} (\epsilon_{++} N_i^+ N_j^+ + \epsilon_{--} N_i^- N_j^-) - \sum_{(i,j)} (\epsilon_{+-} N_i^+ N_j^- + \epsilon_{-+} N_i^- N_j^+) \\ & - \sum_{i=1}^N (\mu_+ N_i^+ + \mu_- N_i^-), \end{aligned} \quad (2.5)$$

onde N é o número de sítios da rede e $\sum_{(i,j)}$ acima denota uma soma sobre primeiros vizinhos e μ_\pm são os potenciais químicos associados as moléculas do tipo L e D . O termo $-\epsilon_{i,j}$ é a energia de interação entre os enantiômeros i e j dada pela expressão

$$\epsilon_{ij} = k_B T \ln Z_{ij}, \quad (2.6)$$

em consistência com a equação (2.4). Neste trabalho, desprezaremos a dependência desta grandeza com a temperatura.

Devido a simetria entre D e L temos

$$\epsilon_{++} = \epsilon_{--} \text{ e } \epsilon_{+-} = \epsilon_{-+}.$$

Dessa forma, a Hamiltoniana (2.5) adquire a seguinte forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & - \sum_{(i,j)} \epsilon_{++} (N_i^+ N_j^+ + N_i^- N_j^-) - \sum_{(i,j)} \epsilon_{+-} (N_i^+ N_j^- + N_i^- N_j^+) \\ & - \sum_{i=1}^N (\mu_+ N_i^+ + \mu_- N_i^-). \end{aligned} \quad (2.7)$$

¹Na verdade, a Hamiltoniana do sistema é dada por

$$\mathcal{H} = - \sum_{(i,j)} (\epsilon_{++} N_i^+ N_j^+ + \epsilon_{--} N_i^- N_j^-) - \sum_{(i,j)} (\epsilon_{+-} N_i^+ N_j^- + \epsilon_{-+} N_i^- N_j^+).$$

A expressão (2.5) é o termo que multiplica a exponencial da grande função de partição do sistema.

A partir da "Hamiltoniana" acima, podemos passar para um modelo de spins. O número de ocupação pode ser expresso em termos das variáveis de spin $S_i = \pm 1, 0$ através das relações:

$$N_i^+ = \frac{S_i^2 + S_i}{2}, \quad (2.8)$$

$$N_i^- = \frac{S_i^2 - S_i}{2}, \quad (2.9)$$

onde a cada tipo de enantiômero (levógiro ou dextrógiro), podemos atribuir a variável de spin $S_i = \pm 1$ e a ausência de enantiômero no sítio i implica em $S_i = 0$. Substituindo as expressões acima na equação (2.7) obtemos a seguinte forma para a Hamiltoniana

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - K \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^2 S_j^2 - H \sum_{i=1}^N S_i + D \sum_{i=1}^N S_i^2, \quad (2.10)$$

que corresponde ao modelo BEG [12]. Os termos H e D são os parâmetros (ou campos) conjugados ao parâmetro de ordem quiral $M \equiv \frac{1}{N} \langle \sum_{i=1}^N S_i \rangle$ e a densidade de enantiômeros $Q \equiv \frac{1}{N} \langle \sum_{i=1}^N S_i^2 \rangle$ e são dados pelas relações

$$H = \frac{\mu_+ - \mu_-}{2}, \quad (2.11)$$

$$-D = \frac{\mu_+ + \mu_-}{2}, \quad (2.12)$$

$$M = (\phi_+ - \phi_-), \quad (2.13)$$

$$Q = (\phi_+ + \phi_-), \quad (2.14)$$

onde $\phi_{\pm} \equiv \frac{N_{\pm}}{a_0}$ e $a_0 \equiv N$ (a área total do sistema é o número de sítios da rede). Os parâmetros J e K correspondem as contribuições quiral e não quiral para a energia de interação entre os enantiômeros $+$ e $-$ dados por

$$J = \frac{\epsilon_{++} - \epsilon_{+-}}{2}, \quad (2.15)$$

e

$$K = \frac{\epsilon_{++} + \epsilon_{+-}}{2}. \quad (2.16)$$

Como mencionado na seção anterior, quando $J > 0$, a interação é homoquiral (BEG ferromagnético) e quando $J < 0$ a interação é heteroquiral (BEG antiferromagnético).

É importante observar que a definição de parâmetro de discriminação quirial apresentada acima é consistente com a definição (2.4). Quando $J > 0$

$$\epsilon_{++} - \epsilon_{+-} > 0. \quad (2.17)$$

Substituindo a relação (2.6) nos termos acima temos

$$k_B T \ln \frac{Z_{++}}{Z_{+-}} > 0. \quad (2.18)$$

Isso implica que

$$Z_{++} > Z_{+-}, \quad (2.19)$$

ou seja, interações homoquirais são favorecidas em relação à interações heteroquirais. O caso $J < 0$ é análogo.

O modelo BEG, que descreve de uma maneira simplificada o comportamento de monocamadas de Langmuir, será simulado para determinação dos diagramas de fase neste trabalho. Em particular, estamos interessados em dois diagramas de fase, um diagrama no plano de potenciais químicos, H versus D , e um outro diagrama de fase que relaciona a pressão de superfície com a concentração de enantiômeros.

No ensemble grande canônico, a pressão de superfície é o negativo do potencial grande canônico por volume (por área em nosso caso), expressa pela relação

$$\Pi = -\psi. \quad (2.20)$$

Dessa forma, para a obtenção da pressão de superfície, basta obtermos o potencial grande canônico por área. No capítulo 5, mostraremos dois métodos distintos para a obtenção do potencial grande canônico.

A área ocupada por moléculas é inversamente proporcional a densidade de enantiômeros Q dada por

$$a = \frac{a_0}{N_+ + N_-} \equiv \frac{N}{N_+ + N_-}. \quad (2.21)$$

A concentração de enantiômeros é definida por

$$x_{\pm} = \frac{N_{\pm}}{N_+ + N_-}. \quad (2.22)$$

Utilizando as definições (2.13) e (2.14), podemos escrever N_{\pm} em termos de M e Q . Assim,

$$x_{\pm} = \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{M}{Q} \right). \quad (2.23)$$

Neste trabalho, utilizaremos esta grandeza nos diagramas relacionados com a pressão.

Andelman, analisou o sistema em uma rede bipartida geral na aproximação de campo médio. Entretanto, como citado anteriormente, as fases condensadas de monocamadas de Langmuir formam redes triangulares (ao menos redes triangulares distorcidas), que não são redes bipartidas. Pelo menos no caso heteroquiral, onde a constante de acoplamento é negativa e existe frustração, a escolha de uma rede não triangular pode afetar o diagrama de fases. Isto de fato ocorre. Pelizzola e colaboradores [11], utilizando o mapeamento no modelo BEG e o método variacional de aglomerados (*cluster variational method*) em uma rede triangular, obtiveram diagramas de fases qualitativamente diferentes dos obtidos por Andelman. Entretanto, diagramas de fase para o caso de interações homoquirais em redes triangulares não foram estudados nem por métodos de aproximação. Dessa forma, neste trabalho de mestrado, determinamos os diagramas de fase de monocamadas de Langmuir favorecidas por interações homoquirais através de simulações de Monte Carlo.

Capítulo 3

O método de Monte Carlo

O método de Monte Carlo tem sido intensamente utilizado em diversas áreas como Física Estatística, Física do Estado Sólido, Física Nuclear, Teorias de Gauge e em muitas outras.

O grande mérito do método de Monte Carlo é que nenhuma aproximação é feita no modelo que vai ser simulado; daí a sua importância.

Neste capítulo faremos uma breve descrição sobre o método de Monte Carlo, apresentando suas principais características.

3.1 Descrição geral do método

Um dos problemas básicos em Física Estatística é o cálculo de valores esperados de grandezas da forma

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_{\{\sigma\}} O(\sigma) e^{-\beta \mathcal{H}(\sigma)}}{\sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta \mathcal{H}(\sigma)}}. \quad (3.1)$$

onde $O(\sigma)$ é um operador, $\sum_{\{\sigma\}}$ denota a soma sobre configurações da variável σ . Por exemplo, para o modelo de Ising com N sítios, σ denota os valores da variável de spin assumida para cada sítio i da rede numa certa configuração, ou $\sigma \equiv \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}$.

Com raras exceções, não é possível obter esse valor esperado explicitamente. Uma solução alternativa seria gerar no computador todas as configurações possíveis para o modelo e a partir delas, obter o valor esperado. No modelo de Ising, por exemplo, para calcularmos explicitamente o valor esperado acima, precisaríamos gerar as 2^N configurações, o que torna o problema impraticável mesmo para N não muito grande. Uma outra alternativa seria gerar aleatoriamente um certo número M de configurações e calcular o valor esperado usando somente esse subespaço de configurações. Isso poderia dar uma estimativa ruim, uma vez que uma certa configuração σ contribui com o fator $e^{-\beta\mathcal{H}(\sigma)}$ e para a maioria das configurações este fator é pequeno.

O cálculo de valores esperados é geralmente realizado através da amostragem por importância. Ao invés de se escolher M configurações aleatoriamente, estas são escolhidas com probabilidade $e^{-\beta\mathcal{H}(\sigma)}$. Ou seja, configurações mais prováveis são mais geradas, enquanto configurações menos prováveis são menos geradas. Como a probabilidade de cada configuração está sendo levada em conta no processo de geração,

$$\langle O \rangle \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M O(\sigma_i), \quad (3.2)$$

onde o valor esperado se reduz a uma média aritmética. Métodos que utilizam números aleatórios para o cálculo das grandezas são chamados de método de Monte Carlo.

Para gerarmos configurações de acordo com a distribuição de Boltzmann, fazemos uso de um passeio aleatório no espaço de configurações, através de uma cadeia de Markov. Este processo de Markov é definido pela probabilidade de transição $W_{\sigma_n \rightarrow \sigma_m}$, onde σ_n e σ_m são pontos no espaço de configurações. Para que a cadeia de Markov que produz este passeio aleatório nos leve até a distribuição de Boltzmann, é necessário e suficiente impor as seguintes condições sobre a probabilidade de transição $W_{\sigma_n \rightarrow \sigma_m} > 0$.

- Normalização:

$$\sum_m W_{\sigma_n \rightarrow \sigma_m} = 1. \quad (3.3)$$

- Balanço:

$$\sum_m W_{\sigma_m \rightarrow \sigma_n} e^{-\beta \mathcal{H}_m} = e^{-\beta \mathcal{H}_n}. \quad (3.4)$$

- Ergodicidade: Dadas duas configurações σ_m e σ_n quaisquer que satisfazem $e^{-\beta H_m} > 0$ e $e^{-\beta H_n} > 0$, existe um número k tal que $W_{\sigma_n \rightarrow \sigma_m}^k > 0$, onde

$$W_{\sigma_n \rightarrow \sigma_m}^k = \underbrace{(WW\dots W)}_{k \text{ vezes}}_{\sigma_n \rightarrow \sigma_m}. \quad (3.5)$$

Dessa forma, qualquer configuração pode ser atingida a partir de uma configuração inicial qualquer. Basta aplicar o algoritmo um número suficiente de vezes.

Na construção de algoritmos, o balanço é geralmente substituído pela condição de balanço detalhado, dada abaixo

$$W_{\sigma_m \rightarrow \sigma_n} e^{-\beta H_m} = W_{\sigma_n \rightarrow \sigma_m} e^{-\beta H_n}, \quad (3.6)$$

onde $W_{\sigma_m \rightarrow \sigma_n}$ é a probabilidade de transição do sistema ir da configuração σ_m para σ_n e $W_{\sigma_n \rightarrow \sigma_m}$ é análogo.

Balanço detalhado implica em balanço. Para vermos isto, somemos sobre m ambos os lados de (3.6)

$$\sum_m W_{\sigma_m \rightarrow \sigma_n} e^{-\beta H_m} = \sum_m W_{\sigma_n \rightarrow \sigma_m} e^{-\beta H_n}. \quad (3.7)$$

No lado direito da equação acima, o fator $e^{-\beta H_n}$, independe de m . Usando a normalização definida em (3.3) obtemos a expressão que caracteriza o balanço.

Precisamos escolher um algoritmo que nos leve até a distribuição de Boltzmann. Em outras palavras, precisamos de um algoritmo que seja ergódico

e satisfaça balanço detalhado. O algoritmo mais simples que satisfaz esses requisitos é o algoritmo de Metropolis. O algoritmo consiste na seguinte escolha para a probabilidade de transição entre duas configurações σ_m e σ_n

$$W_{\sigma_m \rightarrow \sigma_n} = \min\{1, e^{-\beta \Delta \mathcal{H}}\}. \quad (3.8)$$

onde $\Delta \mathcal{H} = \mathcal{H}_n - \mathcal{H}_m$. A prova de que o algoritmo de Metropolis satisfaz balanço detalhado se encontra abaixo. Reescrevemos a expressão (3.6) como

$$\frac{W_{\sigma_m \rightarrow \sigma_n}}{W_{\sigma_n \rightarrow \sigma_m}} = e^{-\beta(\mathcal{H}_n - \mathcal{H}_m)}. \quad (3.9)$$

Considerando o caso em que $\mathcal{H}_n - \mathcal{H}_m > 0$. Para essa situação, o algoritmo de Metropolis estabelece que $W_{\sigma_m \rightarrow \sigma_n} = e^{-\beta(\mathcal{H}_n - \mathcal{H}_m)}$ e $W_{\sigma_n \rightarrow \sigma_m} = 1$. Dessa forma, a condição de balanço detalhado é satisfeita. O caso em que $\mathcal{H}_n - \mathcal{H}_m < 0$ é completamente análogo. O algoritmo de Metropolis é ergódico, pois atualizando um sítio de cada vez, podemos atingir qualquer configuração a partir de uma configuração inicial qualquer.

Como exemplo, vamos mostrar de que forma podemos aplicar o algoritmo de Metropolis para o modelo de Ising. A Hamiltoniana para o modelo de Ising é dada por

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j, \quad \sigma_i = \pm 1. \quad (3.10)$$

A partir de uma configuração arbitrária, efetuamos as seguintes etapas

- Sorteia-se aleatoriamente um sítio.
- Inverte-se o sinal do spin do sítio escolhido.
- Calcula-se a diferença de energia $\Delta \mathcal{H}$ entre a configuração inicial σ_m e a configuração σ_n (quando invertemos o sinal do spin).
- Se $\Delta \mathcal{H} \leq 0$ a nova configuração será σ_n com probabilidade 1.

- Se $\Delta\mathcal{H} > 0$ a nova configuração será σ_n com probabilidade $e^{-\beta\Delta\mathcal{H}}$. Isso é feito gerando um número aleatório r entre 0 e 1. Se $r < e^{-\beta\Delta\mathcal{H}}$ aceitamos o novo valor do spin, caso contrário a nova configuração de spins é rejeitada.
- Repetimos o processo a partir da primeira etapa.

Quando repetimos o processo um número de vezes igual ao número de spins da rede, realizamos um passo de Monte Carlo.

Embora o algoritmo de Metropolis satisfaça balanço detalhado e seja de fácil implementação, esse algoritmo apresenta problemas próximo de transições de fase de primeira e de segunda ordem. Isso se deve ao fato do algoritmo de Metropolis ser local, ou seja, o processo de atualização é feito mudando um spin de cada vez. Dessa forma, uma configuração difere da sua configuração anterior em no máximo um spin.

Algoritmos de *cluster* apresentam uma enorme vantagem em relação a algoritmos locais, uma vez que realizam mudanças não locais no sistema. No próximo capítulo descreveremos algoritmos de *cluster* com detalhe.

3.2 Dificuldades com simulações numéricas próximo de transições de fase

Existem problemas que dificultam as simulações numéricas nas proximidades de transições de fase.

Tomando o limite termodinâmico, nas proximidades do ponto crítico, o comprimento de correlação diverge. Dessa forma, precisamos simular sistemas grandes para que as simulações descrevam corretamente o comportamento crítico. Entretanto, quando simulamos o sistemas em redes grandes, o tempo de simulação é maior. Se o sistema tem d dimensões, podemos dizer que o tempo de computação cresce com ξ^d , onde para o sistema finito próximo da criticalidade $\xi \sim L$ (L é a dimensão linear do sistema).

