

LAIR FIGUEIREDO TRUGILHO

TERMOESTATÍSTICA E CINÉTICA DE AGREGAÇÃO MOLECULAR
VIA ANÁLISE MICROCANÔNICA

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Leandro Gutierrez Rizzi

VIÇOSA - MINAS GERAIS
2021

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

T866t
2021

Trugilho, Lair Figueiredo, 1996-

Termoestatística e cinética de agregação molecular via
análise microcanônica / Lair Figueiredo Trugilho. – Viçosa, MG,
2021.

62 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Leandro Gutierrez Rizzi.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.59-62.

1. Transformações de fase (Física estatística).

2. Mecânica estatística. 3. Termodinâmica estatística.

I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Física.

Programa de Pós-Graduação em Física. II. Título.

CDD 22. ed. 530.414

Bibliotecário(a) responsável: Renata de Fatima Alves CRB6/2578

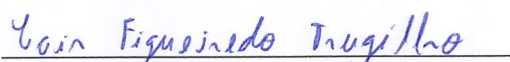
LAIR FIGUEIREDO TRUGILHO

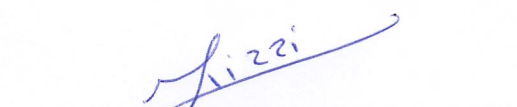
TERMOESTATÍSTICA E CINÉTICA DE AGREGAÇÃO MOLECULAR
VIA ANÁLISE MICROCANÔNICA

Dissertação apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Física, para
obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 27 de julho de 2021.

Assentimento:


Lair Figueiredo Trugilho
Autor


Leandro Gutierrez Rizzi
Orientador

Agradecimentos

Aos meus familiares, por todo apoio prestado. Em especial aos meus pais pela paciência e dedicação ímpares.

Aos meus amigos, pelas inúmeros dias de terapia, nos lugares mais especiais possíveis: Teddies, bar do Cabelo, Seu Zé rock bar, bar do Hildeu e tantos outros.

Ao bom e velho rock and roll, que sempre me acompanha, tanto no lazer quanto nos estudos.

Ao Sport Club Corinthians Paulista, pelas inúmeras felicidades.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realizar a pós graduação, em especial a todos os professores, funcionários e colegas de estudo.

Ao meu orientador Leandro Gutierrez Rizzi, pela dedicação, paciência e excelência como tutor.

Às agências de fomento FUNARBE, FAPEMIG e CAPES, pelas bolsas concedidas ao longo da minha trajetória acadêmica.

Ao Grupo de Investigação de Sistemas Complexos (GISC) da UFV, pelo suporte oferecido.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

Resumo

TRUGILHO, Lair Figueiredo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2021. **Termodinâmica e cinética de agregação molecular via análise microcanônica.** Orientador: Leandro Gutierrez Rizzi.

A agregação de moléculas é um fenômeno conhecido há muitos anos e tem grande importância em diversas áreas do conhecimento, desde a ciência de materiais até a biologia de proteínas. Apesar de já existirem abordagens bem estabelecidas que se dispuseram a descrever este fenômeno, e.g., a teoria clássica da nucleação, tais abordagens geralmente dependem fortemente da forma do agregado formado. Desta maneira, surge o interesse em outras abordagens que não dependam da geometria dos agregados e algumas propostas recentes têm utilizado o formalismo microcanônico da mecânica estatística para descrever tal fenômeno. Neste trabalho, propomos o estudo de um modelo simples de agregação molecular utilizando este tipo de abordagem baseada na análise microcanônica. Utilizamos aqui uma generalização do modelo de Thirring, o qual foi originalmente proposto para agregação em sistemas gravitacionais, com o intuito de estendê-lo a sistemas moleculares finitos. No caso do modelo de Thirring é possível obter expressões analíticas para a densidade de estados, a partir da qual pode-se fazer uma caracterização termodinâmica abrangente do modelo, incluindo os diagramas de fase, barreiras de energia livre e calores latentes. Esta caracterização demonstra que o sistema, de fato, apresenta transições de fase de primeira ordem, que correspondem a agregação das moléculas que se encontram em um volume finito. Também testamos uma abordagem alternativa baseada na densidade de estados conformacional, desprezando a contribuição da energia cinética, que, neste caso, foi condizente com a abordagem microcanônica usual. Por fim, estudamos também a cinética da agregação por meio de simulações estocásticas e foi possível relacionar as grandezas termodinâmicas de equilíbrio obtidas na análise microcanônica com as constantes de reação cinéticas resultantes das simulações. O modelo apresentado, apesar de bastante simplificado, foi capaz de descrever sistemas finitos em escalas de energia, temperatura e concentração condizentes com sistemas moleculares.

Palavras-chave: Agregação. Análise microcanônica. Transição de fase.

Abstract

TRUGILHO, Lair Figueiredo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2021. **Thermostatistics and kinetics of molecular aggregation via microcanonical analysis.** Adviser: Leandro Gutierrez Rizzi.

Molecular aggregation is a known phenomenon for a long time and has great importance in various knowledge areas, from material science to biology of proteinopathies. Although there are already well-established approaches that have been willing to describe this phenomenon, e.g., the classical nucleation theory, such approaches generally depend heavily on the shape of the formed aggregate. In that way, interest in other approaches that do not depend on the geometry of the aggregates arises and some recent proposals have used the microcanonical formalism of statistical mechanics to describe such phenomenon. In this work, we propose the study of a simple model for molecular aggregation using this type of approach based on the microcanonical analysis. We used here a generalization of Thiring's model, which was initially proposed for aggregation in gravitational systems, in order to extend it to finite molecular systems. In the case of Thirring's model it is possible to obtain analytic expressions for the density of states, from which an embracing characterization of the model can be made, including phase diagrams, free energy barriers and latent heats. This characterization demonstrates that the system, in fact, presents first order phase transitions, which correspond to the aggregation of molecules in a finite volume. We also tested an alternative approach based on the conformational density of states, neglecting the contribution of kinetic energy, which, in this case, was consistent with the usual microcanonical approach. Finally, we also studied the aggregation kinetics through stochastic simulations, and it was possible to relate the equilibrium thermodynamic quantities obtained via microcanonical analysis with the kinetics rate constants achieved from the simulations. The model presented here, despite being quite simplified, was able to describe finite systems in scales of energy, temperature and concentration consistent with molecular systems.

Keywords: Aggregation. Microcanonical analysis. Phase transition.

Conteúdo

1	Introdução	8
2	Termoestatística microcanônica	13
2.1	Descrição do sistema	13
2.2	Densidade de estados	14
2.3	Modelo de Thirring generalizado	16
2.3.1	Densidade de estados conformacional	17
2.3.2	Entropia microcanônica	17
2.4	Caracterização termoestatística	19
2.4.1	Modelo de Thirring usual (caso $\gamma = 2$)	19
2.4.2	Modelo de Thirring generalizado (caso $\gamma = 1, 2$)	22
2.5	Influências do número de moléculas N e da magnitude da interação ν . . .	24
3	Ensemble microcanônico conformacional	29
3.1	Entropia microcanônica conformacional	30
3.2	Temperatura e perfis de energia livre	30
3.3	Comparação entre as duas abordagens	32
4	Cinética da agregação	35
4.1	Unidades para sistemas físicos	35
4.2	Simulações estocásticas	37
4.3	Constantes de reação e constante de equilíbrio	39
5	Conclusões e perspectivas	45
A	Entropias de Boltzmann e Gibbs	47
A.1	Definições da entropia microcanônica	47
A.2	Dependência da entropia com n	49
A.3	Valores médios no ensemble microcanônico	51
B	Temperaturas de transição, barreiras de energia livre e calores latentes para outros valores de γ	55

C Tempos médios de primeira passagem	57
Referências	62

Capítulo 1

Introdução

O fenômeno de agregação de partículas já é estudado há muitos anos e está relacionada à um grande número de processos físico-químicos que são de grande importância tanto para aplicações tecnológicas quanto para processos biológicos essenciais para o desenvolvimento da vida [1]. A teoria clássica da nucleação, a qual descreve o modo pelo qual se inicia uma transição de fase de primeira ordem onde um agregado da nova fase surge em meio a antiga fase, por exemplo, foi desenvolvida no começo do século passado [2, 3]. A nucleação, em particular, é responsável por diversos fenômenos comuns em nosso cotidiano, como a condensação de gotículas de água em meio ao vapor circundante, o crescimento de cristais e a deposição de filmes finos [2].

Algumas dificuldades surgem ao se tratar o problema com as teorias usuais, pois estas dependem fortemente da forma, i.e., geometria do agregado formado. Quando as interações são todas isotrópicas e o número de partículas no sistema é grande, a consideração de um agregado esférico pode ser bastante plausível. No entanto, quando existem interações anisotrópicas importantes, existem evidências de que as teorias clássicas falham na descrição do fenômeno [4, 5].

Um exemplo de sistema onde comumente estão presentes interações anisotrópicas são as soluções de proteínas. Dependendo da concentração, estas proteínas podem formar agregados fortemente associados, chamados de amiloides [6]. Estes agregados são geralmente mais alongados em uma direção específica devido à formação de ligações de hidrogênio naquela direção em contraste com ligações mais fracas nas outras direções, o que ocorre devido à estrutura interna das proteínas [7]. Estes agregados amiloides receberam bastante atenção ultimamente devido à sua relação com diversas doenças, como mal de Alzheimer, diabetes tipo II e diversas outras [6].

Portanto, existe interesse em procurar por métodos alternativos que não dependam da forma do agregado formado e que possam ser utilizados inclusive para o estudo de sistemas finitos. Algumas propostas recentes têm utilizado a chamada análise microcanônica para alcançar tal objetivo [8, 9, 10]. Conforme discutido na referência [11], a estatística microcanônica pode ser estendida inclusive a sistemas não extensivos, como

sistemas pequenos ou com interações de longo alcance, o que torna este tipo de análise muito pertinente, pois em muitos casos de interesse, o sistema é, de fato, intrinsecamente pequeno, como em alguns sistemas moleculares e poliméricos.

Na referência [8], por exemplo, os autores exploraram perfis de energia livre microcanônicos para descrever a agregação, tanto de partículas quanto de polímeros, sem fazer nenhuma hipótese a respeito da geometria dos agregados formados em cada caso, que são bastante diferentes entre si. Já na referência [9], os autores puderam inferir características cinéticas da transição de enovelamento em cadeias poliméricas relacionadas à proteínopatias a partir da análise microcanônica.