Um outro fator que aumenta o tempo de computação é a correlação temporal $C(t)$. Esta grandeza mede quantas configurações novas devem ser geradas, para que a grandeza medida tenha dados estatisticamente independentes. Nas proximidades da transição de segunda ordem o tempo de correlação aumenta com o tamanho da rede obedecendo a lei de escala

$$\tau \sim L^z, \quad (3.11)$$

onde τ é o tempo de correlação e z é o expoente crítico dinâmico. Para sistemas simulados através do algoritmo de Metropolis $z = 2$. Isto significa que devemos gerar L^2 novas configurações para obtermos configurações estatisticamente independentes na criticalidade. Esse fenômeno é conhecido como desaceleração crítica (*critical slowig down*).

Algoritmos de *cluster* têm se mostrados eficientes em transições de segunda ordem, pois reduzem drasticamente o expoente dinâmico z .

Transições de primeira ordem também apresentam problemas quando são simuladas por algoritmos locais. A principal causa disso é devido à metaestabilidade. A metaestabilidade pode ser explicada da seguinte maneira: numa transição de primeira ordem existem mínimos de energia livre que separam as diferentes fases do sistema. Entre esses mínimos, existem barreiras de energia bastante pronunciadas. Para o sistema transitar entre as diferentes fases, quando utilizamos algoritmos locais como o Metropolis, é necessário passar pelas configurações que caracterizam as barreiras de energia, o que torna a simulação difícil. A consequência disso é a observação de curvas de histerese.

Nos últimos anos, vários trabalhos têm sido feitos para determinação de transições de primeira ordem com maior precisão.

Berg e Neuhaus [13] desenvolveram um algoritmo multicanônico que simula uma distribuição multicanônica que não possui máximos de energia livre tão pronunciados, o que torna as transições entre as diferentes fases mais frequentes. A distribuição canônica original é reobtida através de uma

repesagem [14].

Marinari e Parisi [15] propuseram um método denominado de *simulated tempering*, também conhecido como *parallel tempering*. Neste método, configurações de altas temperaturas são também utilizadas para se fazer um caminho ergódico em baixas temperaturas. Para isso, simulamos o sistema em várias temperaturas ao mesmo tempo utilizando o algoritmo de Metropolis usual, por exemplo. Num instante pré determinado, os sistemas permutam suas configurações. Quando as configurações dos sistemas são trocadas, estas devem satisfazer a condição de balanço detalhado, dada por

$$e^{-\beta_1 H(r)} e^{-\beta_2 H(r')} W(r \rightarrow r', r' \rightarrow r) = e^{-\beta_1 H(r')} e^{-\beta_2 H(r)} W(r' \rightarrow r, r \rightarrow r'), \quad (3.12)$$

onde $W(r \rightarrow r', r' \rightarrow r)$ é a probabilidade de transição em que, dado que os sistemas nas temperaturas T_1 e T_2 estejam nas configurações r e r' respectivamente, eles trocam suas configurações. Se escolhermos a probabilidade de transição da forma abaixo

$$\frac{W(r \rightarrow r', r' \rightarrow r)}{W(r' \rightarrow r, r \rightarrow r')} = \min\{1, \exp[-(\beta_1 - \beta_2)(H(r') - H(r))]\} \quad (3.13)$$

a condição de balanço detalhado é satisfeita.

Uma consequência deste método é que quando os dois sistemas trocam suas configurações, não há correlações entre configurações de uma mesma temperatura. A idéia principal deste método é que em altas temperaturas é mais fácil se fazer um caminho ergódico entre diferentes configurações.

Neste trabalho utilizamos algoritmos de *cluster* para eliminar a metaestabilidade. A principal vantagem de algoritmos de *cluster* em relação aos métodos mencionados acima é que a Hamiltoniana é simulada diretamente, sem adicionarmos parâmetros adicionais, como ocorre no algoritmo multi-canônico mencionado acima. Posteriormente, compararemos o desempenho dos algoritmos de Metropolis e *cluster*.

3.3 Teoria de escala finita para as transições de fase

Numa transição de fase de 2ª ordem, o comportamento crítico de um sistema no limite termodinâmico pode ser extraído a partir da parte singular da energia livre dada por

$$F(T, H) = t^{2-\alpha} Y\left(D \frac{H}{|t|^\Delta}\right), \quad (3.14)$$

onde Y é uma função bem comportada, D é uma função constante, α e Δ são expoentes críticos e $t \equiv \frac{T-T_c^\infty}{T_c^\infty}$. A partir da relação acima, podemos obter o comportamento de escala para grandezas como a magnetização, suscetibilidade e calor específico. Os comportamentos de escala do calor específico C_v , da magnetização m , da suscetibilidade χ a campo nulo, nas proximidades do ponto crítico são dadas por

$$C_v \sim |t|^{-\alpha}, \quad (3.15)$$

$$m \sim |t|^\beta, \quad (3.16)$$

$$\chi \sim |t|^{-\gamma}, \quad (3.17)$$

onde α , β e γ são expoentes críticos.

O ponto crítico também é caracterizado por uma divergência do comprimento de correlação associado ao parâmetro de ordem. Nas proximidades do ponto crítico, o comprimento de correlação apresenta o seguinte comportamento

$$\xi(T) \sim |t|^{-\nu}. \quad (3.18)$$

Entretanto, como não somos capazes de simular sistemas infinitos, o comprimento de correlação não apresentará comportamento divergente. Entretanto, podemos extrair o comportamento crítico de um sistema através de um *ansatz*, conhecido como Teoria de Escala Finita (*Finite Size Scaling*). A teoria de escala finita é válida apenas nas proximidades do ponto crítico e para redes de dimensão linear grandes. Ela estabelece que nas proximidades

do ponto crítico o comprimento de correlação será proporcional a dimensão linear da rede. Assim

$$\xi(T) \sim L. \quad (3.19)$$

Comparando as equações acima, vemos que a medida que $L \rightarrow \infty$ a temperatura crítica da rede finita obedece a lei de escala

$$T_c^L = T_c^\infty + aL^{-1/\nu}. \quad (3.20)$$

Substituindo as expressões (3.18) e (3.19), encontramos o seguinte comportamento para as propriedades termodinâmicas descritas acima

$$C_v \sim L^{\alpha/\nu}, \quad (3.21)$$

$$m \sim L^{-\beta/\nu}, \quad (3.22)$$

$$\chi \sim L^{\gamma/\nu}. \quad (3.23)$$

Dessa forma, com o auxílio da teoria de escala finita, podemos determinar numericamente os principais expoentes críticos mencionados acima.

O ponto crítico pode ser determinado nas simulações de Monte Carlo através do pico da suscetibilidade e calor específico, por exemplo. O critério de determinação do ponto crítico através do anulamento do parâmetro de ordem não pode ser feito nas simulações, pois a rede simulada é sempre finita e há efeitos de arredondamento nas curvas.

Um outro critério bem conhecido, que também pode ser usado para a determinação do ponto crítico, é através do cumulante de quarta ordem reduzido (também conhecido como Cumulante de Binder). Para modelos do tipo Ising a campo nulo, o cumulante de Binder associado ao parâmetro de ordem é dado por

$$U = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle}{3 \langle m^2 \rangle^2}. \quad (3.24)$$

Tomando o limite termodinâmico, $L \rightarrow \infty$, para $T < T_c$, $U \rightarrow 2/3$ e para $T > T_c$, $U \rightarrow 0$. Para redes grandes, o cumulante de quarta ordem reduzido assume um valor não trivial no ponto crítico. Devida a invariância deste cumulante com o tamanho da rede no ponto crítico, esta grandeza é muito útil na determinação do ponto crítico.

Um outro critério que também têm sido utilizado (veja por exemplo, [30]) é a estimativa da transição através do ponto de inflexão da entropia. Embora esse critério nos forneça uma estimativa razoável da transição, ele é menos frequente, pois nem sempre a entropia é obtida das simulações.

O efeito de tamanho finito também ocorre em transições de primeira ordem. Em transições de primeira ordem, o comprimento de correlação não diverge e a dependência com o tamanho da rede aparece através de seu volume.

Em transições de primeira ordem simétricas, esse argumento foi comprovado por Binder e Landau [16] através de uma análise fenomenológica baseada na distribuição de probabilidades associadas ao parâmetro de ordem. Nas proximidades da transição, a distribuição de probabilidades pode ser aproximada por gaussianas, onde cada pico da gaussiana está associado a cada uma das fases que coexistem.

Os autores acima verificaram que o valor do parâmetro que governa a transição de primeira ordem (o campo magnético, neste caso) na transição de primeira ordem sofre correções da ordem de L^{-d} , na medida que aumentamos o tamanho da rede.

Borgs e Kotecký [17] propuseram uma descrição rigorosa dos efeitos de tamanho finito para sistema que apresentam transições de primeira ordem assimétricas. Eles verificaram que o parâmetro que governa a transição de 1ª ordem sofre correções proporcionais ao inverso do volume da rede. Esse comportamento com o volume da rede já tinha sido observado anteriormente para o modelo de Potts 10 estados [18].

Swendsen e Wang [23] desenvolveram um algoritmo de cluster para o modelo de Ising. Este algoritmo é muito eficiente para os modelos de Potts e Ising. Este algoritmo também é muito eficiente para os modelos de Ising, mas também é muito eficiente para os modelos de Ising.

Capítulo 4

Algoritmos de *Cluster*

A dificuldade para se estudar transições de fase utilizando algoritmos locais nas simulações de Monte Carlo contribuiu para o surgimento de algoritmos de *cluster* como no trabalho de Swendsen e Wang [19]. Esse algoritmo, por eles desenvolvido, baseia-se numa relação entre o modelo de Potts e o modelo de percolação (correlacionada) de ligações entre os sítios, introduzido por Fortuin e Kastelyn [23, 24]. Posteriormente, Wolff [25] criou um novo tipo de algoritmo que funciona como o algoritmo de Swendsen-Wang, mas que trabalha apenas com um *cluster*. O algoritmo de Wolff é mais fácil de se implementar e possui desempenho melhor do que o algoritmo de Swendsen-Wang para dimensões maiores do que dois.

Entretanto, a generalização destes algoritmos de *cluster* para outros modelos não é trivial e nada garante que trarão bons resultados.

Nos últimos anos, uma série de trabalhos têm sido desenvolvidos para compreender melhor o funcionamento de algoritmos de *cluster*.

Um tipo de algoritmo de *cluster* simples e eficiente é o algoritmo de *embedding*. O algoritmo de *embedding* consiste em trocar de sinal a variável localizada em cada sítio (um spin, por exemplo) e usar o algoritmo de Metropolis para mudar o seu módulo. Entretanto, algoritmos de *embedding* não são adequados para transições de 1ª ordem.

Bouabci e Carneiro [22] elaboraram um algoritmo de *cluster* geral para modelos de spin-1 e o aplicaram para os modelos de Blume-Capel e BEG. Esse algoritmo elimina completamente efeitos de metaestabilidade, sendo também eficiente em transições de segunda ordem.

Recentemente Plascak e colaboradores [26] utilizaram um algoritmo híbrido para estudo do modelo de Ising de spin 1/2 e 3/2. Estes autores combinaram diferentes algoritmos em um único, no caso combinaram o algoritmo de Wolff com o algoritmo de Metropolis. Os autores verificaram que além do algoritmo híbrido ser mais rápido que os algoritmos “puros”, a qualidade dos resultados é melhor.

Neste capítulo mostraremos o algoritmo de Wolff para o modelo de Ising. Em seguida, faremos uma adaptação do algoritmo de *cluster* elaborado por Bouabci e Carneiro para levarmos em conta o campo magnético e mostramos que no regime físico de monocamadas de Langmuir, $K/J = 3$, os termos de interação da Hamiltoniana se reduzem a uma Hamiltoniana do tipo Potts. Para este caso particular, propusemos um outro algoritmo de *cluster*, denominado de algoritmo de *cluster* simplificado.

4.1 Algoritmo de Wolff para o modelo de Ising

O Modelo de Ising na ausência de um campo magnético é definido pela Hamiltoniana

$$\beta\mathcal{H} = -K \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j, \quad \sigma_i = \pm 1. \quad (4.1)$$

onde a somatória é feita sobre os primeiros vizinhos, $\beta=1/k_B T$ e $K = \beta J$.

O algoritmo consiste nas seguintes etapas:

- Sorteamos um spin da rede, chamado de spin “semente”, que é o primeiro spin do *cluster*.
- Ligamos spins que são iguais à “semente” com probabilidade $p_w = 1 - e^{-2K}$. Cada spin ligado é um novo spin pertencente ao *cluster*.
- Ligamos vizinhos dos novos spins pertencentes ao *cluster* com probabilidade igual à do item anterior.
- Continuamos esse processo até que não existam mais vizinhos a serem considerados.
- “Viramos” (multiplicamos todos os spins por -1) o *cluster* com probabilidade $W_v=1$. Isto equivale a um passo de Monte Carlo
- Repetimos o processo a partir do primeiro item.

Podemos escrever a Hamiltoniana do modelo de Ising na forma de uma Hamiltoniana de Potts dada por

$$\beta\mathcal{H} = -K \sum_{\langle i,j \rangle} (2\delta_{\sigma_i, \sigma_j} - 1). \quad (4.2)$$

Para que o algoritmo simule as propriedades de equilíbrio do modelo, é suficiente que ele obedeça a condição de balanço detalhado:

$$W_{\sigma \rightarrow \sigma'} e^{-\beta\mathcal{H}(\sigma)} = W_{\sigma' \rightarrow \sigma} e^{-\beta\mathcal{H}(\sigma')}, \quad (4.3)$$

onde $W_{\sigma \rightarrow \sigma'}$ é a probabilidade de transição da configuração σ para a configuração σ' , que pode ser reescrita como:

$$\frac{e^{\beta\mathcal{H}(\sigma)}}{e^{\beta\mathcal{H}(\sigma')}} = \frac{W_{\sigma \rightarrow \sigma'}}{W_{\sigma' \rightarrow \sigma}}. \quad (4.4)$$

A prova de que este algoritmo satisfaz a condição de balanço detalhado se encontra abaixo.

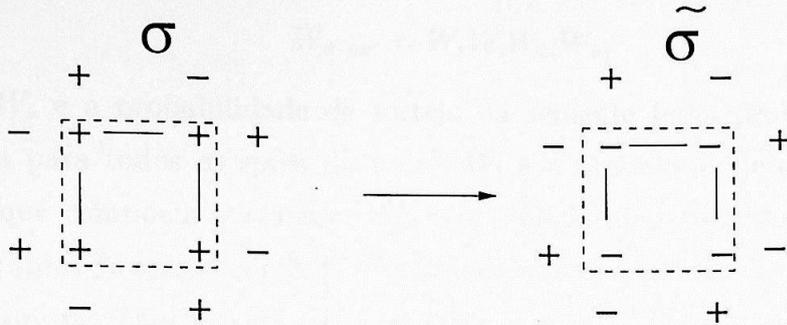


Figura 4.1: Configuração ilustrativa para mostrarmos o algoritmo de *cluster*.

Por exemplo, suponha que o *cluster* na configuração σ seja formado por spins $+$, como pode ser visto na figura 4.1. Após a “virada” obteremos um *cluster* de spins $-$. Começamos analisando a diferença de energia entre as configurações inicial e final. A energia interna do *cluster* não se modifica após a inversão de sinal de seus spins. A única energia que se altera após a inversão dos spins que compõem o *cluster* é a energia das ligações entre os spins de fora e de dentro do *cluster*. Dessa forma, temos:

$$\frac{e^{\beta\mathcal{H}(\sigma)}}{e^{\beta\mathcal{H}(\sigma')}} = \frac{e^{-2Kl_{++}+K(l_{++}+l_{+-})}}{e^{-2Kl'_{--}+K(l'_{-+}+l'_{--})}}, \tag{4.5}$$

onde os termos l_{uv} são o número total de ligações entre spins u dentro do *cluster* e v de fora do *cluster*, sendo que u e v são iguais a $+$ ou $-$. Os termos l'_{uv} possuem o mesmo significado, porém se referem a transição reversa.