A análise microcanônica já foi utilizada para o estudo de diversos problemas, considerando-se tanto simulações como modelos teóricos. No caso dos modelos teóricos, podemos citar o trabalho de W. Thirring [12], ainda em 1970, que propôs e estudou, com este tipo de análise, um modelo para agregação em sistemas gravitacionais. Este modelo foi revisitado recentemente na referência [13], onde os autores trabalharam tanto no ensemble microcanônico quanto no ensemble canônico, inclusive mostrando a não equivalência dos ensembles devido à natureza de longo alcance da energia de interação. Esta não equivalência também foi observada para sistemas magnéticos com interações de alcance infinito [14, 15, 16].

No caso das simulações, listamos as já citadas referências [8] e [9], onde o estudo da agregação de partículas e polímeros foi feita com base em simulações de Monte Carlo, com potenciais do tipo Lennard-Jones. Na referência [17] foi proposta uma classificação de transições de fase em sistemas finitos com base na análise microcanônica e esta classificação foi testada por meio de simulações de Monte Carlo para polímeros também com interação do tipo Lennard-Jones. Nas referências [18, 19] foi demonstrado que a agregação de peptídeos é uma transição de primeira ordem com coexistência de fases, no contexto de sistemas finitos, por meio de simulações de Monte Carlo para um modelo mesoscópico contínuo. Também foram encontradas evidências, usando a análise microcanônica, de que a transição de adsorção em polímeros de cadeia finita tem assinaturas de primeira ordem [20]. Já na referência [21], nós utilizamos este tipo de análise para estudar a agregação em um modelo de gás de rede com interações anisotrópicas entre primeiros vizinhos, via simulações de Monte Carlo.

Simulações de dinâmica molecular também já foram utilizadas para estudar sistemas do ponto de vista microcanônico, como nas referências [22, 23], onde foi considerada a transição de enovelamento em proteínas e na referência [24], em que a formação de dímeros de peptídios foi considerada.

A análise microcanônica já tem inclusive sido usada para estudar sistemas biomoleculares mais específicos com objetivo de desenvolver tratamentos para doenças que, como já mencionado, tem relação com agregação de proteínas, como a diabetes tipo II [25, 26, 27].

Quando nos referimos à terminologia termoestatística microcanônica, estamos considerando métodos baseados na densidade de estados $\Omega(N, V, E)$ ou, equivalentemente, na entropia microcanônica

$$S(N, V, E) = k_B \ln \Omega(N, V, E), \quad (1.1)$$

sendo E a energia interna, V o volume e N o número de moléculas no sistema. Ou seja, estamos interessados na relação termodinâmica fundamental $S = S(N, V, E)$, que, em princípio, carrega toda informação termodinâmica do sistema [11, 28]. A idéia principal é que, como este tipo de análise é baseada na relação termodinâmica fundamental, ou seja, na dependência funcional de S com N , V e E , não são necessárias hipóteses a respeito da geometria dos agregados formados [10].

A dificuldade de se trabalhar com este tipo de análise é justamente a obtenção da densidade de estados, que é uma grandeza bastante difícil de ser obtida analiticamente, principalmente em sistemas mais complicados, por exemplo, onde ocorrem transições de fase. No caso das simulações é possível obter estimativas da densidade de estados utilizando alguns algoritmos disponíveis na literatura, tais como o de Wang-Landau [29] e o multicanônico [30], ou ainda considerando o método ST-WHAM [31, 32], que fornece uma estimativa para a temperatura microcanônica $T(E)$ via repesagem de histogramas de simulações independentes. Alternativamente, também existem alguns casos de modelos que fornecem expressões analíticas para a entropia de sistemas específicos, tal como é o caso do modelo de Thirring [12, 13] e da sua generalização que será introduzida no Capítulo 2.

Exemplificaremos a seguir o tipo de análise termoestatística que pode ser realizada quando temos acesso a entropia microcanônica. Este tipo de análise é geral e pode ser realizada sempre que a entropia puder ser obtida, por exemplo, com quaisquer dos métodos citados anteriormente. Como a análise aqui utilizada se baseia apenas na dependência da entropia com a energia, mantendo-se o volume V e o número de moléculas N constantes, simplificaremos a notação para $S(E) = k_B \ln \Omega(E)$. O inverso da temperatura microcanônica $b(E) = 1/k_B T(E)$ é prontamente calculado por:

$$b(E) = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V}. \quad (1.2)$$

Quando o sistema apresenta transições de fase de primeira ordem, a entropia microcanônica apresenta regiões onde ela é função convexa da energia (i.e., $\partial^2 S / \partial E^2 > 0$). Nestas regiões há instabilidade termodinâmica e o sistema deixa de ser homogêneo, separando em duas fases [11, 33]. Esta condição de convexidade da entropia é equivalente a $\partial b / \partial E > 0$, ou seja, $b(E)$ se torna uma função crescente nestas regiões de instabilidade, conforme é mostrado na Fig. 1.1(a), descrevendo uma curva em forma de “S” característica de transições de fase de primeira ordem [10, 11].

A partir do gráfico do inverso da temperatura $b(E)$ (vide Fig. 1.1(a)) é possível

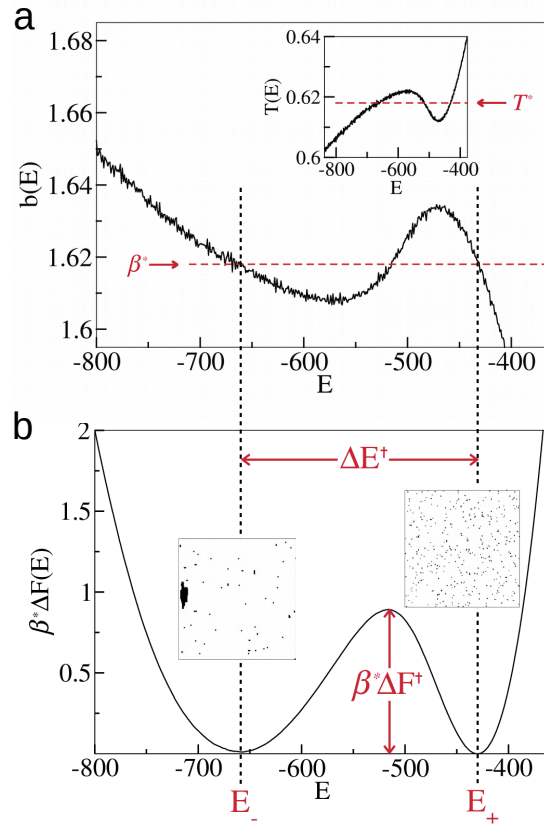


Figura 1.1: (a) Temperatura microcanônica $T(E)$ e seu inverso $b(E)$ e (b) perfil de energia livre $\beta^* \Delta(E)$. São mostrados a temperatura de transição T^* e seu inverso β^* em (a) e a barreira de energia livre $\beta^* \Delta F^\dagger$ e o calor latente $\Delta E^\dagger$ em (b). Figura adaptada da referência [21], que corresponde a transição de agregação em um modelo de gás de rede com interações anisotrópicas, o qual apresenta formação de agregados alongados em baixas temperaturas (veja configurações em (b)).

obter diretamente o inverso da temperatura de transição canônica $\beta^* = 1/k_B T^*$, via construção de Maxwell [34], i.e., considerando o critério de áreas iguais delimitadas pelo gráfico de $b(E)$ e a linha horizontal $b = \beta^*$, acima e abaixo desta linha, tal como mostrado na Fig. 1.1(a). Isto é equivalente ao critério de que a distribuição canônica $p^*(E)$, nesta temperatura de transição T^* , tenha dois máximos com mesmo valor em duas energias distintas [34], E_- e E_+ , que correspondem as duas fases. No caso da agregação tais fases correspondem a fase agregada, onde as partículas se auto-organizam formando um ou mais agregados, e a fase diluída, onde as partículas se encontram isoladas umas das outras. Além disso, $p^*(E) \propto e^{-\beta^* \Delta F(E)}$, sendo $\beta^* \Delta F(E)$ o perfil de energia livre, definido pela diferença

$$\beta^* \Delta F(E) = \beta^* (F(E) - F(E_-)) \quad (1.3)$$

entre as energias livre de Helmholtz, sendo que, na temperatura de transição, a energia livre de Helmholtz é dada por $\beta^* F(E) = \beta^* E - S(E)/k_B$. É conveniente subtrair o termo

$\beta^* F(E_-)$ na Eq. 1.3 para que os mínimos do perfil de energia livre nas energias E_- e E_+ sejam nulos. Na Fig. 1.1(b) é mostrado um perfil de energia típico na temperatura de transição T^* , a partir do qual grandezas que caracterizam a transição são prontamente determinadas, como a barreira de energia livre $\beta^* \Delta F^\dagger$ e o calor latente $\Delta E^\dagger = E_+ - E_-$, conforme indicados na referida figura.

Também definimos as temperaturas T_- e T_+ que delimitam as regiões de instabilidade/metaestabilidade e correspondem aos valores mínimo e máximo de $T(E)$, respectivamente, na região entre E_- e E_+ . Neste intervalo de temperaturas, o perfil de energia livre apresenta dois mínimos locais, porém eles não terão a mesma profundidade se $T \neq T^*$.

Ressaltamos que chamamos este tipo de abordagem de análise microcanônica porque esta é baseada na entropia microcanônica $S(E)$, porém, os perfis de energia livre são obtidos fixando-se a temperatura e, de fato, estão relacionados com as respectivas distribuições canônicas, de modo que a caracterização obtida se refere a transição de fase no ensemble canônico. Desta maneira, o termo transição de fase, quando utilizado daqui em diante, se refere à transição no ensemble canônico, salvo onde explicitamente indicado o contrário. Esta distinção é importante, pois também é possível identificar transições de fase no ensemble microcanônico, onde o sistema tem energia total fixa [13].

O primeiro objetivo deste trabalho é caracterizar, via análise microcanônica, o modelo de Thirring, tanto o usual quanto uma generalização proposta aqui com a finalidade de se estender este modelo para agregação em sistemas moleculares.

Além da caracterização de equilíbrio do fenômeno de agregação, também consideraremos o estudo cinético deste fenômeno. Na referência [10] foi proposta uma teoria que relaciona grandezas cinéticas, tais como as constantes de reação, com as grandezas obtidas pela análise microcanônica descrita anteriormente, tais como as barreiras de energia livre, os calores latentes e as temperaturas de transição. Desta maneira, propomos testar esta abordagem para o modelo de agregação proposto aqui.