Notemos que:

$$l_{++} + l_{+-} = l'_{--} + l'_{-+} = l, \tag{4.6}$$

onde l é o número de vizinhos do *cluster*. Substituindo as identidades acima em (4.5) chegamos a seguinte expressão:

$$\frac{e^{\beta\mathcal{H}(\sigma)}}{e^{\beta\mathcal{H}(\sigma')}} = \frac{e^{-2Kl_{++}}}{e^{-2Kl'_{--}}}. \tag{4.7}$$

Por outro lado, podemos escrever a probabilidade de transição entre uma configuração σ e σ' na forma:

$$W_{\sigma \rightarrow \sigma'} = W_s W_l W_{nl} W_v, \quad (4.8)$$

onde W_s é a probabilidade de sorteio da semente (essa probabilidade é a mesma para todos os spins da rede), W_l é a probabilidade de ligarmos os spins que compoem o *cluster*, W_{nl} é a probabilidade de não adicionarmos outros spins de mesmo sinal do *cluster* que estão na vizinhança e em princípio poderiam pertencer ao spin de dentro do *cluster*, e W_v é a probabilidade de virarmos o *cluster*, que é igual a 1 neste algoritmo. Como o número de spins que formam o *cluster* é mesmo tanto na transição direta quanto na reversa, os termos W_l e $W_{l'}$ são iguais. Os termos W_{nl} e $W_{nl'}$ são dados por:

$$W_{nl} = (1 - p)^{nl} = (e^{-2K})^{nl}, \quad (4.9)$$

onde nl é o número de spins de mesmo sinal do *cluster* que não foram incorporados a ele. É imediato verificar que $nl = l_{++}$ para a transição direta e $nl' = l'_{--}$ para a transição reversa. Assim, a condição de balanço detalhado se reduz a:

$$\frac{e^{-2Kl_{++}}}{e^{-2Kl'_{--}}} = \frac{e^{-2Kl_{++}} W_v}{e^{-2Kl'_{--}} W_{v'}}. \quad (4.10)$$

Comparando a expressão acima com 4.7 vemos que a condição de balanço detalhado é satisfeita quando a razão entre as probabilidades de virar o *cluster* na transição direta e reversa for igual a 1.

Quando introduzimos o campo magnético na Hamiltoniana, a energia “interna” do *cluster* se altera após a virada dos spins. A consequência disso é que o *cluster* agora não será sempre virado com probabilidade 1. Um procedimento usado para a probabilidade de virar o *cluster* é semelhante ao processo de mudança de spin quando usamos o algoritmo de Metropolis. Caso a energia dentro do *cluster* diminua, viramos o *cluster* com probabilidade 1. Caso contrário, viramos com probabilidade $e^{-\beta \Delta \mathcal{H}_{int}}$, onde $\Delta \mathcal{H}_{int}$ é o aumento da energia interna do *cluster* após a virada.

4.2 Algoritmo de *Cluster* para o modelo BEG ferromagnético

Nesta seção faremos a adaptação do algoritmo de *cluster* desenvolvido por Bouabci e Carneiro, mencionado anteriormente. O Modelo de Blume-Emery-Griffiths (BEG) [12] é descrito pela Hamiltoniana:

$$\beta\mathcal{H} = -K \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - M \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^2 S_j^2 - H^* \sum_{i=1}^N S_i + \Delta \sum_{i=1}^N S_i^2, \quad (4.11)$$

onde $S_i = \pm 1, 0$ e $\sum_{\langle i,j \rangle}$ denota uma soma sobre primeiros vizinhos de uma rede com N spins, $K \equiv \beta J$, $M \equiv \beta K$ e $H^* \equiv \beta H$.

O algoritmo de *cluster* para o modelo BEG ferromagnético é dado a seguir:

- Sorteamos um spin inicial, chamado de spin “semente”
- Sorteamos, com probabilidade $p=1/2$, entre os dois valores de spins diferentes do valor da semente, para qual vamos tentar mudar a semente (por exemplo, se o spin da semente tiver valor $+1$, sorteamos entre -1 e 0)
- Se a transição sorteada for do tipo $\pm 1 \rightarrow \mp 1$, utilizamos o algoritmo de Wolff para o Modelo de Ising. Spins primeiros vizinhos da semente e que possuem o mesmo valor da semente são ligados com probabilidade $p_w = 1 - \exp(-2K)$.
- Se a transição é do tipo $\pm 1 \leftrightarrow 0$, chamamos de “spin proibido” o spin que não aparece na transição. Por exemplo, numa transição $+1 \rightarrow 0$ o spin proibido é -1 . Ligamos spins primeiros vizinhos da semente que não sejam proibidos com probabilidades $p_{eq} = 1 - \exp(-K - M/3)$ e $p_{dif} = 1 - \exp(-K + M/3)$, onde p_{eq} refere-se à probabilidade de ligarmos spins iguais, enquanto que p_{dif} refere-se à probabilidade de

ligarmos spins diferentes.¹ Este procedimento é repetido até que não existam mais spins a serem considerados.

- Nas transições $\pm 1 \leftrightarrow 0$, o *cluster* é transformado adicionando-se o valor do spin proibido aos spins pertencentes a ele. Assim, no exemplo acima, um *cluster* constituído de $+1, 0$ transforma-se da seguinte forma: $+1 \rightarrow 0, 0 \rightarrow -1$. A probabilidade de aceitarmos esta transformação é igual a 1 se a energia interna dentro do *cluster* diminuir. Se a energia interna do *cluster* aumentar, a probabilidade de aceitarmos a nova configuração é $\exp(-\beta\Delta\mathcal{H}_{int})$, onde $\Delta\mathcal{H}_{int}$ é a diferença de energia interna dentro do *cluster*.
- Repetimos o processo a partir do primeiro item.

Para que este algoritmo satisfaça as propriedades de equilíbrio do modelo, é preciso que ele obedeça a condição de balanço detalhado expressa por:

$$\frac{e^{\beta\mathcal{H}(\sigma)}}{e^{\beta\mathcal{H}(\sigma')}} = \frac{W_{\sigma \rightarrow \sigma'}}{W_{\sigma' \rightarrow \sigma}}. \quad (4.12)$$

Para efetuarmos a prova de balanço detalhado, consideramos todos os *clusters* possíveis que podem ser formados. Se o balanço detalhado é satisfeito para cada caso, ele é inteiramente satisfeito. Por exemplo, tomemos inicialmente um *cluster* de $+1$ que se transforma em -1 . A prova desse tipo de transição é idêntica a prova feita para o modelo de Ising através do algoritmo de Wolff, que foi feita anteriormente. Um outro tipo de *cluster* possível é aquele formado por spins $+1$ e 0 que obedecem a seguinte regra: $(+1, 0)$ se transforma $(0, -1)$. *Clusters* formados por spins -1 e 0 obedecem a mesma regra de transformação do caso anterior. Consideramos para exemplificar, a

¹O caso $M = 0$ corresponde ao modelo de Blume-Capel. Para o modelo de Blume-Capel as probabilidades p_{eq} e p_{dif} são iguais, ou seja, para um *cluster* formado por um spin de sinal e um spin 0 , ligamos spins iguais e diferentes com mesma probabilidade $p = 1 - e^{-K}$. Esse algoritmo já tinha sido elaborado anteriormente ao algoritmo de *cluster* geral aplicado para o modelo BEG nesta seção. Esse algoritmo pode ser visto em [33].

transição de um *cluster* (+1,0) para um *cluster* (0,-1), que pode ser visto na figura 4.2.

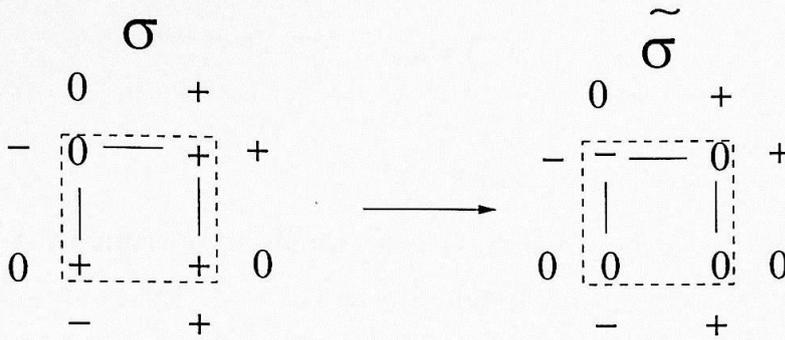


Figura 4.2: Configuração ilustrativa para mostrarmos o algoritmo de *cluster*.

Para entendermos a razão das probabilidades acima, é necessário reescrever a Hamiltoniana da seguinte forma (equivalente à Hamiltoniana original, a menos de um termo constante):

$$\beta\mathcal{H} = -(K - \frac{M}{3}) \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - \frac{M}{3} \sum_{\langle i,j \rangle} (S_i S_j + S_i^2 S_j^2) \quad (4.13)$$

$$- \frac{2M}{3} \sum_{\langle i,j \rangle} (S_i^2 - 1)(S_j^2 - 1) + (\Delta - \frac{2Mz}{3}) \sum_{i=1}^N S_i^2 - H^* \sum_{i=1}^N S_i,$$

onde z é o número de coordenação da rede. Com relação a Hamiltoniana modificada em (4.13), a razão entre os pesos de Boltzmann das configurações inicial e final é dada por:

$$\frac{e^{\beta\mathcal{H}(\sigma)}}{e^{\beta\mathcal{H}(\sigma')}} = \frac{e^{-(K - \frac{M}{3})(l_{++} - l_{+-}) - \frac{2M}{3}(l_{++} + l_{00}) + \beta\mathcal{H}_{int}}}{e^{-(K - \frac{M}{3})(l'_{--} - l'_{-+}) - \frac{2M}{3}(l'_{--} + l'_{00}) + \beta\mathcal{H}'_{int}}}. \quad (4.14)$$

onde \mathcal{H}_{int} é a energia interna do *cluster*. Esta energia interna depende da energia de interação entre os spins que compõem o *cluster* e dos termos $H \sum_{i=1}^{N_c} S_i$ e $D \sum_{i=1}^{N_c} S_i^2$, onde N_c é o número de spins que compõem o *cluster*.

Utilizando agora as seguintes relações:

$$l_{++} + l_{+-} + l_{+0} + l_{00} + l_{0+} + l_{0-} = l \quad (4.15)$$

$$l'_{--} + l'_{-+} + l'_{-0} + l'_{00} + l'_{0+} + l'_{0-} = l, \quad (4.16)$$

$$l_{0-} = l'_{--}, \quad (4.17)$$

$$l_{++} = l'_{0+}, \quad (4.18)$$

onde l é o número total de vizinhos do *cluster*, podemos eliminar os termos l_{+-} e l'_{-+} de (4.14) e a razão entre os pesos de Boltzmann se reduz a:

$$\frac{e^{\beta\mathcal{H}(\sigma)}}{e^{\beta\mathcal{H}(\sigma')}} = \frac{e^{-(K+\frac{M}{3})(l_{++}+l_{00})-(K-\frac{M}{3})(l_{+0}+l_{0+})}}{e^{-(K+\frac{M}{3})(l'_{--}+l'_{00})-(K-\frac{M}{3})(l'_{-0}+l'_{0-})}} e^{-\beta\Delta\mathcal{H}_{int}}. \quad (4.19)$$

Escrevendo a razão entre as probabilidades de transição direta e reversa da mesma forma que em (4.8) e notando que a razão entre as probabilidades de ligarmos spins iguais e diferentes se cancelam, temos:

$$\frac{W_{\sigma \rightarrow \sigma'}}{W_{\sigma' \rightarrow \sigma}} = \frac{(1 - p_{eq})^{n_{leq}}(1 - p_{dif})^{n_{ldif}} W_v}{(1 - p_{eq})^{n'_{leq}}(1 - p_{dif})^{n'_{ldif}} W'_v}. \quad (4.20)$$

Notando que $n_{leq} = l_{++} + l_{00}$, $n_{ldif} = l_{+0} + l_{0+}$, $n'_{leq} = l'_{--} + l'_{00}$ e $n'_{ldif} = l'_{-0} + l'_{0-}$, vemos que a condição de balanço detalhado é satisfeito se:

$$\frac{W_v}{W'_v} = e^{-\beta\Delta\mathcal{H}_{int}}. \quad (4.21)$$

que é uma probabilidade de transição análoga ao algoritmo de Metropolis usual. Caso a energia interna do *cluster* diminua, o *cluster* é virado com probabilidade 1. Caso a energia aumente, ele é virado com probabilidade $e^{-\beta\Delta\mathcal{H}_{int}}$, onde $\Delta\mathcal{H}_{int}$ é o aumento de energia interna dentro do *cluster*. E o campo magnético, onde ele aparece no algoritmo acima? Como o campo magnético aparece na Hamiltoniana (4.13) sob a forma $-H \sum_i S_i$, somente os sítios dentro do *cluster* alteram o termo acima. Dessa forma, o campo magnético pode ser “colocado” na probabilidade de virar o *cluster*.

4.3 Algoritmo de *Cluster* simplificado para o modelo BEG ferromagnético

Para o regime físico de monocamadas de Langmuir ², $K/J = 3$, caracterizado pela contribuição quiral para a energia de interação entre os enantiômeros (controlada pelo parâmetro J) ser menor que a contribuição não quiral (controlada pelo parâmetro K), os termos da Hamiltoniana relativos a interação entre o sítios vizinhos, reduzem-se após usarmos a identidade

$$-(S_i S_j + S_i^2 S_j^2) - 2(S_i^2 - 1)(S_j^2 - 1) \equiv -2\delta_{S_i, S_j}, \quad (4.22)$$

a uma Hamiltoniana de Potts, como mostrado abaixo

$$\beta\mathcal{H} = -2K \sum_{\langle i, j \rangle} \delta_{S_i, S_j} + (\Delta - 2Kz) \sum_{i=1}^N S_i^2 - H^* \sum_{i=1}^N S_i. \quad (4.23)$$

onde z é o número de coordenação da rede. Em nosso caso, $z=6$, pois estamos trabalhando em redes triangulares.

Para a Hamiltoniana acima, propusemos o algoritmo de *cluster*

- Sorteamos um spin da rede, chamado de spin “semente”.
- Sorteamos entre os dois valores de spins diferentes do valor da semente, com probabilidade $p=1/2$, o valor para o qual vamos tentar mudar o *cluster* (por exemplo, se o spin da semente tiver valor $+1$, sorteamos entre -1 e 0)
- Ligamos ao *cluster*, spins iguais à semente com probabilidade $p = 1 - e^{-2K}$. Cada spin ligado é um novo spin pertencente ao *cluster*.
- Ligamos vizinhos dos novos spins pertencentes ao *cluster* (que possuem o mesmo valor de spin) com probabilidade igual à do item anterior.

²O valor $K/J = 3$ foi utilizado nos trabalhos de Andelman [7], Pelizzola [11] e será também utilizado neste trabalho.

- Continuamos esse processo até que não existam mais vizinhos a serem considerados.
- Calculamos a diferença de energia interna do cluster referente à transição. Se a diferença de energia interna do *cluster* diminuir, ele é “virado” com probabilidade 1 para o valor de spin sorteado na etapa 2. Caso contrário, o *cluster* é “virado” com probabilidade $e^{-\beta\Delta\mathcal{H}_{int}}$, onde $\Delta\mathcal{H}_{int}$ é o seu aumento de energia interna.
- Repetimos o processo a partir do primeiro item.

As etapas $\pm 1 \rightarrow \mp 1$ e $\pm 1 \leftrightarrow 0$ satisfazem a condição de balanço detalhado.

A prova para a etapa $\pm 1 \rightarrow \mp 1$ é idêntica a prova feita para o modelo de Ising com o algoritmo de Wolff.

Para a etapa $\pm 1 \leftrightarrow 0$, consideramos para exemplificar, a transição de um *cluster* (+1) em um *cluster* (0), que pode ser vista na figura 4.3.