No Capítulo 2 apresentamos o modelo teórico para agregação molecular baseado no modelo de Thirring e os cálculos utilizados para obtenção da densidade de estados, o que permite em sequência a caracterização termoestatística do mesmo. No Capítulo 3 testamos uma abordagem alternativa para a caracterização termoestatística deste modelo baseada no ensemble microcanônico conformacional. Já no Capítulo 4 estudamos a cinética do modelo e a comparamos com a caracterização microcanônica pela abordagem da referência [10]. Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e perspectivas.

Capítulo 2

Termodinâmica microcanônica

Neste Capítulo aplicaremos a análise microcanônica à um modelo teórico simples com o objetivo de estudar as propriedades de equilíbrio do fenômeno de agregação de moléculas.

2.1 Descrição do sistema

Consideramos um modelo simples com o objetivo de estudar o fenômeno de agregação molecular, onde uma fase condensada pode se formar em meio a outra fase, onde as moléculas estão diluídas. Como ilustrado na Fig. 2.1, consideramos um sistema com volume total fixo V onde N moléculas estão imersas em um solvente implícito que funciona como banho térmico. Além disso, consideramos que um número n deste total de moléculas pode se encontrar na fase condensada (e.g., um agregado molecular) que ocupa um volume arbitrário V_0 . Como o número total de moléculas é mantido constante, temos que $n' = N - n$ moléculas se encontrarão na fase diluída que ocupa o volume restante $V' = V - V_0$. Além disso, por simplicidade, desprezamos a estrutura interna das moléculas e quaisquer influências das alterações de graus internos de liberdade das mesmas.

Para que ocorra transição de fase no sistema, é necessário então incluir as interações presentes no modelo. No caso da fase diluída, assumimos que não existem interações entre as moléculas, ou seja, apesar de considerarmos que existe um líquido ao redor das moléculas, sua descrição estatística é semelhante à de um gás ideal. Já para a fase condensada, propomos que a energia de interação entre as n moléculas que estão no volume V_0 seja dada por:

$$E_p(n) = -\nu g(n), \quad (2.1)$$

onde $g(n)$ é o número de ligações efetivas entre as n moléculas agregadas e $\nu > 0$ é a magnitude da interação entre duas moléculas. Se considerarmos, por exemplo, que todas as moléculas fazem ligações de igual intensidade entre si, temos $g(n) \approx n^2$, que corres-

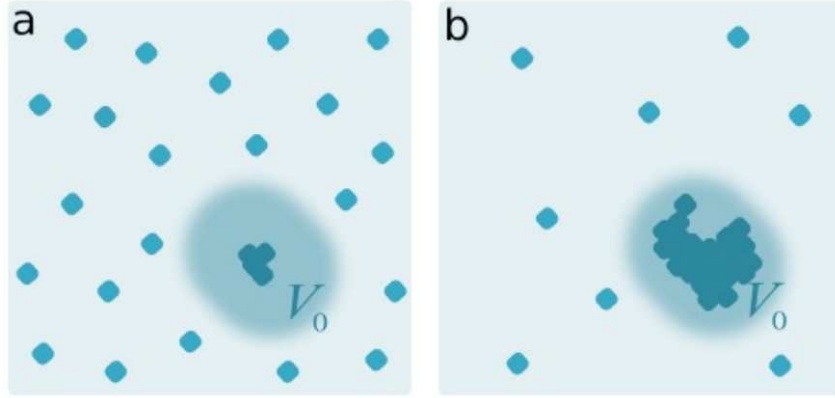


Figura 2.1: Ilustração do modelo considerado. Em (a) as moléculas estão praticamente uniformemente distribuídas em todo o volume V , o que caracteriza a fase diluída e em (b) há um agregado formado por n moléculas (com n comparável ao número total de moléculas N) no volume V_0 , o que caracteriza a fase agregada.

ponde ao modelo de Thirring usual [12, 13], proposto como um modelo de campo médio com interação de longo alcance para sistemas gravitacionais em 1970 por W. Thirring [12]. Nesta referência, também é sugerido uma generalização do modelo utilizando outros expoentes entre um e dois, de modo que obtemos situações onde nem todas as partículas interagem entre si. O caso $\gamma = 1$ seria equivalente a uma cadeia linear com interação entre primeiros vizinhos

Propomos então o estudo de um modelo de Thirring generalizado com o intuito de aplicá-lo a sistemas moleculares, onde consideramos que as moléculas não conseguem interagir todas entre si com a mesma intensidade. Neste caso, consideramos:

$$g(n) = n^\gamma - 1, \quad (2.2)$$

em que o expoente γ pertence ao intervalo entre um e dois. Além desta energia de interação, consideramos que, independente do valor de γ , as moléculas também podem ter energia cinética E_k , de modo que a energia total das moléculas seja $E = E_p + E_k$.

2.2 Densidade de estados

Partimos agora para a determinação da grandeza fundamental do formalismo microcanônico da mecânica estatística, a densidade de estados $\Omega(N, V, E)$ ¹, para o caso particular do modelo de Thirring generalizado descrito na seção anterior. A partir da densidade de estados obtemos diretamente a entropia microcanônica $S(N, V, E)$ pela Eq. 1.1, ou seja, temos acesso à relação termodinâmica fundamental $S = S(N, V, E)$, que contém toda informação termodinâmica do sistema considerado [28]. Como as análises

¹Apesar de chamarmos $\Omega(N, V, E)$ pelo jargão densidade de estados, em todo trabalho este símbolo se refere, de fato, ao número total de estados microscópicos.

desenvolvidas neste trabalho se baseiam apenas na dependência da entropia com a energia, mantendo-se o volume V e o número de moléculas N constantes, é conveniente abreviar a notação para $S(E) = k_B \ln \Omega(E)$, omitindo a dependência em V e N .

Notamos, porém, que existe uma ambiguidade na definição da entropia microcanônica [35, 36]. Duas principais definições ocorrem na literatura. Uma possibilidade é a chamada entropia de Boltzmann, $S_B(E) = k_B \ln \omega(E)$, onde $\omega(E)$ é o número de estados com energia na vizinhança de E , i.e, entre E e $E + \delta E$, sendo δE um intervalo de energia que é grande comparado aos níveis de energia (microscópicos) do sistema, mas pequeno o suficiente na escala macroscópica [33, 37]. A outra opção é a chamada entropia de Gibbs, $S_G(E) = k_B \ln \Omega(E)$, onde $\Omega(E)$ é o número de estados com energia menor ou igual a E . Estas duas definições de entropia convergem no limite de muitas moléculas [36] e, como mostrado no Apêndice A, não geram diferenças significativas no caso dos valores de N considerados aqui para o modelo de Thirring generalizado. Assim, escolhemos a definição de Gibbs daqui em diante e adotamos a notação sem subscrito $S(E) = k_B \ln \Omega(E)$.

Em todo trabalho utilizamos a aproximação clássica de que o sistema de N moléculas possa ser descrito especificando as três componentes (assumindo um sistema tridimensional), tanto do momento linear $\vec{p}_i$ quanto da posição $\vec{r}_i$, de cada molécula indexada pelo índice i ($i = 1, \dots, N$), de modo que $\Omega(E)$ é calculada por [36]:

$$\Omega(E) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} \Theta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})), \quad (2.3)$$

onde usamos a notação simplificada $\mathbf{q} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, $\mathbf{p} = (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ e a integral é feita sobre todo o espaço de fase, ou seja, variando-se cada uma das componentes das posições e momentos de cada molécula. Na Eq 2.3 h é a constante de Planck, $\Theta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p}))$ é a função degrau (de Heavside) e $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ é a hamiltoniana clássica do sistema de N partículas.

Ao usar a função de Heaviside na Eq. 2.3 estamos somando todos os estados possíveis do sistema com energia menor ou igual a E (a energia total do sistema), em acordo com a definição de entropia de Gibbs. No caso da entropia de Boltzmann bastaria substituir a função degrau pela delta de Dirac $\delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p}))$ e multiplicar pelo intervalo de energia δE . Notamos também que a dependência com o volume do sistema está implícita nos limites de integração das coordenadas de posição.

No caso de sistemas clássicos as coordenadas de momento e posição são independentes. Se, além disso, a energia potencial não depender das coordenadas de momento, é possível integrar analiticamente estas coordenadas na Eq. 2.3, separando a hamiltoniana em $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = E_k(\mathbf{p}) + E_p(\mathbf{q})$, com $E_k = 1/2m \sum_{i=1}^N p_i^2$ e m a massa de cada partícula, o que fornece [36, 38, 39]:

$$\Omega(E) = \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3N/2} \frac{1}{N!\Gamma(3N/2 + 1)} \int d\mathbf{q} (E - E_p(\mathbf{q}))^{3N/2} \Theta(E - E_p(\mathbf{q})), \quad (2.4)$$

sendo $\Gamma(3N/2 + 1)$ a função gama. É possível reescrever a Eq. 2.4 na forma de uma integral da energia potencial ao invés daquela integral das coordenadas das moléculas ($\mathbf{q}$), se conhecermos o número de estados em cada valor da energia potencial $\Omega_p(E_p)$, i.e., a densidade de estados no ensemble microcanônico conformacional (N, V, E_p) [8]. Este ensemble descreve um sistema com energia potencial E_p fixa, diferentemente do ensemble microcanônico convencional onde a energia total E é mantida constante. A Eq. 2.4 pode ser reescrita então como [8]:

$$\Omega(E) \propto \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3N/2} \frac{1}{N!\Gamma(3N/2 + 1)} \int_{-\infty}^{+\infty} dE_p \Omega_p(E_p) (E - E_p)^{3N/2} \Theta(E - E_p), \quad (2.5)$$

ou seja, ao invés de somar sobre todo o espaço conformacional (das posições), a soma pode ser feita em todas as energia potenciais possíveis, porém ponderadas pelo número de estados em cada energia. Notamos que, na Eq. 2.5, a igualdade foi substituída pelo sinal de proporcionalidade, pois esta mudança das variáveis de integração introduz um jacobiano proporcional à V^N , devido a dependência com o volume nos limites de integração [36] da Eq. 2.4.

2.3 Modelo de Thirring generalizado

No caso do modelo de Thirring generalizado, a energia potencial $E_p(n)$, dada pela Eq. 2.1, depende apenas do número de moléculas agregadas no volume V_0 , que é um número inteiro n , e esta dependência é unívoca, de modo que a integral da energia potencial Eq. 2.5 pode ser substituída por um somatório em n , ou seja:

$$\Omega(E) \propto \sum_{n_{\min}}^N \Omega_p(n) (E - E_p(n))^{3N/2}, \quad (2.6)$$

onde omitimos todos os pré fatores não dependentes da energia (inclusive V e N) já que nas análises subsequentes nos restringiremos a dependência da densidade de estados com a energia. Além disso, o somatório é restringido ao intervalo $[n_{\min}, N]$, pois quando a energia total é negativa $E < 0$, é necessário que um número mínimo de moléculas esteja na fase agregada, já que a energia cinética E_k é sempre positiva. Por outro lado, se $E > 0$, $n_{\min} = 1$. Isto é equivalente a dizer que $\Omega_p(n) = 0$ quando $n < n_{\min}$ porque não existem estados acessíveis, o que garante que a energia total seja sempre maior do que a potencial.