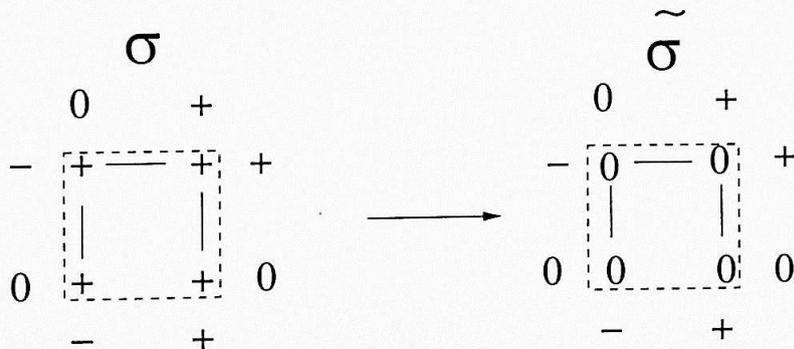


Figura 4.3: Configuração ilustrativa para mostrarmos o algoritmo de *cluster* simplificado.

A razão entre os pesos de Boltzmann referente às configurações inicial e final é dada por

$$\frac{e^{\beta\mathcal{H}(\sigma)}}{e^{\beta\mathcal{H}(\sigma')}} = \frac{e^{-2Kl_{++}}}{e^{-2Kl'_{00}}} e^{-\beta\Delta\mathcal{H}_{int}}. \quad (4.24)$$

Escrevendo a razão entre as probabilidades de transição direta e reversa e notando que a probabilidade de ligarmos spins iguais se cancelam, como em (4.8), temos

$$\frac{W_{\sigma \rightarrow \sigma'}}{W_{\sigma' \rightarrow \sigma}} = \frac{(1-p)^{nl} W_v}{(1-p)^{n'l'} W'_v} \quad (4.25)$$

Notando que $(1-p)^{nl} = e^{-2Knl}$, $nl = l_{++}$ e $n'l' = l'_{00}$ vemos que a condição de balanço detalhado se reduz a

$$\frac{W_v}{W'_v} = e^{-\beta \Delta \mathcal{H}_{int}} \quad (4.26)$$

Como na seção anterior, razão entre as probabilidades de “virar” o *cluster* nas transições direta e reversa é equivalente ao algoritmo de Metropolis. Se a energia interna diminuir, o *cluster* é “virado” com probabilidade 1. Caso contrário, o *cluster* é virado com probabilidade $e^{-\beta \Delta \mathcal{H}_{int}}$.

É importante ressaltar que este algoritmo é um caso particular do algoritmo de *cluster* geral apresentado na seção anterior e por esta razão, nós o denominamos de algoritmo de *cluster* simplificado. A grande diferença é que para $K/J = 3$ todos os spins do *cluster* vão ser iguais. Para $K/J \neq 3$, os *clusters* em geral, vão possuir spins diferentes.

Capítulo 5

Obtenção do potencial grande canônico

Uma das principais vantagens em se utilizar o método de Monte Carlo está na obtenção de valores esperados, como a magnetização ou energia interna. Entretanto, grandezas como energia livre, ou entropia, não são facilmente obtidas das simulações, pois não há nenhuma função de estado cuja média seja a energia livre ou entropia.

Um método que pode ser utilizado para a obtenção da energia livre (ou potencial grande canônico) é a integração numérica [27]. Esse método consiste em integrar uma derivada da grandeza que desejamos obter a partir de um estado de referência em que o valor da grandeza é conhecido. Por exemplo, se estamos interessados em obter a energia livre de um sistema, podemos integrar a magnetização (que é uma função de estado obtida diretamente das simulações) mantendo a temperatura constante para vários valores do campo magnético H e lembrando que $M = -\frac{1}{N}(\frac{\partial F}{\partial H})_T$, podemos escrever

$$f(H_2, T) - f(H_1, T) = - \int_{H_1}^{H_2} M dH. \quad (5.1)$$

Se a energia livre no estado (H_1, T) for conhecida, a integral acima estará determinada. Ainda no mesmo exemplo, podemos obter sem grandes dificuldades a energia livre de um sistema a campos magnéticos suficientemente

altos, onde a energia livre é praticamente a energia interna. Dessa forma, podemos partir de um estado totalmente ordenado até o ponto em que desejamos conhecer a energia livre. Entretanto, muitas simulações podem ser necessárias para a obtenção da energia livre até o estado desejado, tornando o processo muito demorado. Uma outra dificuldade que pode ser encontrada é quando desejamos obter integrais do tipo (5.1) numa linha de primeira ordem. Uma possível metaestabilidade dificultará a obtenção das integrais (pois as integrais são definidas sobre trajetórias reversíveis do diagrama de fases).

Na literatura existem métodos que nos fornecem a energia livre e a entropia de uma maneira *direta*. Meirowich [28] propôs um método em que se obtém uma aproximação para a entropia escrita em função das frequências com que certos estados locais do sistema são gerados pela simulações de Monte Carlo. Este método, embora não necessite de estados de referência como o método de integração numérica, apresenta uma certa arbitrariedade na escolha dos estados locais que devem ser analisados.

Recentemente, Wang e Landau [29] desenvolveram um método que realiza um caminho aleatório no espaço de energia para a obtenção da densidade de estados. No início da simulação, a densidade de estados não é conhecida. Entretanto, utilizando um algoritmo por eles proposto, após um certo tempo, a densidade de estados é obtida com bastante precisão através da construção de histogramas de energia. Com a obtenção da densidade de estados é possível obter a função de partição e as propriedades termodinâmicas para o modelo estudado.

Sauerwein e Oliveira [30] propuseram um método em que o maior autovalor da matriz de transferência é obtido em termos de valores esperados nas simulações de Monte Carlo. Como a energia livre é diretamente relacionada com o maior autovalor da matriz de transferência, este método nos fornece a energia livre e entropia diretamente das simulações de Monte Carlo.

Neste trabalho, obtivemos o potencial grande canônico por dois métodos

distintos; através da integração numérica e pelo método de Sauerwein e Oliveira. Ambos os métodos serão apresentados a seguir.

Os resultados que serão obtidos pelos métodos utilizados neste trabalho podem ser interpretados tanto em termos de spins, quanto em termos de moléculas. Em termos de spins, estamos no ensemble canônico e consequentemente os métodos utilizados nos fornecem a energia livre. Se interpretarmos nossos resultados em termos de moléculas, os métodos nos fornecem o potencial grande canônico, pois o número de *buracos* na rede cristalina não é fixo. De qualquer forma, ambas interpretações fornecem o mesmo resultado.

5.1 Método da integração numérica

Conforme citado na seção anterior, podemos obter a energia livre, potencial grande canônico ou entropia integrando uma de suas derivadas a partir de uma estado de referência conhecido.

As equações de estado que relacionam o potencial grande canônico se encontram abaixo

$$Q = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial D} \right)_{T,H}, \quad (5.2)$$

e

$$M = -\frac{1}{N} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial H} \right)_{T,D}, \quad (5.3)$$

onde as definições de D e H foram mostradas na seção (2.4), sendo M e Q o parâmetro de ordem quiral por volume (por área em nosso caso) e a densidade de enantiômeros, respectivamente. A dedução destas equações de estado se encontra no Apêndice A. Neste trabalho, utilizamos a equação de estado (5.2) para determinarmos o potencial grande canônico por área.

A partir da equação acima, o potencial grande canônico por área é dado por

$$\psi(D_2, H, T) = \psi(D_1, H, T) + \int_{D_1}^{D_2} Q dD. \quad (5.4)$$

Em nosso caso, como estamos interessados no valor do potencial grande canônico na fronteira de fase, basta partirmos de um ponto D_1 até a fronteira de fase, mantendo H e T fixos ao longo da integração. Nos diagramas de fase obtidos, uma linha de primeira ordem separa as fases condensada e líquido-expandido. A integral parte de um estado de referência na fase líquido-expandido suficientemente longe da fronteira de fase, onde o potencial grande canônico é zero.

As curvas Q versus D que serão integradas para obtenção do potencial grande canônico foram obtidas através do algoritmo de *cluster* simplificado descrito no capítulo anterior. Como os algoritmos de *cluster* utilizados eliminaram completamente a metaestabilidade, não encontraremos o problema descrito anteriormente. Consequentemente os resultados possuirão bastante precisão.

5.2 Método de Sauerwein e Oliveira

Sauerwein e Oliveira [30] desenvolveram um método que nos possibilita obter a energia livre e consequentemente a entropia para modelos do tipo Ising a partir das simulações de Monte Carlo. Esse método consiste inicialmente em escrever a Hamiltoniana de forma que possamos utilizar a técnica da matriz de transferência. É bem conhecido que, ao escrevermos a função de partição de um sistema em termos de matrizes de transferência, o cálculo da função de partição se resume ao cálculo do maior autovalor da matriz de transferência. Com isso, relacionamos o maior autovalor (que nos fornece a energia livre) com valores esperados que são obtidos diretamente das simulações.

Considere um sistema de N sítios que são divididos em K “camadas” sucessivas, cada uma contendo L spins ($N=L \times K$). A Hamiltoniana do sistema pode ser escrita como uma soma de Hamiltoniana de “camadas”, ou

seja,

$$\mathcal{H} = \sum_k \mathcal{H}_{k,k+1}, \quad (5.5)$$

como usamos condições de contorno periódicas, $k + 1 \equiv 1$. A partir da Hamiltoniana acima, a função de partição do sistema pode ser reescrita como um produto de matrizes de transferência

$$Z = \sum_{\{\sigma_1\}} \sum_{\{\sigma_2\}} \dots \sum_{\{\sigma_K\}} e^{-\beta\mathcal{H}} = \sum_{\{\sigma_1\}} \sum_{\{\sigma_2\}} \dots \sum_{\{\sigma_K\}} T(\sigma_1, \sigma_2) T(\sigma_2, \sigma_3) \dots T(\sigma_K, \sigma_1), \quad (5.6)$$

onde $\sum_{\{\sigma_i\}}$ é a soma sobre os spins da camada i , σ_i denota todos os spins da camada i , ou seja, $\sigma_i \equiv (S_{1,i}, S_{2,i}, \dots, S_{N,i})$ e $T(\sigma_K, \sigma_{K+1}) = \exp(-\beta\mathcal{H}_{K,K+1})$. Efetuando as somatórias acima, vemos que a função de partição é o traço do produto das matrizes de transferência,

$$Z = \text{Tr}(T^K). \quad (5.7)$$

O traço é independente da base ortonormal representada. Dessa forma, podemos escrever a função de partição na base de seus autovetores, $\{|\lambda_i\rangle\}$,

$$Z = \text{Tr}(T^K) = \sum_i \langle \lambda_i | T^K | \lambda_i \rangle = \sum_i \lambda_i^K, \quad (5.8)$$

onde no limite de muitas camadas, $K \rightarrow \infty$, temos:

$$Z = \lambda_0^K, \quad (5.9)$$

onde λ_0 é o maior autovalor da matriz de transferência.

A seguir, apresentaremos os cálculos necessários para a obtenção do maior autovalor da matriz de transferência a partir das simulações.

A probabilidade $P(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_K)$, de encontrarmos as camadas 1, 2, ..., K nos estados $(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_K)$ é dada pela expressão:

$$P(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_K) = Z^{-1} T(\sigma_1, \sigma_2) T(\sigma_2, \sigma_3) \dots T(\sigma_K, \sigma_1). \quad (5.10)$$

A probabilidade marginal da "camada 1" estar na configuração σ_1 pode ser obtida somando-se a equação (5.10) sobre as configurações de todas as

camadas, exceto σ_1 . Dessa forma,

$$P(\sigma_1) = \sum_{\sigma_2} \dots \sum_{\sigma_K} P(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_K) = Z^{-1} \langle \sigma_1 | T^K | \sigma_1 \rangle. \quad (5.11)$$

Introduzindo novamente uma base ortonormal de autovetores de T , $\{|\lambda_i\rangle\}$, podemos reescrever a equação (5.11) como

$$P(\sigma_1) = Z^{-1} \sum_i |\phi_i(\sigma_1)|^2 \lambda_i^K, \quad (5.12)$$

onde $\phi_i(\sigma_1) \equiv \langle \lambda_i | \sigma_1 \rangle$. Colocando o maior autovalor em evidência temos:

$$P(\sigma_1) = \frac{\phi_0(\sigma_1)\phi_0^*(\sigma_1) + \sum_{i \neq 0} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_0}\right)^K \phi_i(\sigma_1)\phi_i^*(\sigma_1)}{1 + \sum_{i \neq 0} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_0}\right)^K}. \quad (5.13)$$

No limite de muitas camadas, $K \rightarrow \infty$, a probabilidade de “uma camada” se reduz a:

$$P(\sigma_1) = \phi_0(\sigma_1)\phi_0^*(\sigma_1). \quad (5.14)$$

A expressão para a probabilidade de “duas camadas” estarem nos estados σ_1 e σ_2 pode ser desenvolvida da mesma forma que a probabilidade de “uma camada”. Assim,

$$P(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{T(\sigma_1, \sigma_2)\lambda_0^{K-1}[\phi_0(\sigma_1)\phi_0^*(\sigma_2) + \sum_{i \neq 0} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_0}\right)^{K-1} \phi_i(\sigma_1)\phi_i^*(\sigma_2)]}{\lambda_0^K [1 + \sum_{i \neq 0} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_0}\right)^K]}. \quad (5.15)$$

No limite de muitas camadas, a probabilidade de “duas camadas” consecutivas estarem nas configurações σ_1 e σ_2 é dada por

$$P(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\lambda_0} T(\sigma_1, \sigma_2) \phi_0(\sigma_1) \phi_0^*(\sigma_2). \quad (5.16)$$

Quando $\sigma_1 = \sigma_2$, a expressão acima se reduz a:

$$P(\sigma_1, \sigma_1) = \frac{1}{\lambda_0} T(\sigma_1, \sigma_1) \phi_0(\sigma_1) \phi_0^*(\sigma_1). \quad (5.17)$$

Substituindo o lado esquerdo de (5.14) na expressão acima, temos:

$$P(\sigma_1, \sigma_1) = \frac{1}{\lambda_0} T(\sigma_1, \sigma_1) P(\sigma_1). \quad (5.18)$$

Lembrando que $P(\sigma_1, \sigma_1) = \sum_{\sigma_2} P(\sigma_1, \sigma_2) \delta_{\sigma_1, \sigma_2}$, obtemos a seguinte expressão:

$$\langle \delta_{\sigma_1, \sigma_2} \rangle = \lambda_0^{-1} \langle T(\sigma_1, \sigma_1) \rangle, \quad (5.19)$$

onde

$$\langle \delta_{\sigma_1, \sigma_2} \rangle = \sum_{\sigma_1, \sigma_2} P(\sigma_1, \sigma_2) \delta_{\sigma_1, \sigma_2}, \quad (5.20)$$

e

$$\langle T(\sigma_1, \sigma_1) \rangle = \sum_{\sigma_1} T(\sigma_1, \sigma_1) P(\sigma_1). \quad (5.21)$$

Dessa forma, podemos obter o maior autovalor λ_0 em termos das médias $\langle \delta_{\sigma_1, \sigma_2} \rangle$ e $\langle T(\sigma_1, \sigma_1) \rangle$.

A primeira média é obtida através da frequência com que duas camadas consecutivas estão no mesmo estado σ_1

$$\langle \delta_{\sigma_1, \sigma_2} \rangle = \frac{1}{MCSTEP} \sum_{i=1}^{MCSTEP} \delta_i(\sigma_1, \sigma_2). \quad (5.22)$$

A média acima depende das configurações de camadas consecutivas.

A segunda média corresponde ao valor esperado da função $T(\sigma_1, \sigma_1)$, que é função de “uma camada” apenas.

Para a obtenção da média $T(\sigma_1, \sigma_1)$, decompos a Hamiltoniana do modelo BEG em uma Hamiltoniana de “camadas”. Como estamos trabalhando em redes triangulares, a Hamiltoniana de “camadas” adquire a seguinte forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{k, k+1} = & \sum_{i=1}^L [-J S_{i, k} (S_{i, k+1} + S_{i+1, k} + S_{i+1, k+1}) + \\ & - K S_{i, k}^2 (S_{i, k+1}^2 + S_{i+1, k}^2 + S_{i+1, k+1}^2) + D S_{i, k}^2 - H S_{i, k}], \end{aligned} \quad (5.23)$$

onde consideramos condições periódicas de contorno. A matriz de transferência T é dada por

$$\begin{aligned} T(\sigma_k, \sigma_{k+1}) = & \exp \left(\sum_{i=1}^L [K S_{i, k} (S_{i, k+1} + S_{i+1, k} + S_{i+1, k+1}) + \right. \\ & \left. + M S_{i, k}^2 (S_{i, k+1}^2 + S_{i+1, k}^2 + S_{i+1, k+1}^2) - \Delta S_{i, k}^2 + H^* S_{i, k}] \right). \end{aligned} \quad (5.24)$$

A grandeza $T(\sigma_1, \sigma_1)$ é obtida através da equação acima, substituindo σ_{k+1} por σ_k . O valor esperado $\langle T(\sigma_1, \sigma_1) \rangle$ é dado por

$$\langle T(\sigma_1, \sigma_1) \rangle = \frac{1}{MCSTEP} \sum_{i=1}^{MCSTEP} T_i(\sigma_1, \sigma_1). \quad (5.25)$$

O maior autovalor é dado pela razão entre as duas médias acima

$$\lambda_0 = \frac{\langle T(\sigma_1, \sigma_1) \rangle}{\langle \delta_{\sigma_1, \sigma_2} \rangle}. \quad (5.26)$$

Finalmente, obtemos o potencial grande canônico por área através da expressão

$$\psi = -\frac{1}{\beta L} \ln \lambda_0. \quad (5.27)$$

Capítulo 6

Resultados Obtidos

Neste capítulo, apresentaremos os resultados que foram obtidos neste trabalho. Antes de apresentarmos os diagramas de fase, mostraremos a eficiência do algoritmo de *cluster* na eliminação dos estados metaestáveis.

Como obtivemos a pressão de superfície por dois métodos distintos, mostraremos também a concordância entre os métodos. Dois tipos de diagramas de fase foram determinados; o diagrama no plano de potenciais químicos e o diagrama π versus x_i , que relaciona pressão de superfície com a concentração de um tipo de enantiômero.

6.1 Eficiência do algoritmo de *cluster* na eliminação da metaestabilidade

Para mostrarmos a eficiência do algoritmo de *cluster* simplificado na eliminação de estados metaestáveis, efetuamos simulações para $T = 0.8$, fixando o parâmetro H e variando o parâmetro D até cruzarmos a linha de primeira ordem.

Na figura 6.1, representamos o módulo do parâmetro de ordem quiral (módulo da magnetização no modelo de spin) em função do parâmetro D , ao atravessarmos a linha de primeira ordem.

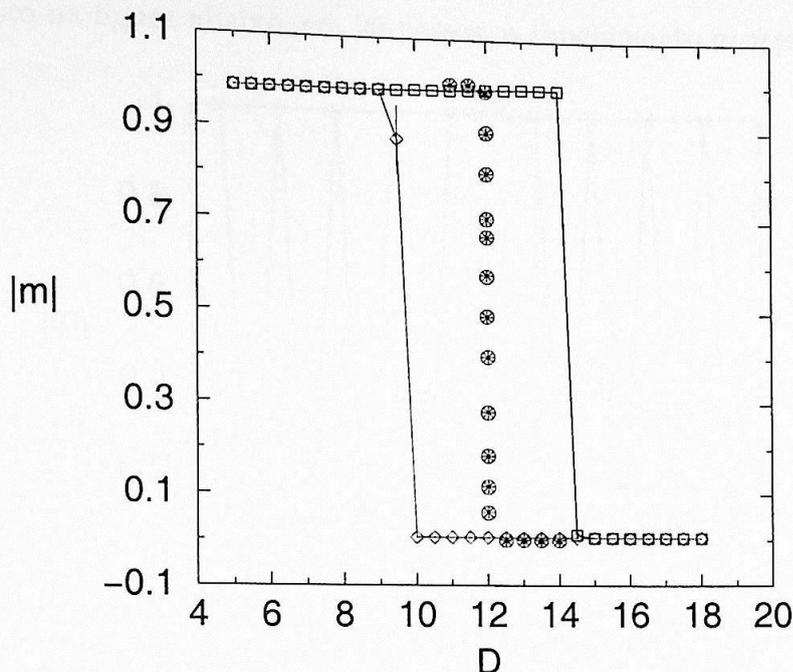


Figura 6.1: Parâmetro de ordem versus D para $H=0.0$. Quadrados e losangos correspondem ao sistema quando simulado com o algoritmo de Metropolis. Círculos e estrelas correspondem ao sistema simulado pelo algoritmo de *cluster* simplificado.

A rede simulada possui dimensões 12×12 . Foram utilizados 4000 passos de Monte Carlo para termalizar o sistema e 64.000 passos de Monte Carlo para o cálculo das grandezas.

De acordo com a figura acima, podemos concluir que algoritmo de *cluster* utilizado eliminou completamente a metaestabilidade. Isso foi de fundamental importância para obtenção dos resultados neste trabalho, em especial para a obtenção do potencial grande canônico pelo método da integração numérica, uma vez que a existência de metaestabilidade dificultaria o cálculo das integrais.

A razão pela qual a metaestabilidade foi eliminada é simples: o tunelamento entre as fases (ferromagnéticas e paramagnética rica em spins 0 no modelo de spins) ocorre frequentemente, sem a necessidade do sistema passar pelas configurações que caracterizam as barreiras de energia. O fácil tunelamento entre as fases quando utilizamos o algoritmo de *cluster* pode

ser visto na figura abaixo, em 20 passos, o tunelamento ocorreu 16 vezes.

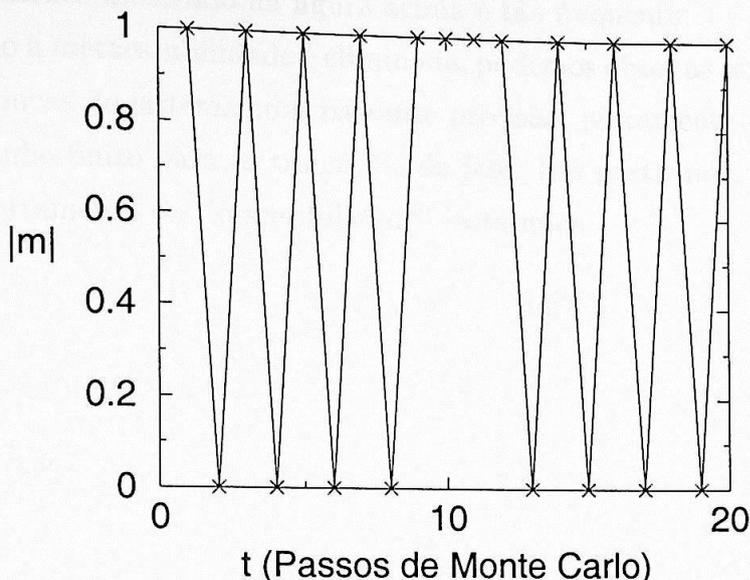


Figura 6.2: Tunelamento entre as fases na transição de primeira ordem quando utilizamos o algoritmo de *cluster* simplificado. A rede simulada possui dimensões 60×60 , $T=0.8$, $H=0$ e $D=12$.

No limite de temperaturas mais baixas, é fácil compreender porque o tunelamento entre as fases ocorre com bastante frequência. Neste limite, na fase condensadas (ou ferromagnéticas em termos de variáveis de spin) praticamente todos os sítios da rede são ocupados por moléculas do tipo + (ou do tipo -). Para $T \approx 0$ a probabilidade de ligação é praticamente 1, dessa forma, o *cluster* será formado por todos os spins da rede. A probabilidade de transformarmos o *cluster* em outro contendo spins 0 será dada por

$$W_v = \exp[N(-2Kz + \Delta - H^*)] \quad (6.1)$$

A probabilidade de virar o *cluster* será 1 se

$$\Delta = 2Kz + H^* \quad (6.2)$$

correspondendo a fronteira entre as fases condensadas e líquido expandido

obtida no cálculo em $T = 0$. Isso explica porque quando $H=0$ para $D \approx 12.00$ o tunelamento mostrado na figura acima é tão frequente.

Como a metaestabilidade é eliminada, podemos obter as propriedades termodinâmicas do sistema com bastante precisão, juntamente de uma análise de tamanho finito para as transições de fase. Em particular, podemos obter o comportamento da "susceptibilidade" isotérmica

$$\chi_T = \beta L^2 (\langle m^2 \rangle - \langle |m| \rangle^2),$$

como mostra a figura 6.3:

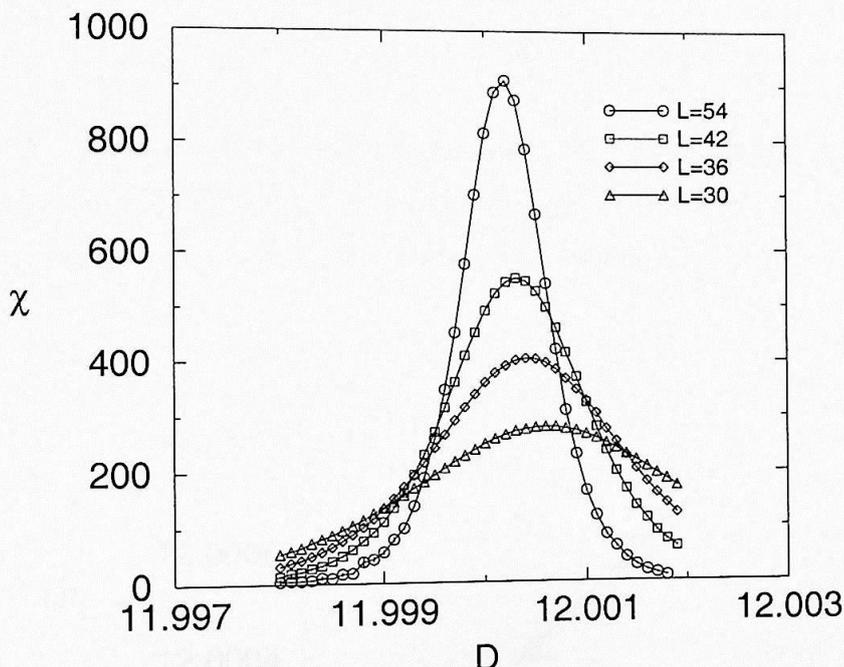


Figura 6.3: Suscetibilidade em função do parâmetro D para vários tamanhos de rede.

A partir do gráfico acima, podemos obter a dependência do pico da susceptibilidade (que nos fornece a pseudo temperatura de transição) com o volume da rede.

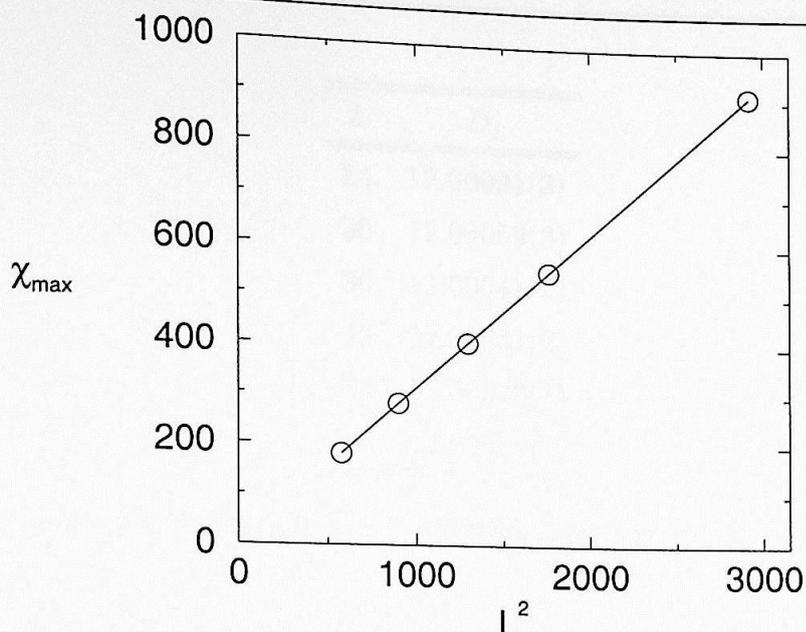


Figura 6.4: Pico da suscetibilidade em função do volume.

A tabela e gráfico abaixo mostram os valores de D_L^* para os quais a suscetibilidade é máxima, juntamente com o resultado para D_∞^* , obtido por extrapolação dos dados através da lei de escala $D_L^* = D_\infty^* + aL^{-2}$.

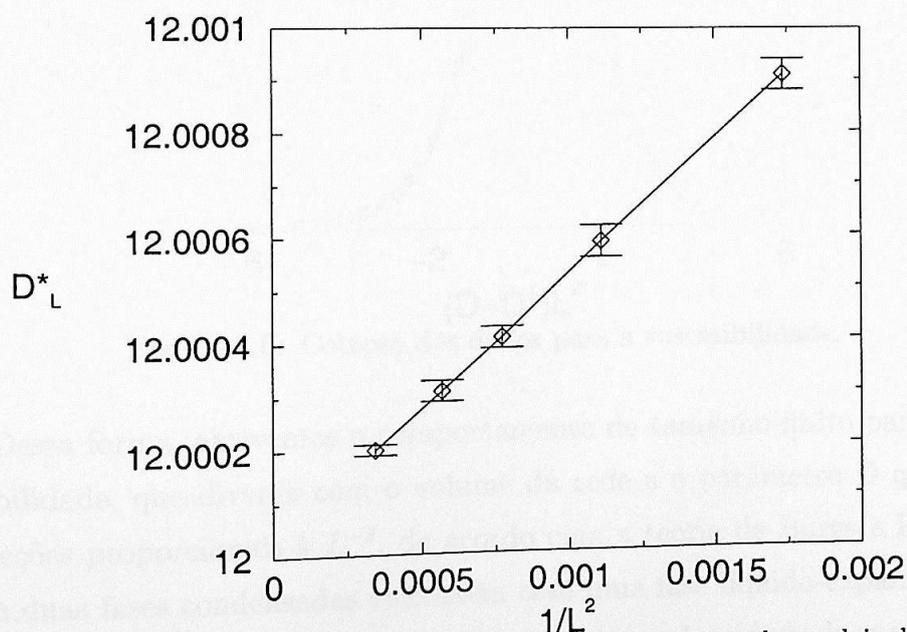


Figura 6.5: Extrapolação dos dados para D_L^* utilizando a lei de escala $D_L^* = D_\infty^* + aL^{-2}$.

L	D_L
24	12.00091(3)
30	12.00059(3)
36	12.00041(2)
42	12.00031(2)
54	12.00020(1)
∞	12.00002(1)

O colapso dos dados para a suscetibilidade se encontra abaixo:

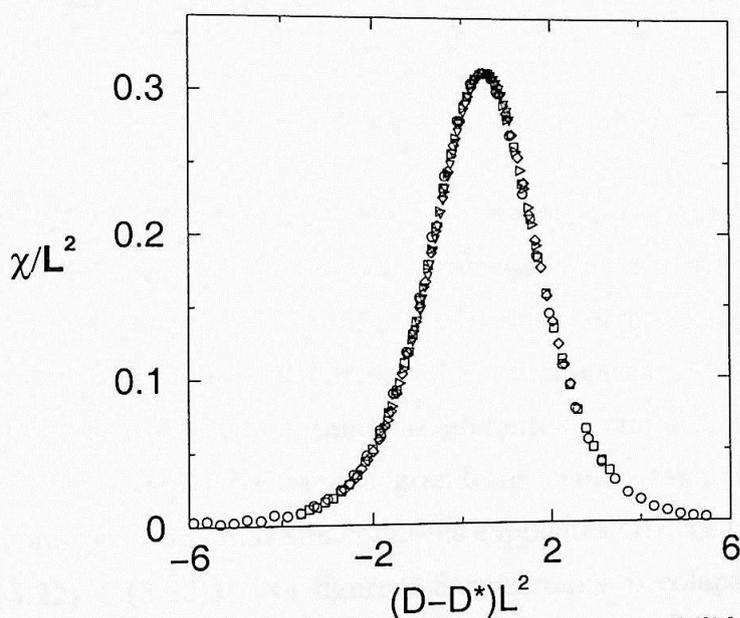


Figura 6.6: Colapso dos dados para a suscetibilidade.