2.3.1 Densidade de estados conformacional

Falta agora determinar a densidade de estados conformacional $\Omega_p(n)$ para o modelo de Thirring generalizado, ou seja, o número de maneiras que é possível arranjar as N moléculas, dado que n estão na fase agregada no volume V_0 e $n' = N - n$ estão no volume restante $V' = V - V_0$, correspondente a fase diluída. Isto pode ser calculado considerando que a probabilidade de encontrar uma molécula dentro do volume V_0 é $p = V_0/V$, enquanto a probabilidade de encontrar uma molécula no volume V' é $q = 1 - p = V'/V$, de modo que a probabilidade de encontrar n moléculas em V_0 e n' moléculas em V' é $p^n q^{n'} = p^n q^{N-n}$. Além disso, é necessário considerar as possíveis permutações entre as moléculas², assim $\Omega_p(n)$ é dada por:

$$\Omega_p(n) = \left(\frac{N}{n}\right) p^n q^{N-n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{V_0}{V}\right)^n \left(\frac{V-V_0}{V}\right)^{N-n}. \quad (2.7)$$

Seguindo a abordagem das referências [12, 13] definimos um “volume” reduzido η dada por:

$$\eta = \ln \left(\frac{V - V_0}{V_0} \right), \quad (2.8)$$

desta maneira:

$$V_0 = \frac{1}{1 + e^\eta} V \quad \text{e} \quad V' = \frac{e^\eta}{1 + e^\eta} V. \quad (2.9)$$

Utilizando estas definições, a Eq. 2.7 é simplificada para:

$$\Omega_p(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \frac{e^{\eta(N-n)}}{(1 + e^\eta)^N}, \quad (2.10)$$

de modo que a densidade de estados conformacional pode ser escrita em termos de um único parâmetro de volume η , que é um parâmetro livre do modelo, visto que é definido em termos do volume arbitrário V_0 que a fase agregada supostamente ocupa. Este parâmetro η fornece a informação do quão maior é o volume da fase diluída comparada a fase agregada e, como veremos, seu valor define se o sistema irá apresentar, ou não, transição de fase de primeira ordem com coexistência entre as duas fases.

2.3.2 Entropia microcanônica

Podemos então escrever a expressão para a densidade de estados $\Omega(E)$ substituindo a Eq. 2.10 na Eq. 2.6, o que fornece:

²Notamos que mesmo quando tratamos de partículas clássicas similares, porém distinguíveis, é necessário considerar que as permutações destas partículas não alterem os estados de equilíbrio observáveis [40, 41]

$$\Omega(E) \propto \sum_{n_{\min}}^N \frac{e^{\eta(N-n)}}{n!(N-n)!} (E + \nu g(n))^{3N/2}, \quad (2.11)$$

onde novamente omitimos os termos que não dependem da energia total E e escrevemos explicitamente a energia potencial para o modelo de Thirring generalizado $E_p(n) = -\nu g(n)$, com $g(n) = n^\gamma - 1$. O somatório em n pode ser feito numericamente de modo que temos acesso direto a entropia microcanônica $S(E) = k_B \ln \Omega(E)$, a menos de uma constante aditiva $\mathcal{C}(N, V, \eta)$ definida pelo logaritmo dos termos multiplicativos omitidos na Eq. 2.11.

Alternativamente, é possível definir uma entropia $S(E, n)$ relacionada a configuração das N moléculas, das quais n estão condensadas no volume V_0 , com energia total E motivado pela Eq. 2.11, seguindo a abordagem das referências [12, 13], isto é:

$$\Omega(E) = \sum_{n_{\min}}^N e^{S(E, n)/k_B}, \quad (2.12)$$

com

$$S(n, E) = k_B \ln \left[\frac{e^{\eta(N-n)}}{n!(N-n)!} (E + \nu g(n))^{3N/2} \right] + \mathcal{C}(N, V, \eta). \quad (2.13)$$

Neste caso, a entropia microcanônica $S(E)$ do sistema é obtida maximizando-se $S(E, n)$ em relação ao número de moléculas agregadas n , ou seja, $S(E) = S(E, \bar{n})$, onde $\bar{n}(E)$ é o valor de n que maximiza $S(n, E)$. É possível interpretar esta abordagem pensando em $S(E, n)$ como uma entropia do sistema na presença de uma restrição interna, que é o número de moléculas dentro do volume V_0 . Então, ao relaxar esta restrição, o sistema entrará em equilíbrio maximizando sua entropia, para uma dada energia fixa, caracterizada pelo valor de equilíbrio $\bar{n}$. Ressaltamos que esta abordagem é, de fato, uma aproximação, pois resulta em substituir o somatório em n na Eq. 2.11 pelo valor máximo desta soma. Quanto maior o número total de moléculas melhor será esta aproximação já que a densidade de estados deve ter um máximo pronunciado em $\bar{n}$ devido ao grande número de estados disponíveis. No Apêndice A é mostrado que, para os valores de N considerados no trabalho, esta aproximação é, de fato, equivalente a realizar a soma completa.

Para implementar qualquer uma das duas alternativas descritas anteriormente, para a obtenção da entropia microcanônica, é conveniente utilizar a aproximação de Stirling para calcular os logaritmos dos fatoriais que aparecem na Eq. 2.13. Isto porque, mesmo ao realizar a soma completa na Eq. 2.11 é conveniente utilizar a técnica de soma de números grandes descrita na referência [30], a qual necessita dos logaritmos das parcelas somadas. Desta maneira prosseguimos utilizando uma aproximação de Stirling mais acurada [42]:

$$n! \approx \sqrt{1 + 2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n, \quad (2.14)$$

de modo que

$$\ln n! \approx \frac{1}{2} \ln(1 + 2\pi n) + n \ln n - n. \quad (2.15)$$

Utilizando esta aproximação na Eq. 2.13, obtemos:

$$\begin{aligned} S(E, n)/k_B \approx & \frac{3N}{2} \ln(E + \nu g(n)) + \eta(N - n) - \frac{1}{2} \ln(1 + 2\pi n) - n \ln n \\ & - \frac{1}{2} \ln(1 + 2\pi(N - n)) - (N - n) \ln(N - n) + N + \mathcal{C}(N, V, \eta)/k_B. \end{aligned} \quad (2.16)$$

2.4 Caracterização termoestatística

Nas próximas subseções serão mostrados alguns resultados numéricos obtidos a partir da maximização da entropia microcanônica definida na Eq. 2.16. Incluímos também outras grandezas, tais como a temperatura microcanônica $T(E)$ e o perfil de energia livre $\beta^* \Delta F(E)$, obtidas a partir entropia via análise microcanônica conforme discutido no Capítulo 1. Nos restringiremos aqui a dois valores para o parâmetro γ , que está relacionado com o alcance da interação entre as moléculas no modelo de Thirring generalizado.

Primeiramente consideramos o caso $\gamma = 2$, que equivale ao modelo de Thirring usual, sobre o qual existe inclusive um estudo recente na literatura [13] que pode servir como comparação e validação deste trabalho. Porém, como mencionado na Seção 2.1, esperamos que um valor de γ entre um e dois seja mais adequado para um estudo de agregação molecular como o proposto. Desta forma, consideraremos depois o caso $\gamma = 1, 2$ o qual deve descrever mais adequadamente o número de ligações efetivas $g(n) = n^\gamma - 1$ entre as moléculas agregadas.

Os resultados serão mostrados daqui em diante fazendo-se a constante de Boltzmann igual à unidade e considerando uma energia de interação $\nu = 5$ (em unidades arbitrárias de energia), exceto quando indicada explicitamente as unidades para comparação com sistemas físicos.

2.4.1 Modelo de Thirring usual (caso $\gamma = 2$)

Na Fig. 2.2(a) são mostradas curvas da entropia microcanônica $S(E)$ para alguns valores do volume reduzido η . É possível notar que, com o aumento de η , surge uma região de convexidade em $S(E)$, o que caracteriza uma transição de fase de primeira ordem [11], que neste caso corresponde à agregação das moléculas. Isto é melhor evidenciado na Fig. 2.2(b), onde são mostradas as correspondentes temperaturas microcanônicas $T(E) = (\partial S / \partial E)^{-1}$, já que estas curvas apresentam regiões de decrescimento para $\eta > 2$, o que é equivalente à condição de convexidade da entropia. Na referência [13] esta constatação da

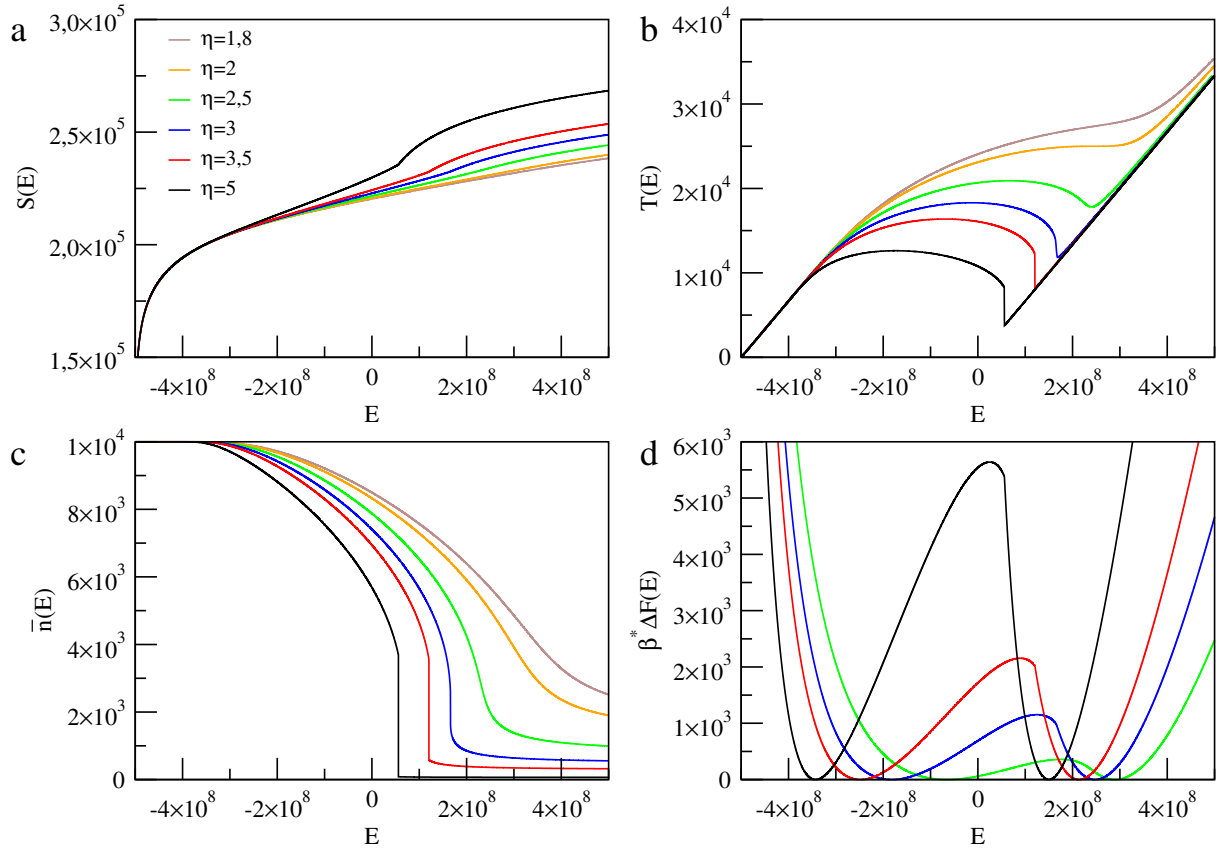


Figura 2.2: (a) Entropia microcanônica $S(E)$, (b) temperatura microcanônica $T(E)$, (c) número de moléculas agregadas $\bar{n}(E)$ e (d) perfil de energia livre $\beta^* \Delta F(E)$ para o modelo de Thirring usual ($\gamma = 2$) contendo $N = 10000$ moléculas com interação entre moléculas $\nu = 5$ (unidades arbitrárias de energia). Foram considerados vários valores do “volume” reduzido η e a legenda em (a) é válida para todos os gráficos.

transição de primeira ordem para $\eta > 2$ é corroborada, inclusive com cálculos analíticos via expansão de Landau. As temperaturas microcanônicas foram obtidas via derivada numérica da entropia com relação à energia. No Apêndice A mostramos que as derivadas numéricas estão em acordo com uma expressão analítica que relaciona a temperatura com valores médios microcanônicos.

Quando nos atentamos para a definição do “volume” reduzido $\eta = \ln[(V - V_0)/V_0]$ na Eq. 2.8, observamos que a transição de primeira ordem só acontece quando o volume total é suficientemente maior do que V_0 . Isto é justificado pois, nestas condições a transformação de uma fase para outra deve ser um processo mais abrupto, com as moléculas condensando a partir de um volume muito maior V' para um volume muito menor V_0 .

Já na Fig. 2.2(c) é mostrado o número de moléculas agregadas $\bar{n}$ em função da energia total E . Para todos os valores de η observamos, que quando a energia é muito baixa (negativa), quase todas as moléculas estão agregadas. Com o aumento da energia, este número diminui, ou seja, neste caso, a maioria das moléculas estará diluída em todo volume, conforme esperado. Observamos também que, com o aumento de η , o número de

moléculas agregadas varia mais abruptamente, indicando também presença da transição de fase de primeira ordem apenas para os maiores valores de η .

Por fim, na Fig. 2.2(d) são mostrados perfis de energia livre $\beta^* \Delta F(E)$ na temperatura de transição $T^* = 1/\beta^*$ para $\eta > 2$, os quais apresentam dois mínimos, que correspondem às duas fases em diferentes energias e separadas por uma barreira de energia livre, corroborando também a presença da transição de fase de primeira ordem para estes valores de η . Analisando (c) e (d) da Fig. 2.2 podemos caracterizar então estas duas fases: na fase de menor energia há predominância de moléculas agregadas no volume V_0 (alto $\bar{n}$) e na fase de maior energia há predominância de moléculas diluídas em todo volume (baixo $\bar{n}$).

Chamamos a atenção para o caso $\eta = 2, 5$, onde há uma região de convexidade na entropia, que resulta em um perfil de energia livre com dois mínimos para temperaturas próximas a de transição T^* , de modo que há transição de fase de primeira ordem do ponto de vista do ensemble canônico. Porém, a curva $\bar{n}(E)$ é contínua, o que indica que a transição também é contínua no ensemble microcanônico. Esta não equivalência dos ensembles é tratada com mais detalhes no Apêndice A. Isto significa que, quando $\eta = 2, 5$, não há coexistência de fases se este sistema tem uma energia fixa qualquer, porém, há coexistência de fases se este sistema estiver em contato com um reservatório térmico em uma temperatura fixa próxima de T^* .

O “volume” reduzido $\eta = \ln[(V - V_0)/V_0]$, Eq. 2.8, foi introduzido com o objetivo de simplificar as expressões matemáticas. No entanto, ao trabalhar com sistemas moleculares é mais conveniente utilizar outros parâmetros relacionados ao volume, como a concentração de moléculas $C = N/V$. É possível escrever uma relação simples entre C e η usando uma aproximação comumente utilizada em sistemas moleculares de que o volume molecular (volume de uma única molécula) tem um valor fixo v_m (vide, por exemplo, o Capítulo 2 da referência [43]) independente inclusive de qual fase a molécula se encontra. Considerando esta aproximação assumimos que $V_0 = Nv_m$, ou seja, o volume V_0 tem que ser suficientemente grande para comportar todas as moléculas do sistema, já que, em energias muito baixas, todas as moléculas se encontram agregadas na região definida pelo volume V_0 .

Para obter a relação entre C e η , definimos uma terceira quantidade

$$\rho = \frac{V_0}{V} = \frac{1}{1 + e^\eta}, \quad (2.17)$$

assim,

$$C = \frac{N}{V} \times \frac{V_0}{V_0} = \frac{N}{V_0} \times \frac{V_0}{V} = \frac{\rho}{v_m}, \quad (2.18)$$

ou seja, a concentração C é proporcional a ρ , que é então uma concentração adimensional.

Na Fig. 2.3 são mostradas algumas grandezas que caracterizam a transição de fase em função de ρ . Em (a) estão a temperatura de transição T^* e as temperaturas T_- e

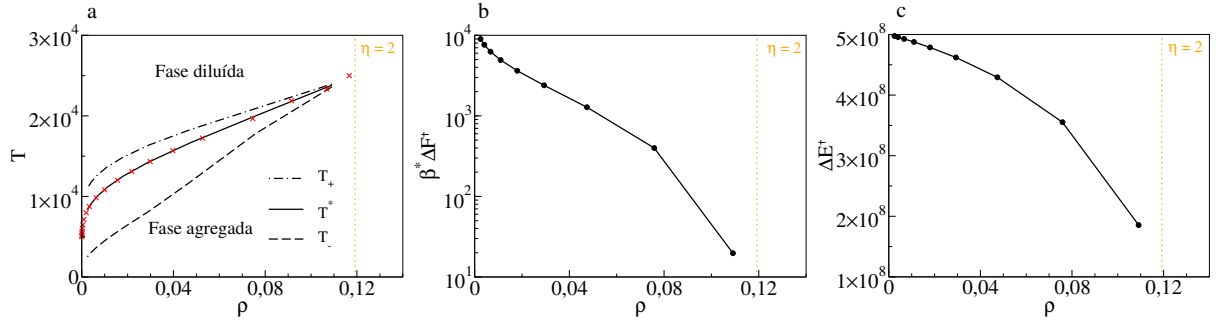


Figura 2.3: (a) Temperatura de transição T^* e temperaturas T_+ e T_- , (b) barreira de energia livre $\beta^* \Delta F^\dagger$ e (c) calor latente $\Delta E^\dagger$ em função da concentração adimensional ρ , para o modelo de Thirring usual ($\gamma = 2$) contendo $N = 10000$ moléculas com interação entre moléculas $\nu = 5$ (unidades arbitrárias de energia). Os símbolos vermelhos são os resultados extraídos da referência [13] e a linha laranja pontilhada identifica a concentração correspondente a $\eta = 2$.

T_+ , que delimitam os limites de metaestabilidade (vide Capítulo 1). Notamos que estas três temperaturas parecem convergir para um mesmo valor quando $\eta = 2$. Para valores menores de η (i.e., maior ρ) não há mais transição de primeira ordem, já que não existem mais regiões de instabilidade, como já foi observado na Fig. 2.2(b). Na região, onde $\eta < 2$, não há mais coexistência de fases e a transição é contínua de modo que, para o ponto $\eta = 2$, a temperatura de transição $T^* \approx 2,5 \times 10^4$ corresponde a um ponto crítico [13, 44].

A linha contínua na Fig 2.3 (a) é a linha de coexistência e, portanto, delimita as regiões de temperatura T e concentrações ρ onde o sistema se encontra em cada fase, i.e., a fase com agregado e a fase diluída, conforme indicado na figura. Além disso, as temperaturas T^* , T_- e T_+ aumentam com a concentração de moléculas, o que é esperado já que se a concentração é maior, estas terão maior probabilidade de agregar, de modo que será necessária uma temperatura maior para diluir estes agregados.

Na Fig. 2.3(b) é mostrada a barreira de energia livre $\beta^* \Delta F^\dagger$ em função de ρ e chamamos atenção para a rápida diminuição desta grandeza com o aumento da concentração, atingindo valores muito baixos para $\rho \approx 0,12$ ($\eta = 2$), a partir de onde não há mais coexistência de fases e, portanto, também não há barreira. Já na Fig. 2.3(c) é mostrado o calor latente $\Delta E^\dagger$, o qual também diminui com a concentração, mas de maneira mais suave.