Dessa forma, obtivemos o comportamento de tamanho finito para a suscetibilidade, que diverge com o volume da rede e o parâmetro D que sofre correções proporcionais à L^{-2} , de acordo com a teoria de Borgs e Kotecký, onde duas fases condensadas coexistem com uma fase líquido-expandido.

Outras grandezas, como o parâmetro de ordem e densidade de enantiômeros também apresentam o mesmo comportamento de escala, como pode ser observado na figura 6.7:

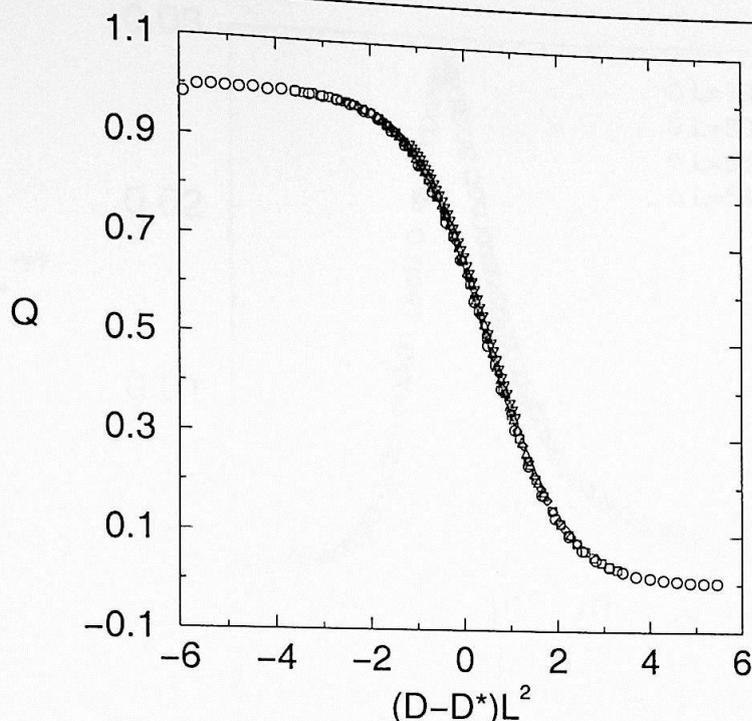


Figura 6.7: Colapso dos dados para a densidade de enantiômeros.

O comportamento de escala de uma transição de segunda ordem é diferente do comportamento de uma transição de primeira ordem, onde o parâmetro responsável pela transição não sofre correções de tamanho finito proporcionais a L^{-d} , mas sim correções proporcionais a $L^{-1/\nu}$ (veja a equação (3.20)). Outra característica, também diferente de uma transição de primeira ordem, é que a dependência das grandezas com o tamanho da rede não aparece com o volume, mas sim com seus expoentes críticos (veja as equações (3.21), (3.22) e (3.23)). Na figura 6.8 mostramos o colapso dos dados da suscetibilidade numa transição de segunda ordem do modelo BEG governada pela temperatura, onde $D = 4$ e $H = 0$.

Para $H \neq 0$, a transição entre as fases condensada e líquido expandido também é de primeira ordem, cuja dependência das grandezas também aparecem com o volume da rede.

Outra maneira de verificarmos a eficiência do algoritmo de *cluster* é compararmos o potencial grande canônico obtido pelo algoritmo de Metropolis e *cluster* simplificado. Para isso, simulamos o modelo BEG fixando os parâmetros $H = 0$, $T = 0.8$ e variando o parâmetro D . A rede simulada pos-

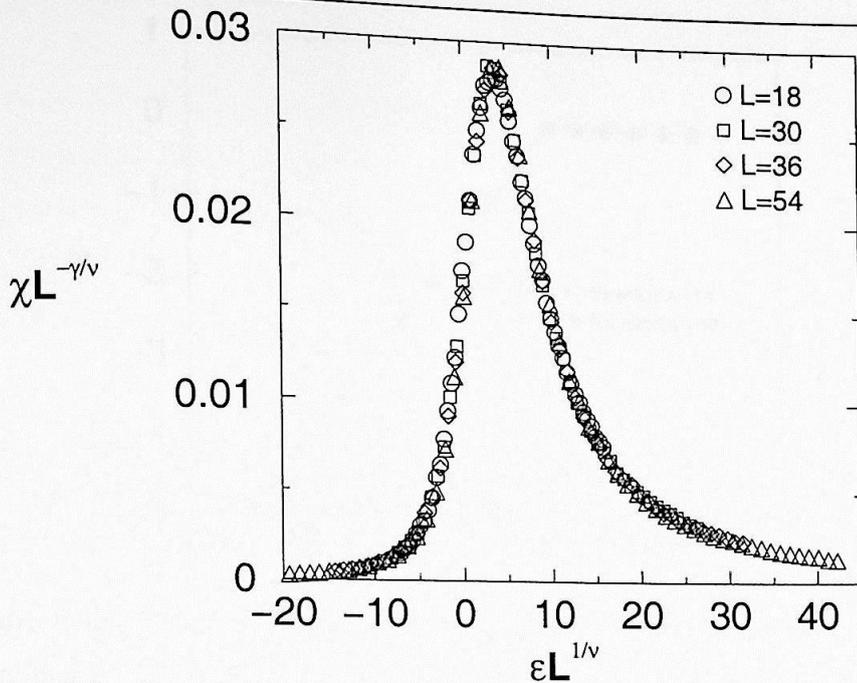


Figura 6.8: Colapso dos dados para a suscetibilidade do modelo BEG numa transição de segunda ordem governada pela temperatura, onde $D = 4$ e $H = 0$. $\epsilon \equiv T_c^L - T_c^\infty$, $\nu = 1$ e $\gamma = 1.75$

sui dimensões 12×12 . Foram utilizados 6000 passos para a termalização e 72.000 passos para o cálculo das grandezas.

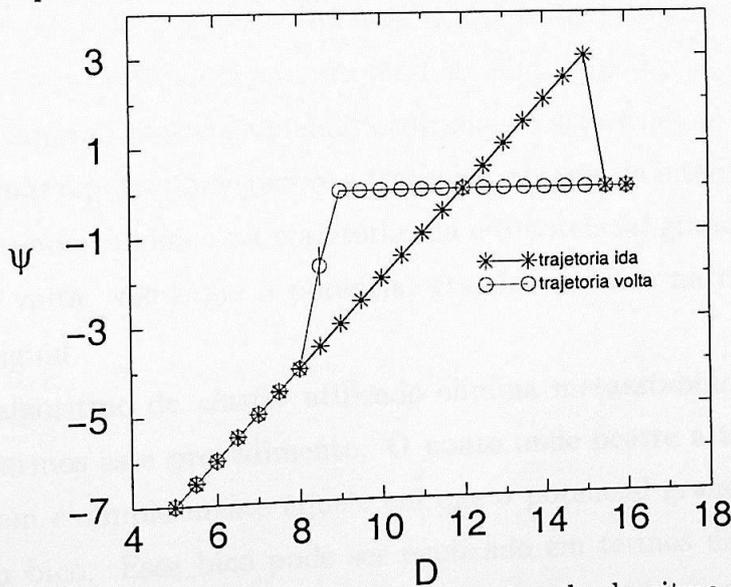


Figura 6.9: Potencial grande canônico versus D obtido pelo algoritmo de Metropolis.

Vemos das figuras 6.9 e 6.10 que os valores do potencial grande canônico

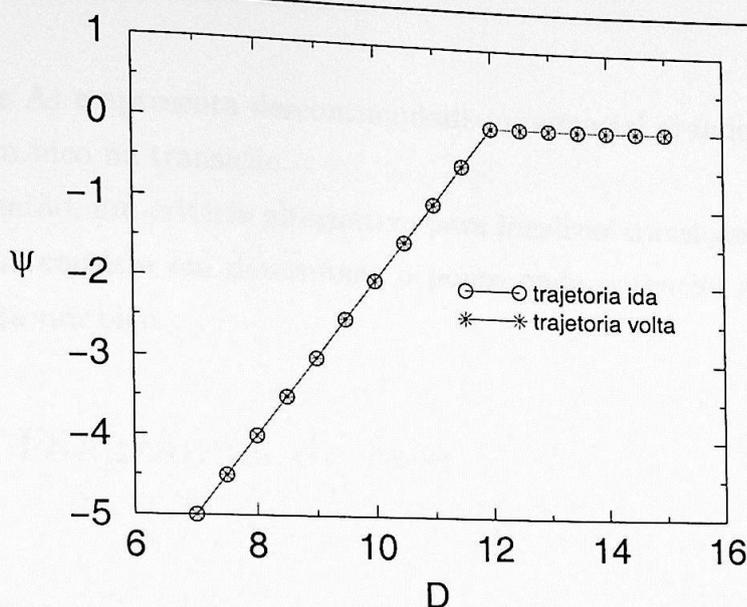


Figura 6.10: Potencial grande canônico versus D obtido pelo algoritmo de *cluster* simplificado.

obtidos com o algoritmo de *cluster* simplificado não apresentam metaestabilidade, como ocorre quando utilizamos o algoritmo de Metropolis. A metaestabilidade pode ser observada na figura 6.9. Na trajetória ida, o potencial grande canônico continua a apresentar um comportamento crescente, mesmo quando o sistema já atravessou a linha de transição de primeira ordem, que separa as fases condensada e líquido-expandido. Efeito similar ocorre quando efetuamos o caminho inverso. Quando utilizamos o algoritmo de Metropolis podemos estimar o ponto onde ocorre a transição, através da intersecção entre o potencial grande canônico na trajetória ida e o potencial grande canônico na trajetória volta, visto que o potencial grande canônico na coexistência entre fases é igual.

Como o algoritmo de *cluster* utilizado elimina metaestabilidade, não é preciso utilizarmos esse procedimento. O ponto onde ocorre a transição de primeira ordem é simplesmente aquele em que o potencial grande canônico apresenta um bico. Esse bico pode ser explicado em termos da densidade de enantiômeros. Na transição de fase de primeira ordem, a densidade de enantiômeros apresenta uma descontinuidade. Como a densidade de enantiômeros é uma derivada primeira do potencial grande canônico (ver

apêndice A) e apresenta descontinuidade, o potencial grande canônico apresenta um bico na transição.

Temos então, um critério alternativo para localizar transição de primeira ordem, que consiste em determinar o ponto onde potencial grande canônico apresenta um bico.

6.2 Diagramas de fase

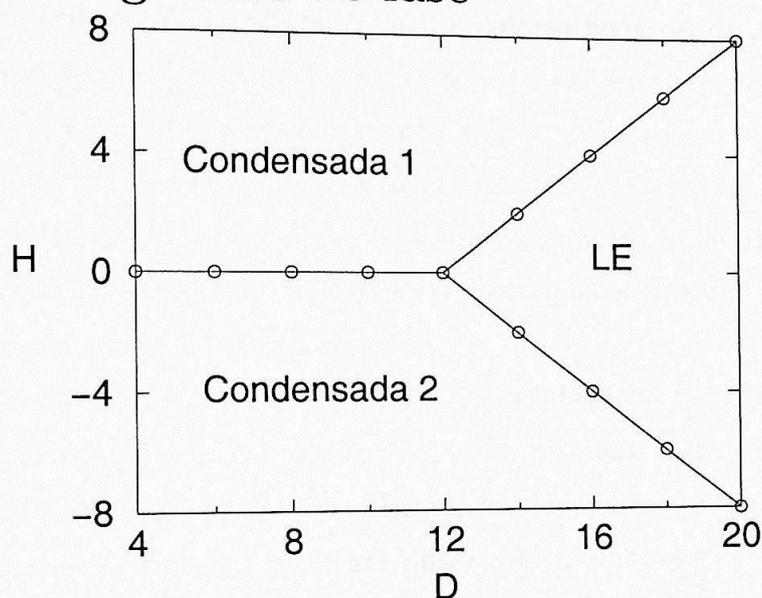


Figura 6.11: Diagrama H versus D para $T=2.4$. Os números 1 e 2 correspondem as fases condensadas ricas em moléculas + e -, respectivamente e LE corresponde a fase líquido-expandido.

O diagrama H versus D foi feito variando D, mantendo H e T fixos. Em seguida, obtemos o diagrama pressão versus concentração de um tipo de enantiômero. Verificamos que desde $T \approx 0$ até temperaturas intermediárias, os diagramas de fase são iguais ao diagrama da figura 6.11¹.

Como mencionado no capítulo 2, o parâmetro de discriminação quiral depende da temperatura, sendo que no limite $T \rightarrow \infty$, $J \rightarrow 0$. Entretanto, conforme feito por Andelman [7], Pelizzola [11] e feito neste trabalho

¹Essa característica já tinha sido obtida por Hoston e Berker [31] que estudou o modelo BEG a campo nulo para $M/K = 3$ através da técnica de campo médio.

também, desprezaremos a dependência do parâmetro J com a temperatura. Em princípio, isto pode parecer uma aproximação grosseira. Todavia, verificamos que no intervalo de temperatura que estamos considerando, todos os diagramas de fase são iguais, dentro da precisão que estamos trabalhando. Assim, acreditamos que a influência da temperatura na discriminação quiral não é o fator mais importante.

O valor $H = 0$ implica que o potencial químico das espécies $+$ e $-$ é igual (veja a equação 2.11). Para $H = 0$ e valores menores de D , (que significa valores mais altos do potencial químico), a fase é rica em moléculas do tipo $+$ e $-$, e conseqüentemente a segregação quiral ocorre. Para valores maiores de D (ou para potencial químico menor), uma fase com poucas moléculas ocorre (há mais zeros), por esta razão esta fase é denominada de líquido expandido.

O ponto triplo $(D,H)=(12,0)$ caracteriza a coexistência entre as fases condensadas e a fase líquido expandido.

Quando $\mu_+ \neq \mu_-$ (ou $H \neq 0$), a densidade de moléculas do tipo $+$ e $-$ é diferente. Neste caso, a transição de primeira ordem entre a fase condensada e líquido expandido sofre um deslocamento, proporcional ao valor do parâmetro H , como pode ser observado no diagrama de fase 6.11. Para $\mu_+ \gg \mu_-$ (ou $\mu_- \gg \mu_+$) a solução é formada apenas por um único tipo de enantiômero.

Mantendo $H = 0$ e fixando o potencial químico, no regime de altas temperaturas, os dois enantiômeros formam uma mistura uniforme racêmica e conseqüentemente a segregação quiral deixa de ocorrer.

Conforme mencionado anteriormente, obtemos o potencial grande canônico por dois métodos distintos. Na tabela abaixo, mostramos o potencial grande canônico comparando os métodos, nas regiões onde ocorrem a transição de fase de primeira ordem. A rede simulada tem dimensão 60×60 . Foram utilizados 4000 passos de Monte Carlo para termalizar o sistema e 128.000 passos de Monte Carlo para o cálculo das grandezas.

D	H	ψ_{SO}	ψ_{IN}
9.99	0	-2.037(1)	-2.037(2)
10.49	0	-1.5366(3)	-1.539(2)
10.99	0	-1.0395(6)	-1.041(2)
11.49	0	-0.5427(5)	-0.544(2)
12.00	0	-0.0372(4)	-0.038(2)
12.50	0.5	-0.030(1)	-0.032(2)
13.00	1.0	-0.027(1)	-0.027(2)
14.00	2.0	-0.0223(9)	-0.023(2)
18.00	6.0	-0.0193(9)	-0.020(2)

Tabela 6.2: Potencial grande canônico obtido pelos métodos de Sauerwein e Oliveira (SO) e integração numérica (IN) para $T=2.4$.