2.4.2 Modelo de Thirring generalizado (caso $\gamma = 1, 2$)

Na Fig. 2.4 são mostrados resultados análogos aos da Fig. 2.2 mas agora para $\gamma = 1, 2$. O comportamento geral destas grandezas é similar, isto é, apresenta regiões onde a entropia é convexa e, portanto, há decrescimento da temperatura com a energia para os valores mais altos de η . Notamos, porém, que a transição de fase de primeira ordem só é observada para valores de η muito maiores do que no caso do modelo de

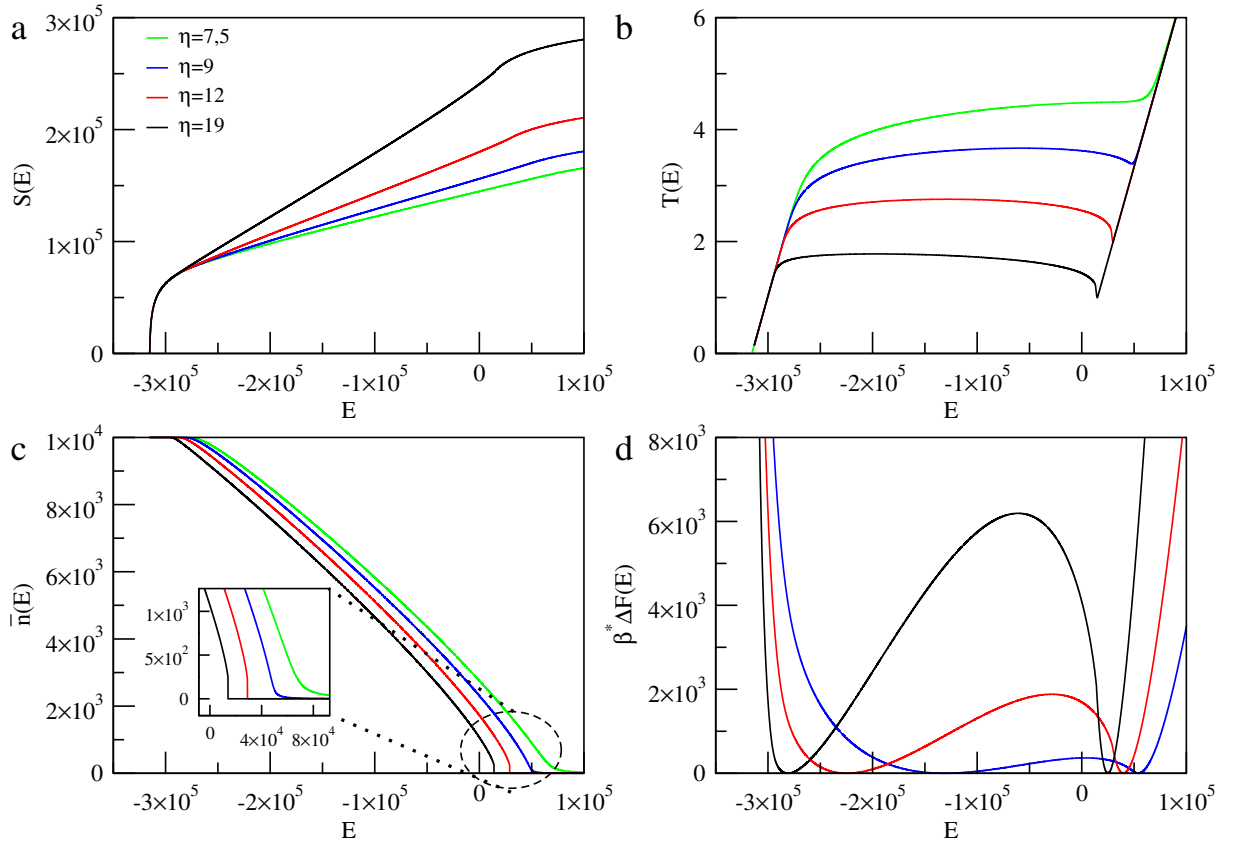


Figura 2.4: (a) Entropia microcanônica $S(E)$, (b) temperatura microcanônica $T(E)$, (c) número de moléculas agregadas $\bar{n}(E)$ e (d) perfil de energia livre $\beta^* \Delta F(E)$ para o modelo de Thirring generalizado com $\gamma = 1, 2$ contendo $N = 10000$ moléculas com interação entre moléculas $\nu = 5$ (unidades arbitrárias de energia). Foram considerados vários valores do “volume” reduzido η e a legenda em (a) é válida para todos os gráficos.

Thirring usual. Ou seja, é necessário que o volume total seja ainda maior do que o volume V_0 ocupado pelas moléculas agregadas para que a transição seja descontínua. Isto é justificado pelo fato de que, no caso $\gamma = 1, 2$, a interação entre as moléculas agregadas é mais suave, pois elas não interagem todas umas com as outras como no caso $\gamma = 2$.

Estas análises são corroboradas pelas Fig. 2.4(c) e (d), que mostram mudanças mais abruptas em $\bar{n}$ e o surgimento de barreiras de energia livre, para os valores maiores de η . Na Fig. 2.4(b) é mostrada uma ampliação do gráfico $n(E)$ onde fica mais nítida a descontinuidade desta grandeza para os maiores valores de η .

Na Fig. 2.5(a) é mostrado o diagrama de fases para o caso $\gamma = 1, 2$, qualitativamente semelhante ao que foi discutido para o caso $\gamma = 2$ (vide Fig. 2.3), com as temperaturas T^* , T_+ e T_- tendendo para $T^* \approx 4, 4$, definindo o ponto crítico próximo de $\rho \approx 5 \times 10^{-4}$ ($\eta \approx 7.6$).

É interessante ressaltar a diferença de algumas ordens de grandeza nas temperaturas de transição obtidas aqui em comparação com o modelo de Thirring usual (Fig. 2.3). Isto se justifica devido à mudança expressiva no número de ligações efetivas entre

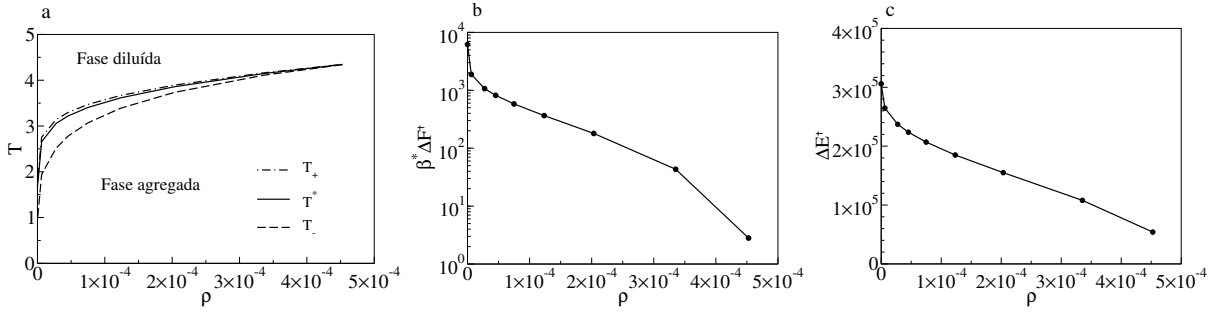


Figura 2.5: (a) Temperatura de transição T^* e temperaturas T_+ e T_- , (b) barreira de energia livre $\beta^* \Delta F^\dagger$ e (c) calor latente $\Delta E^\dagger$ em função da concentração adimensional ρ , para o modelo de Thirring generalizado com $\gamma = 1, 2$ contendo $N = 10000$ moléculas com interação entre moléculas $\nu = 5$ (unidades arbitrárias de energia).

as moléculas agregadas $g(n) = n^\gamma - 1$ para estes dois valores de γ . No caso do modelo de Thirring usual ($\gamma = 2$) todas as moléculas do agregado interagem entre si de modo que é necessária uma temperatura muito maior para que as moléculas sejam diluídas em todo volume. Como será mostrado mais adiante, ao introduzirmos unidades físicas reais para a interação inspiradas em sistemas moleculares, o modelo generalizado é o que fornece grandezas com valores fisicamente plausíveis para sistemas moleculares.

Por fim, os gráficos (b) e (c) da Fig. 2.5, mostram as barreiras de energia livre e calores latentes em função da concentração de moléculas para o modelo com $\gamma = 1, 2$. O comportamento geral também é semelhante ao observado para o modelo de Thirring usual ($\gamma = 2$), com as barreiras se aproximando de zero próximo à concentração crítica e o calor latente diminuindo mais suavemente com o aumento da concentração.

No Apêndice B mostramos resultados para as grandezas expostas acima para alguns valores de γ intermediários, isto é, entre $\gamma = 1, 2$ e $\gamma = 2$.

2.5 Influências do número de moléculas N e da magnitude da interação ν

Nas Seções anteriores apresentamos a caracterização termoestatística do modelo de Thirring usual ($\gamma = 2$) e generalizado ($\gamma = 1, 2$) variando-se o “volume” reduzido η ou, equivalentemente, a concentração $\rho = 1/(1 + e^\eta)$. No entanto, toda esta caracterização foi feita para valores fixos do número total de moléculas $N = 10000$ e da magnitude de interação entre duas moléculas $\nu = 5$ (unidades arbitrárias de energia). Nesta Seção consideraremos outros valores destes dois parâmetros e mostraremos que eles não alteram a caracterização geral das propriedades termoestatísticas de equilíbrio do sistema. No caso de N e ν , obtemos relações de escala simples, de modo que é possível obter diretamente resultados em outros valores destes parâmetros apenas reescalando as grandezas termodinâmicas já calculadas. Isto ajuda, por exemplo, na conversão direta para unidades

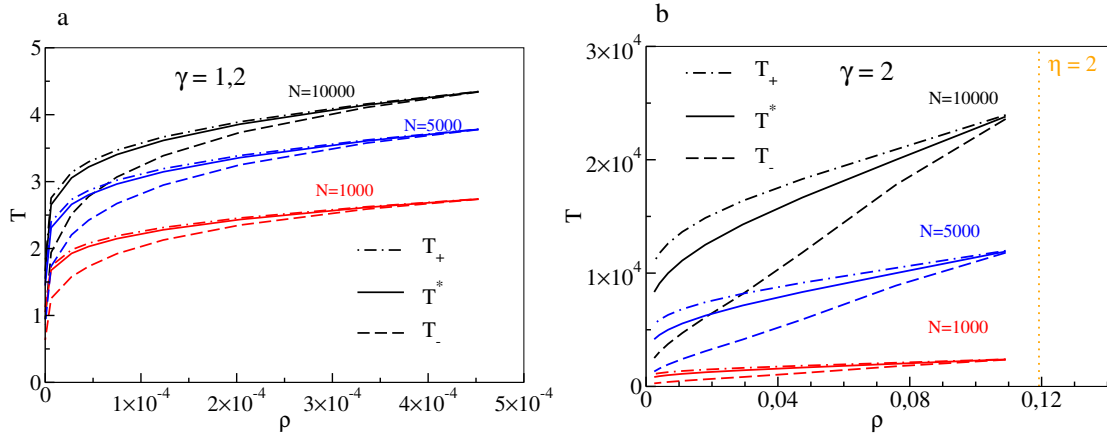


Figura 2.6: Temperatura de transição T^* e temperaturas T_+ e T_- em função da concentração ρ de moléculas com $N = 10000$ (linhas pretas), $N = 5000$ (linhas azuis) e $N = 1000$ (linhas vermelhas) para o modelo de Thirring generalizado ($\gamma = 1, 2$) (a) e usual ($\gamma = 2$) (b). Em ambos os casos $\nu = 5$.

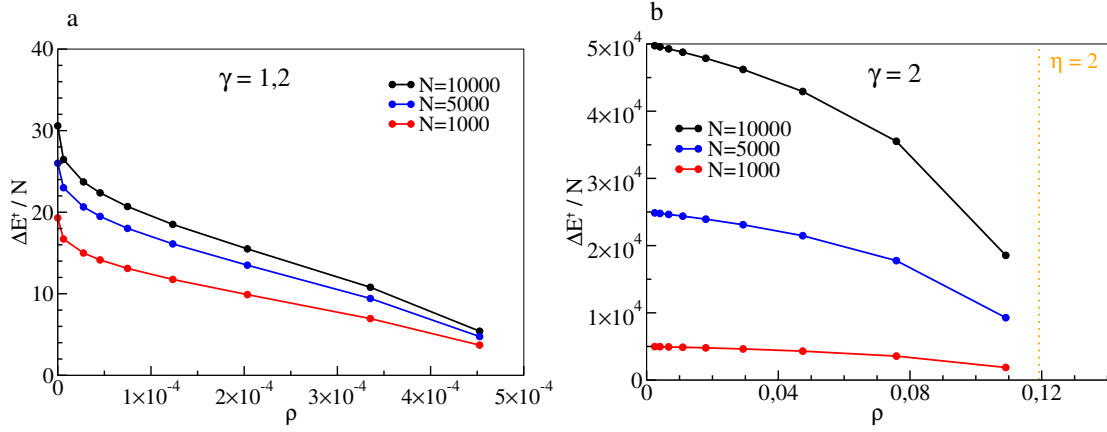


Figura 2.7: Calor latente por molécula $\Delta E^\dagger/N$ em função da concentração ρ de moléculas com $N = 10000$ (linhas pretas), $N = 5000$ (linhas azuis) e $N = 1000$ (linhas vermelhas) para o modelo de Thirring generalizado ($\gamma = 1, 2$) (a) e usual ($\gamma = 2$) (b). Em ambos os casos $\nu = 5$.

físicas de sistemas moleculares, quando fixada a unidade para energia de interação ν entre moléculas.

Na Fig. 2.6 são mostrados os diagramas de fase já discutidos na Seção 2.4 para três valores do número total de moléculas N , considerando $\gamma = 1, 2$ (gráfico (a) da figura) e $\gamma = 2$ (gráfico (b) da figura). Notamos que as temperaturas variam consideravelmente com o número de moléculas, principalmente no caso do modelo usual, em que as moléculas agregadas interagem todas entre si neste último. Por outro lado, a localização do valor crítico para η (i.e., ρ) não é alterada com a variação de N em nenhum dos dois casos, de modo que o comportamento qualitativo é similar.

Já na Fig. 2.7 são mostrados os gráficos do calor latente por molécula $\Delta E^\dagger/N$ em função da concentração ρ para diferentes valores do número de moléculas N e também para $\gamma = 1, 2$ (gráfico (a) da figura) e $\gamma = 2$ (gráfico (b) da figura). Dividir as grandezas proporcionais a energia pelo número de moléculas é a primeira tentativa de obter fatores

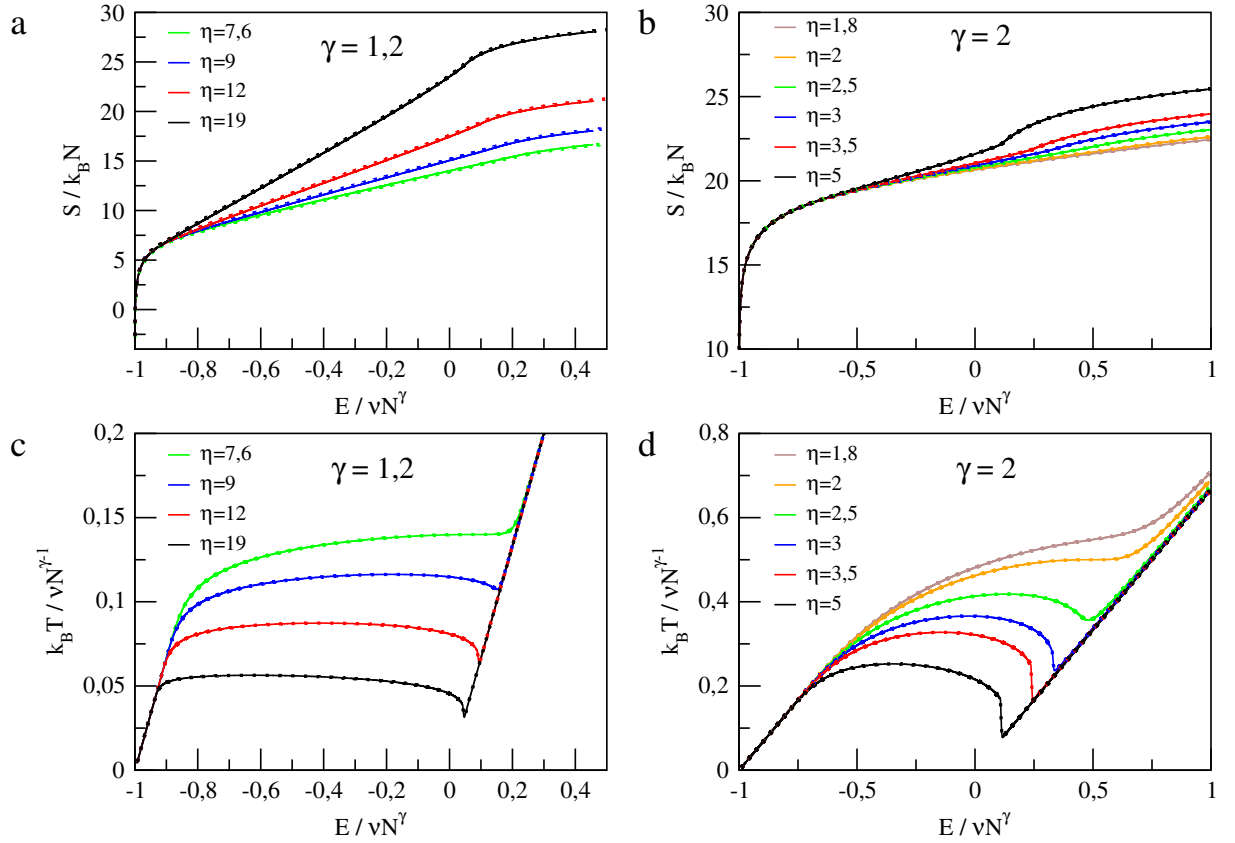


Figura 2.8: Entropia microcanônica por molécula $S/k_B N$ em função de $E/\nu N^\gamma$ para $\gamma = 1, 2$ (a) e $\gamma = 2$ (b) e alguns valores de η . Temperatura microcanônica $k_B T/\nu N^{\gamma-1}$ em função de $E/\nu N^\gamma$ para $\gamma = 1, 2$ (c) e $\gamma = 2$ (d) e alguns valores de η . Em todos os gráficos as curvas contínuas se referem a $N = 5000$ e $\nu = 5$ e as linhas pontilhadas se referem a $N = 10000$ e $\nu = 9$.

de escala para estas grandezas, já que a energia é normalmente uma grandeza extensiva. Porém, a energia de interação do modelo de Thirring, $E_p = -\nu(1 - n^\gamma)$, é não aditiva já que escala com n^γ . Quanto maior o γ mais o comportamento deve se afastar do que é esperado para sistemas extensivos, como pode ser observado na Fig. 2.7, onde o calor latente por molécula $\Delta E^\dagger/N$ varia muito mais com N , para o caso de modelo usual ($\gamma = 2$).

A forma da energia de interação do modelo de Thirring discutida acima sugere então que a energia seja proporcional a νN^γ . Assumindo que a entropia é extensiva neste modelo (como, de fato, será mostrado mais adiante) e considerando a definição de temperatura $T(E) = (\partial S(E)/\partial E)^{-1}$, esperamos então que as temperaturas sejam proporcionais a $\nu N^{\gamma-1}$.

Na Fig. 2.8 são verificadas as hipóteses anteriores considerando-se dois valores, tanto de N quanto de ν , para ambos os casos, $\gamma = 1, 2$ e $\gamma = 2$. Nesta figura são re-presentadas as entropias e temperaturas microcanônicas para alguns valores de η , porém dividindo-se a entropia por N , a energia por νN^γ e a temperatura por $\nu N^{\gamma-1}$, conforme discutido acima. As linhas contínuas são os resultados obtidos com $N = 5000$ e $\nu = 5$ e

as linhas pontilhadas foram calculadas com $N = 10000$ e $\nu = 9$.

Observamos que estas duas curvas se sobrepõem, corroborando os argumentos de como estas grandezas escalam com N e ν conforme descrito anteriormente. Para $\gamma = 2$, este comportamento também pode ser verificado nas referências [12, 13]. Como já discutido, o comportamento não intensivo da temperatura é consequência direta da não extensividade da energia e tem como resultado a não definição de uma temperatura convergente no limite termodinâmico, o que é uma limitação do modelo associada a escolha do número de ligações efetivas entre as moléculas como sendo $g(n) = 1 - n^\gamma$. Este número efetivo de ligações possivelmente não segue esta lei de potência quando o número de moléculas é muito grande. Apesar disso, acreditamos que o modelo possa ser utilizado para descrever aproximadamente sistemas moleculares nesta faixa de N não tão grande, ou seja, sistemas intrinsecamente pequenos (finitos), que é de fato o objetivo de estudo deste trabalho.

Por fim, rerepresentamos os diagramas de fase (Fig. 2.9), o calor latente (Fig. 2.10) e as barreiras de energia livre (Fig. 2.11) em função de ρ , utilizando agora os fatores de escala discutidos anteriormente para a energia e temperatura. O perfil de energia livre $\beta^* \Delta F(E)$, que é uma energia dividida por temperatura, deve ser proporcional a N , e assim também ocorre com as barreiras $\beta^* \Delta F^\dagger$. Todas essas figuras confirmam estes comportamentos discutidos. Concluimos esta seção listando então estes comportamentos das grandezas termodinâmicas com N e ν : $S \propto N$, $E \propto \nu N^\gamma$, $T \propto \nu N^{\gamma-1}$ e $\beta^* \Delta F \propto N$.