De acordo com a tabela acima, vemos que os resultados obtidos pelos métodos possuem excelente concordância. A concordância ocorre praticamente em todos os pontos dos diagramas de fase que foram estudados. Entretanto, em baixas temperaturas, quando estamos muito próximos da transição entre a fase condensada e líquido expandido, os resultados discordam. A causa é que em baixas temperaturas, na coexistência entre as fases condensada e líquido expandido, a magnitude do potencial grande canônico é pequena. Dessa forma, a influência dos erros é significativa. Em temperaturas mais altas, como a magnitude do potencial grande canônico é maior, não precisamos nos preocupar com os erros.

Mais significativos do ponto de vista experimental, são os diagramas de fase Π versus x_- . A pressão de superfície foi determinada pelos dois métodos apresentados anteriormente e a concentração x_- foi determinada a partir de M e Q (veja as equações 2.13, 2.14 e 2.23). Na transição de primeira ordem, temos dois valores distintos de concentração, onde cada valor caracteriza sua respectiva fase (essas concentrações possuem a mesma pressão de superfície).

Entretanto, quando simulamos o sistema, não obtemos os dois valores de concentração separados. Isso acontece porque na coexistência entre as fases, o sistema “mistura” as configurações características de cada fase.

O procedimento encontrado por nós, neste trabalho, para obtermos os dois valores separadamente foi o seguinte: Calculamos a concentração referente a fase condensada nos valores de D imediatamente antes do parâmetro de ordem começar a decair e a concentração referente a fase líquido-expandido nos valores de D imediatamente depois que o parâmetro de ordem atingiu a fase líquido-expandido. Este procedimento pode ser justificado pelo fato de que no limite termodinâmico e num ponto imediatamente anterior e posterior a transição de fase, o parâmetro de ordem apresenta o comportamento:

$$M(D \rightarrow D_-^*) = M_0$$

e

$$M(D \rightarrow D_+^*) = M_1$$

onde M_0 corresponde ao valor do parâmetro de ordem quiral (magnetização no modelo de spin) na fase condensada e M_1 ao valor do parâmetro de ordem na fase líquido-expandido. O mesmo raciocínio pode ser empregado para a densidade de enantiômeros Q . Ou seja, para um valor do parâmetro D , imediatamente antes da transição de fase, o sistema está na fase condensada e imediatamente após a transição de fase, o sistema está na fase líquido-expandido. Na coexistência de fases, ocorre a mistura dos comportamentos imediatamente anterior e posterior. Dessa forma, os valores das concentrações na coexistência de fases, podem ser obtidos a partir do valor da concentração de cada fase separadamente num ponto infinitamente anterior e posterior à transição de fase. Entretanto, como não somos capazes de simular sistemas infinitos, o parâmetro de ordem não decai abruptamente quando nos aproximamos da transição de primeira ordem (veja a figura 6.1). Vale a pena ressaltar, que esse decaimento lento se deve aos efeitos de tamanho finito da rede simulada e por esta razão, não consideramos este intervalo

para o cálculo das concentrações. Dessa forma, consideramos valores de D imediatamente antes e depois do parâmetro de ordem decair para o cálculo das concentrações na coexistência entre as fases.

É importante ressaltar que $H < 0$ é mapeado do lado direito e que $H > 0$ é mapeado no lado esquerdo. O caso em que o diagrama é representado em termos da variável x_+ é análogo, pois $x_+ = 1 - x_-$. Como o diagrama é simétrico em relação ao eixo $x = 0.5$, basta determinarmos apenas uma metade do diagrama.

O diagrama de fase Π versus x_- para $T=2.4$ se encontra abaixo. Os símbolos C1(2) denotam as fases condensadas ricas em moléculas do tipo $+(-)$ respectivamente e LE denota a fase líquido-expandido.

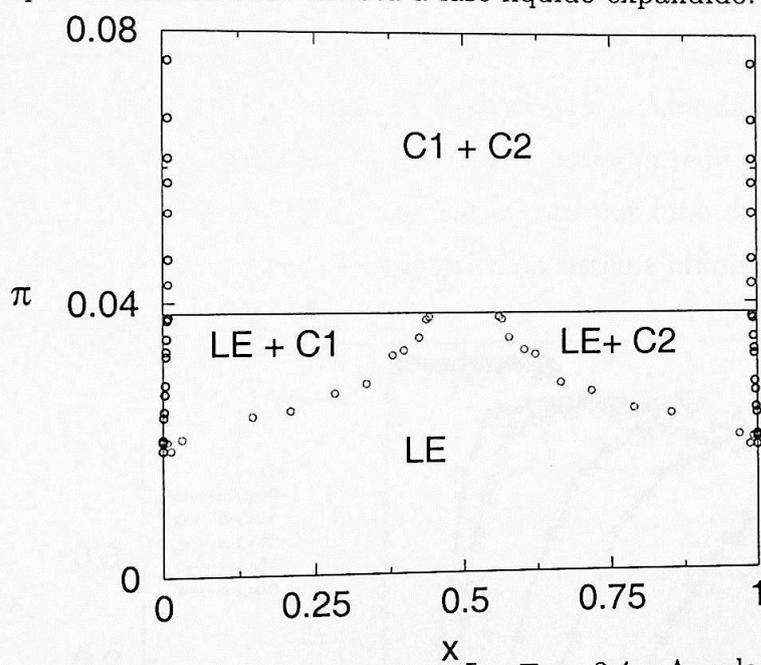


Figura 6.12: Diagrama Π versus x_- para $T = 2.4$. A rede simulada possui dimensões 60×60 .

A parte superior do diagrama de fase corresponde a região de coexistência entre as fases condensadas. Se ampliarmos o extremo à direita (ou à esquerda) do diagrama acima, vemos que conforme aumentamos o módulo do parâmetro H , o valor da concentração tende ao valor que caracteriza enantiômeros puros ($x_- \rightarrow 0$ ou $x_- \rightarrow 1$), como pode ser visto na figura 6.13.

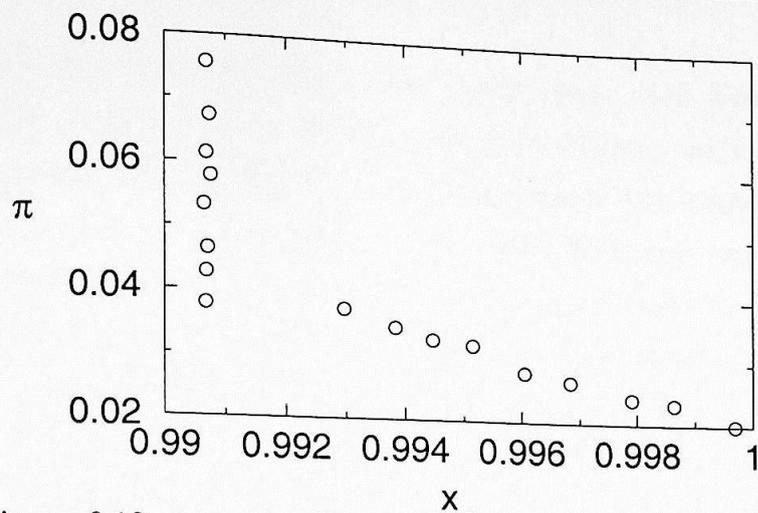


Figura 6.13: Ampliação da parte direita do diagrama de fase anterior.

Na figura 6.12, a parte inferior à esquerda corresponde a região de coexistência entre a fase condensada do tipo + e a fase líquido-expandido. O lado direito é análogo. No limite termodinâmico, o valor da concentração no ponto triplo acima é igual a 0.5. Entretanto, como a rede simulada é finita, temos que $x_- \neq 0.5$. Conforme aumentamos o tamanho da rede, este valor vai se aproximando do valor característico do sistema infinito, como pode ser observado na figura 6.14:

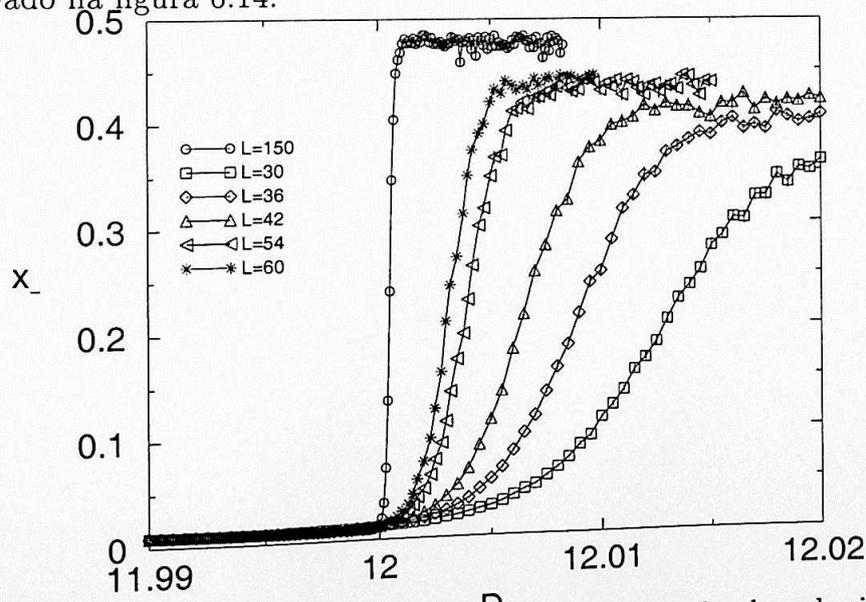


Figura 6.14: Dependência da concentração com o tamanho da rede simulada.

A pressão do sistema para a mistura igual de enantiômeros ($x_- = 0.5$) é

maior do que a pressão para o enantiômero puro. Isso é caracterizado pelo seu valor máximo em $x_- \approx 0.5$ e seu valor mínimo em $x \approx 0$ ou 1. Essa característica sempre ocorre em sistemas onde a segregação quiral é favorecida. É importante ressaltar que essas características já tinham sido obtidas no trabalho de Andelman [7], utilizando a aproximação de campo médio em redes bipartidas. Nosso modelo, apesar de mais realista, uma vez que não utiliza a aproximação de campo médio e leva em conta o fato das monocamadas de Langmuir formarem redes triangulares e não bipartidas confirma os resultados de Andelman. Infelizmente, os poucos experimentos realizados se restringem à $x = 1$ ou $x = 0.5$, não sendo feitos para concentrações intermediárias.

Capítulo 7

Conclusões

Mostramos neste trabalho que é possível obter diagramas de fase de monocamadas de Langmuir de boa qualidade, através das técnicas de Monte Carlo descritas anteriormente.

Interessante foi o fato de, justamente no regime físico de monocamadas de Langmuir, a Hamiltoniana do modelo BEG ser reduzida a uma Hamiltoniana do tipo Potts. Isto nos possibilitou, além de entender melhor o diagrama de fase, reobter o algoritmo de *cluster* simplificado de uma maneira independente àquela proposta anteriormente por Bouabci e Carneiro. Este algoritmo, embora particular, é bastante eficiente.

Embora algoritmos de *cluster* sejam mais especializados do que o algoritmo de Metropolis, sua eficiência é bem maior. A razão pela qual o algoritmo utilizado foi eficiente é simples: como este algoritmo forma os *clusters* apropriados, ele gera as configurações que caracterizam o diagrama de fase em que estamos interessados sem passar por estados metaestáveis, à medida que nos aproximamos da transição de primeira ordem.

Outra vantagem do algoritmo de *cluster* simplificado foi que pudemos utilizar o método da integração numérica para determinação da pressão de superfície. Embora este método seja bastante simples, a metaestabilidade dificulta a obtenção das integrais.

Utilizamos também o método proposto por Sauerwein e Oliveira na determinação da pressão de superfície. Este método, além de ser mais original que a integração numérica, tem a vantagem de nos fornecer a grandeza desejada de uma maneira direta. Este método não tinha sido utilizado em Hamiltonianas do tipo Ising de spin-1 e foi bastante apropriado para o nosso problema.

No Apêndice B exploramos outras regiões do diagrama de fase do modelo BEG, ainda no regime $K/J = 3$, através do cálculo da entropia.

Quanto aos diagramas de fase determinados, suas características são semelhantes às aquelas descritas anteriormente, embora Andelman os tenha determinado em redes hexagonais. Embora haja poucos diagramas de fase com concentrações de enantiômeros na literatura, acreditamos que nossos resultados são qualitativamente corretos, uma vez que em experimentos onde a segregação quiral ocorre, a pressão de superfície para a mistura igual de enantiômeros D e L é sempre maior do que a pressão para D ou L puros.

Portanto, embora o modelo estudado neste trabalho seja simples, no sentido de que os detalhes sobre a estrutura das moléculas anfífilas foram desconsiderados, é capaz de descrever o comportamento geral de monocamadas de Langmuir, quando variamos a temperatura e pressão, variáveis termodinâmicas que são facilmente controlada nos experimentos.

Apêndice A

Neste apêndice mostramos que os resultados obtidos nas simulações podem ser interpretados tanto em termos de moléculas quanto em termo de spins, pois o resultado será o mesmo.

A função de partição para o modelo BEG é dada por

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta\mathcal{H}} = \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta\{-J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - K \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^2 S_j^2 - H \sum_i S_i + D \sum_i S_i^2\}}. \quad (\text{A.1})$$

A partir da função de partição acima, podemos obter as equações de estado

$$M \equiv \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N S_i \right\rangle = \frac{1}{N} \frac{\sum_{\{\sigma\}} \sum_{i=1}^N S_i e^{-\beta\mathcal{H}}}{\sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta\mathcal{H}}} = \frac{1}{N\beta Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial H} \right)_{D,T} = - \left(\frac{\partial f}{\partial H} \right)_{D,T}, \quad (\text{A.2})$$

$$Q \equiv \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N S_i^2 \right\rangle = \frac{1}{N} \frac{\sum_{\{\sigma\}} \sum_{i=1}^N S_i^2 e^{-\beta\mathcal{H}}}{\sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta\mathcal{H}}} = \frac{1}{N\beta Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial D} \right)_{H,T} = \left(\frac{\partial f}{\partial D} \right)_{H,T}, \quad (\text{A.3})$$

onde $f = -\frac{k_B T}{N} \ln Z$.

Integrando a equação de estado (A.3) temos

$$f(D_2, H, T) - f(D_1, H, T) = \int_{D_1}^{D_2} Q dD, \quad (\text{A.4})$$

ou seja, a integral $\int_{D_1}^{D_2} Q dD$ nos fornece a diferença de energia livre entre os pontos D_1 e D_2 .

Conforme foi mostrado no capítulo (2), podemos passar do modelo de gás de rede para o modelo BEG (que é um modelo de spin), quando introduzimos as equações (2.8) e (2.9). Dessa forma, a grande função de partição da Hamiltoniana do gás de rede é equivalente à função de partição do modelo BEG. Conseqüentemente, as propriedades termodinâmicas vistas em ensembles diferentes são equivalentes.

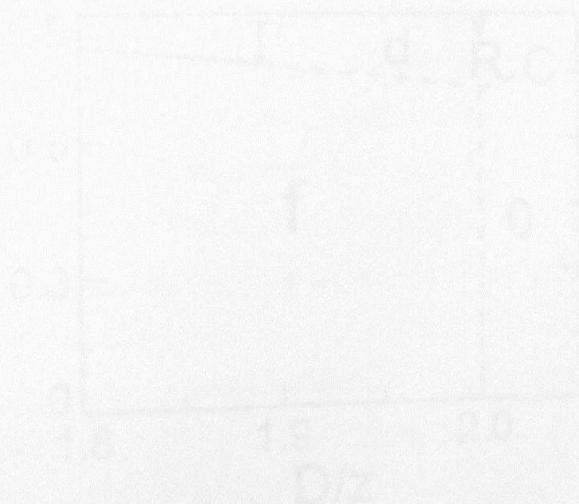


Figura 2.1: Diagrama T/z versus D/z para $d=2$. O diagrama $(z, D/z)$ descreve as fases termodinâmicas, desordenada e paracristalina, para os spins S_i independentes. A, O, T correspondem ao estado triplo, crítico e tricritical, respectivamente. Linhas pontilhadas correspondem à transições de primeira ordem, enquanto as linhas sólidas indicam transições de segunda ordem.

A fase I corresponde à fase desordenada em que todos os spins estão...

Apêndice B

Neste apêndice, estudamos a topologia do diagrama de fases da figura B.1 através do cálculo da entropia. O diagrama de fase T/z versus D/z no regime $K/J = 3$ para $H = 0$ se encontra abaixo, onde z é o número de coordenação da rede (em nosso caso, $z = 6$, pois estamos trabalhando em redes triangulares). Este diagrama provém de um cálculo de campo médio [31]. Apesar da região relevante para as monocamadas de Langmuir se restringir à parte inferior do diagrama (baixas temperaturas) aproveitamos nossas técnicas numéricas para investigar o diagrama global.

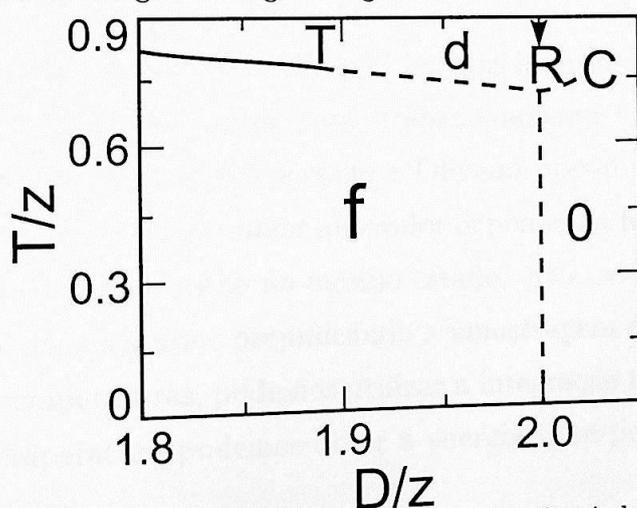


Figura B.1: Diagrama T/z versus D/z para $K/J = 3$. Os símbolos f, d, 0 denotam as fases ferromagnética, desordenada e paramagnética rica em spins 0, respectivamente. R, C, T correspondem ao ponto triplo, crítico e tricrítico, respectivamente. Linhas pontilhadas correspondem à transições de primeira ordem, enquanto linhas contínuas indicam transições de segunda ordem.

A fase f corresponde à fase ferromagnética em que spins + coexistem com

spins -. A direita de f , uma linha de primeira ordem vertical separa as fases ferromagnéticas da fase paramagnética rica em spins 0 (0). Essa linha de primeira ordem termina num ponto triplo (R). Para valores de $D/z < 2.0$ em altas temperaturas, ocorre uma transição de fase entre a fase ferromagnética descrita acima e uma fase desordenada (d). Dependendo do valor do campo cristalino D^1 , a transição será de primeira ordem ou de segunda ordem. Estas linhas se encontram num ponto tricrítico (T). Para $D/z > 2.0$ em altas temperaturas, uma transição de primeira ordem entre a fase paramagnética rica em spins 0 e a fase desordenada ocorre. Esta linha termina em um ponto crítico (C).

A entropia do sistema pode ser obtida pelo método de Sauerwein e Oliveira e pela integração numérica. O método de Sauerwein e Oliveira nos fornece a entropia de uma maneira direta, uma vez que obtemos diretamente a energia livre das simulações. Para isso, utilizamos a equação

$$s = \frac{u - f}{T}, \quad (\text{B.1})$$

onde s , u e f correspondem à entropia, energia interna e energia livre por volume (bidimensional, em nosso caso) respectivamente.

Entretanto, o método de Sauerwein e Oliveira possui uma limitação em altas temperaturas. Como o maior autovalor depende da frequência com que duas "camadas" vizinhas estão no mesmo estado, esta média é praticamente nula em altas temperaturas, prejudicando a amostragem do método.

Em altas temperaturas, podemos utilizar a integração numérica. Quando variamos a temperatura podemos obter a energia livre por volume a partir da relação

$$u = -\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \quad (\text{B.2})$$

¹O diagrama de fase acima foi obtido por campo médio em [31]. Nós reobtemos este diagrama de fase através de simulações de Monte Carlo. A priori, esta linha de primeira ordem parece ser menor. Entretanto, estamos convencidos que a topologia do diagrama de fase obtida pelo campo médio é correta.

onde Z é a função de partição do sistema. Como $F = -\frac{1}{\beta} \ln Z$, podemos obter a energia livre a partir da integral

$$\ln Z_2 - \ln Z_1 = - \int_{\beta_1}^{\beta_2} U d\beta. \quad (\text{B.3})$$

onde $U = Nu$. Relacionando o logaritmo da função de partição com a energia livre, temos

$$\beta_2 f_2 - \beta_1 f_1 = \int_{\beta_1}^{\beta_2} u d\beta. \quad (\text{B.4})$$

onde f é a energia livre por volume. Partindo de uma referência conhecida, a integral acima estará determinada. Entretanto, não precisamos partir de uma referência distante o suficiente, para que a energia livre do ponto de referência seja conhecida de antemão. Nós podemos partir de uma referência mais próxima do ponto em que estamos interessados, cujo valor da referência será dado pelo método de Sauerwein e Oliveira. Dessa forma, podemos obter sem grandes dificuldades a entropia para todos os intervalos de temperaturas.

As curvas entropia versus temperatura para os valores de $D/z = 11.99/6$, $D/z = 2.0$ e $D/z = 12.02/6$ mantendo $H = 0$ se encontram abaixo

Para $D/z < 2.0$, em baixas temperaturas, a entropia do sistema é pequena, caracterizando a existência dos domínios de spins $\neq 0$. Conforme aumentamos a temperatura, uma transição de fase (de primeira ou segunda ordem, dependendo do valor de D/z) entre a fase ferromagnética e uma fase desordenada ocorre, que pode ser estimada pela inflexão na curva da entropia. Um ponto tricrítico (T) separa a linha de segunda ordem da linha de primeira ordem. Esta fase desordenada é caracterizada pela presença dos três tipos de spins possíveis. Esta fase, desordenada, no limite termodinâmico possui magnetização $M = 0$ e $Q = 2/3$ (lembrando que $M \equiv \frac{1}{N} \langle \sum_{i=1}^N S_i \rangle$ e $Q \equiv \frac{1}{N} \langle \sum_{i=1}^N S_i^2 \rangle$).

Na linha de coexistência entre as fase ferromagnética (f) e paramagnética rica em spins 0, a entropia do sistema em função da temperatura se encontra na figura B.3. Em baixas temperaturas a entropia do sistema é pequena,

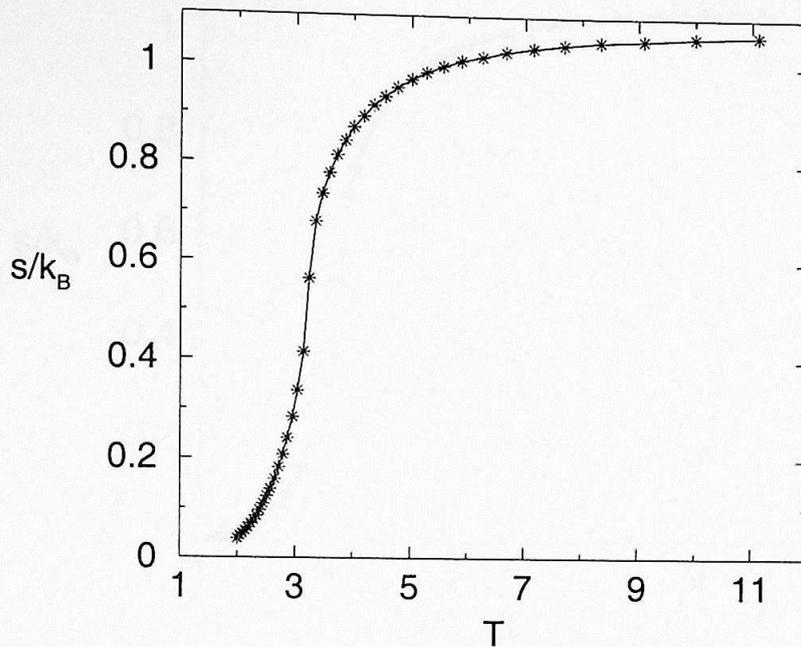


Figura B.2: Entropia em função da temperatura para $D/z=11.99/6$ e $H=0.0$.

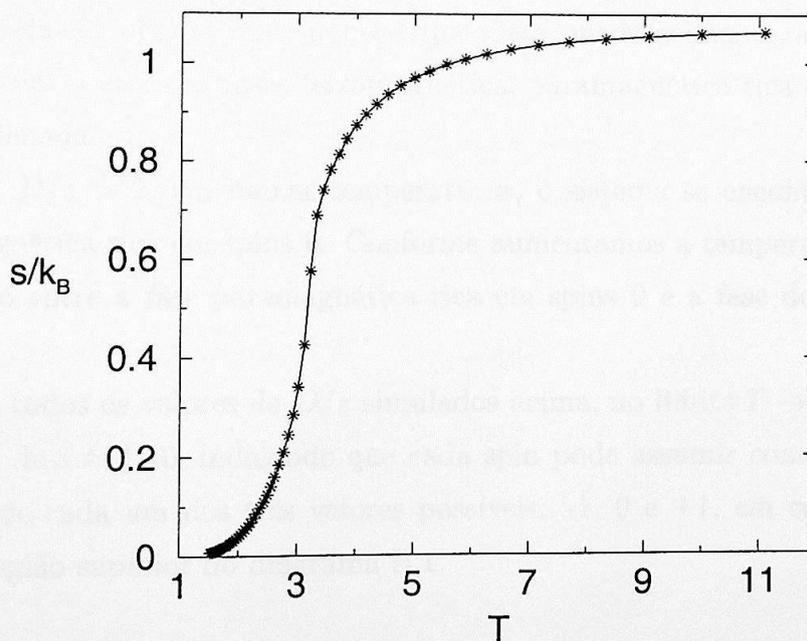


Figura B.3: Entropia em função da temperatura para $D/z=2.0$ e $H=0.0$.

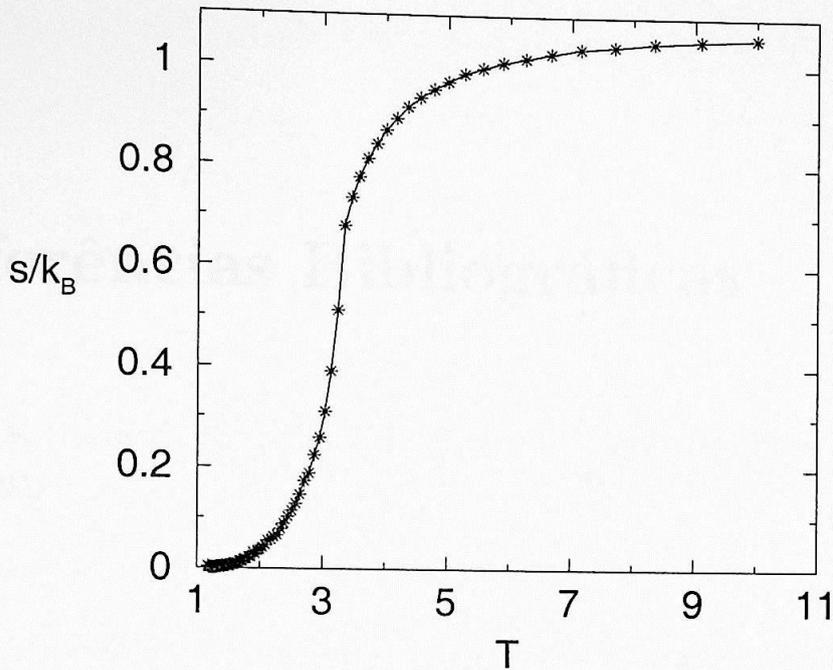


Figura B.4: Entropia em função da temperatura para $D/z=12.02/6$ e $H=0.0$.

caracterizando a existência dos domínios de spins $\neq 0$ e spins 0. A inflexão na curva da entropia indica o ponto triplo mencionado acima, caracterizando a coexistência entre as fases ferromagnética, paramagnética rica em spins 0 e desordenada.

Para $D/z > 2$, em baixas temperaturas, o sistema se encontra na fase paramagnética rica em spins 0. Conforme aumentamos a temperatura, uma transição entre a fase paramagnética rica em spins 0 e a fase desordenada ocorre.

Para todos os valores de D/z simulados acima, no limite $T \rightarrow \infty$, $s/k_B \rightarrow \ln 3 \approx 1.10$, indicando que cada spin pode assumir com igual probabilidade cada um dos três valores possíveis: -1, 0 e +1, em consistência com a região superior do diagrama B.1.

Referências Bibliográficas

- [1] V. M. Kaganer, H. Möhwald, e P. Dutta, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 779 (1999).
- [2] K. J. Strandburg, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 161 (1988).
- [3] M. Dvolaitzky e M-A. Guedeau-Boudeville, *Langmuir* **5**, 1200 (1989).
- [4] P. Nassoy, M. Goldmann, e F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 457 (1995).
- [5] I. Weissbuch, M. Lahav, e I. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 933 (1997).
- [6] D. Andelman e P.-G. de Gennes, *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)* **307**, 233 (1988).
- [7] D. Andelman, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 6536 (1989).
- [8] D. Andelman, *Physica A* **168**, 172 (1990).
- [9] D. Andelman e H. Orland, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 12322 (1993).
- [10] J. Sivardière e J. Lajzerowicz, *Phys. Rev. A* **11**, 2090 (1974).
- [11] A. Pelizzola, M. Pretti, e E. Scalas, *J. Chem. Phys.* **112**, 8126 (2000).
- [12] M. Blume, V. J. Emery, e R. B. Griffiths, *Phys. Rev. A* **4**, 1071 (1971).
- [13] B. Berger e T. Nehaus, *Phys. Lett. B* **267**, 249 (1991).

- [14] A. M. Ferrenberg e R. H. Swendsen, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1195 (1989).
- [15] E. Marinari e G. Parisi, *Europhys Lett.* **19**, (6) ,451 (1992).
- [16] K. Binder e D. P. Landau, *Phys. Rev. B* **30**, 1477(1984).
- [17] C. Borgs e R. Kotecký, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1734 (1990).
- [18] M. S. S. Challa, D. P. Landau e K. Binder, *Phys. Rev. B* **34**, 1841 (1986).
- [19] R. H. Swendsen e J. S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 86 (1987).
- [20] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth e A. H. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [21] W. W. Wood e F. R. Parker, *J. Chem. Phys.* **27** 720 (1957).
- [22] M. B. Bouabci e C. E. I. Carneiro, *Phys. Rev. B* **54**, 359 (1996).
- [23] P. W. Kastelyn e C. M. Fortuin, *J. Phys. Soc. Japan Suppl.* **26**, 11 (1969).
- [24] C. M. Fortuin e P. W. Kastelyn, *Physica* **57**, 536 (1972).
- [25] U. Wolff, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 361 (1989).
- [26] J. A. Plascak, A. M. Ferrenberg e D. P. Landau, *Phys. Rev. E* **65** (2002).
- [27] K. Binder, *Z. Phys. B-Condensed Matter* **45**, 61 (1981).
- [28] H. Meirovich, *J. Stat. Phys.* **30**, 681 (1983).
- [29] F. Wang e D. P. Landau, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2050 (2001).
- [30] R. A. Sauerwein e M. J. de Oliveira, *Phys. Rev. B* **52**, 3060 (1995).
- [31] W. Hoston e A. N. Berker, *Phys. Rev. Lett* **67**, 1027 (1991).

- [32] M. Pretti, *Transizioni di fase in modelli reticolari di sistemi anfifilici*, Tese de doutorado apresentada ao Instituto Politécnico de Turim, Itália, (1999).
- [33] M. B. Bouabci, *Estudo de algoritmos de cluster para sistemas de spins*, Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da USP, (1993).
- [34] M. B. Bouabci, *Algoritmos de cluster e Percolação*, Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da USP, (1998).
- [35] R. A. Sauerwein, *Método de Monte Carlo para sistemas Quânticos*, Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da USP, (1995).
- [36] M. C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films*, Cambridge University Press, (1996).
- [37] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Clarendon Press Oxford, (1996).