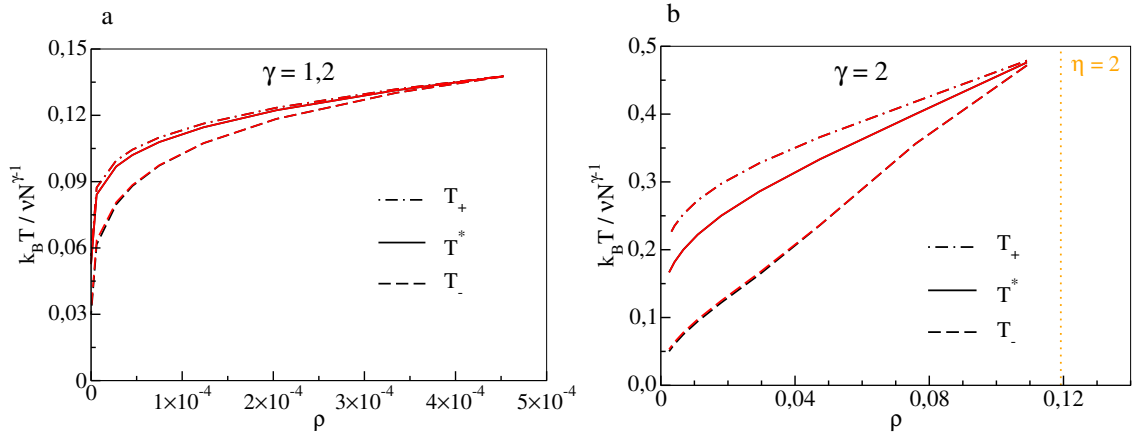


Figura 2.9: Temperatura de transição T^* e temperaturas T_+ e T_- divididas por $\nu N^{\gamma-1}$ em função da concentração ρ de moléculas para o modelo de Thirring generalizado ($\gamma = 1, 2$) (a) e usual ($\gamma = 2$) (b). As linhas pretas correspondem a $N = 5000$ e $\nu = 5$ e as linhas vermelhas a $N = 10000$ e $\nu = 9$.

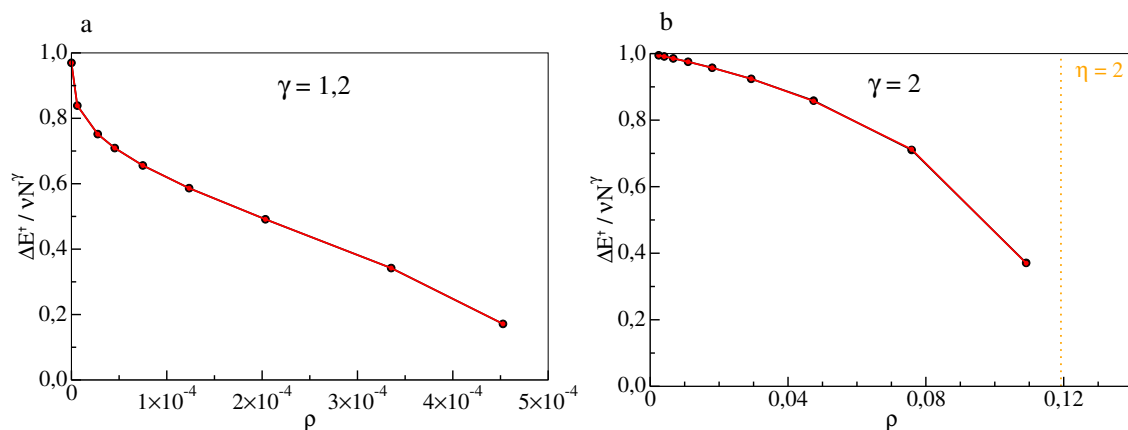


Figura 2.10: Calor latente $\Delta E^\dagger / \nu N^\gamma$ em função da concentração ρ de moléculas para o modelo de Thirring generalizado ($\gamma = 1,2$) (a) e usual ($\gamma = 2$) (b). As linhas e símbolos pretos correspondem a $N = 5000$ e $\nu = 5$ e as linhas e símbolos vermelhos a $N = 10000$ e $\nu = 9$.

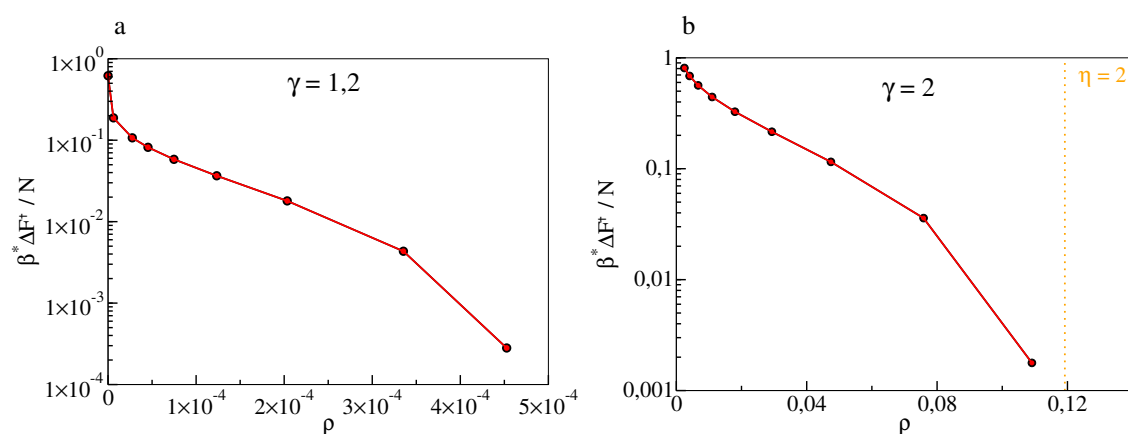


Figura 2.11: Barreira de energia livre $\beta^* \Delta F^\dagger / N$ em função da concentração ρ de moléculas para o modelo de Thirring generalizado ($\gamma = 1,2$) (a) e usual ($\gamma = 2$) (b). As linhas e símbolos pretos correspondem a $N = 5000$ e $\nu = 5$ e as linhas e símbolos vermelhos a $N = 10000$ e $\nu = 9$.

Capítulo 3

Ensemble microcanônico conformacional

Neste Capítulo consideraremos uma abordagem alternativa para descrever a termoestatística do modelo de Thirring já estudada no Capítulo 2. Analisaremos se é possível obter os mesmos resultados daquele Capítulo considerando apenas a dependência da entropia (conformacional) com a energia potencial, ou seja, desprezando a contribuição cinética. Analisar este tipo de abordagem é interessante já que tem sido comum o uso desta entropia conformacional em simulações computacionais, principalmente de Monte Carlo [8, 21].

Existem diversos algoritmos a partir dos quais a densidade de estados conformacional $\Omega_p(E_p)$ pode ser estimada por meio de simulações de Monte Carlo, tais como o algoritmo multicanônico [30] e o de Wang-Landau [29]. Além disso, as coordenadas de momento podem ser integradas analiticamente para a obtenção da entropia microcanônica $S(E)$ em grande parte dos sistemas clássicos, como discutido no Capítulo 2. Apesar disso, é comum que toda a análise seja feita considerando-se a entropia conformacional $S_p(E_p) = k_B \ln \Omega_p(E_p)$.

A entropia é então definida a partir do número de estados do sistema com energia potencial fixa E_p , em contraste com a definição usual, onde é usado o número de estados com energia total E , o que caracteriza outro ensemble estatístico, chamado de ensemble microcanônico conformacional, já que a energia potencial, em geral, depende apenas das coordenadas espaciais das partículas. Em termos de análise, estas duas abordagens são idênticas, já que mudamos apenas a variável independente de E para E_p , de modo que grandezas como temperaturas de transição e perfis de energia livre são obtidas neste Capítulo de maneira análoga ao que foi feito na Seção 2.4.

Este tipo de abordagem é justificada *a priori*, por exemplo, para sistemas magnéticos, como o modelo de Ising usual, em que as partículas estão fixas na rede e não há contribuição cinética relevante. Por outro lado, ao se tratar de sistemas onde as moléculas mudam de posição, tal como modelos de gás na rede, não é tão evidente a validade desta

abordagem, já que a energia cinética pode ter um papel importante [45].

Na referência [8], por exemplo, foram comparados estas duas abordagens ($S(E)$ e $S_p(E_p)$) para simulações de Monte Carlo para agregação de partículas de Lennard-Jones e foram observadas pequenas diferenças em grandezas como a temperatura de transição e barreiras de energia, quando o sistema é finito. No limite de muitas partículas, estas grandezas calculadas nos dois ensembles convergem. Neste capítulo utilizaremos esta abordagem do ensemble microcanônico conformacional com o objetivo de comparar com os resultados obtidos no Capítulo 2.

3.1 Entropia microcanônica conformacional

Na seção 2.3 já foi calculada a densidade de estados conformacional para o modelo de Thirring generalizado:

$$\Omega_p(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \frac{e^{\eta(N-n)}}{(1+e^\eta)^N}. \quad (3.1)$$

e, utilizando a aproximação de Stirling (Eq. 2.14), obtemos a entropia conformacional $S_p = k_B \ln \Omega_p$:

$$S_p(n) = \eta(N-n) - \frac{1}{2} \ln(1+2\pi n) - n \ln n - \frac{1}{2} \ln(1+2\pi(N-n)) - (N-n) \ln(N-n), \quad (3.2)$$

onde ignoramos a constante aditiva que só depende de N e η , mas não de n e fixamos $k_B = 1$. Portanto, temos uma expressão analítica para a entropia conformacional, diferentemente da entropia microcanônica $S(E)$, Eq. 2.11, que é dada em termos de uma soma em todos os valores de n .

Lembrando que a energia potencial é univocamente determinada por n , a saber, $E_p(n) = -\nu(n^\gamma - 1)$, esta última relação pode ser invertida, o que fornece:

$$n(E_p) = \left(1 - \frac{E_p}{\nu}\right)^{1/\gamma}, \quad (3.3)$$

ou seja, temos a entropia conformacional em função da energia potencial, como desejado.

3.2 Temperatura e perfis de energia livre

A definição natural de temperatura $T(E_p)$ neste caso, já que estamos desprezando a contribuição cinética, é:

$$T(E_p) = \left(\frac{\partial S_p}{\partial E_p}\right)^{-1}_{N,V}, \quad (3.4)$$

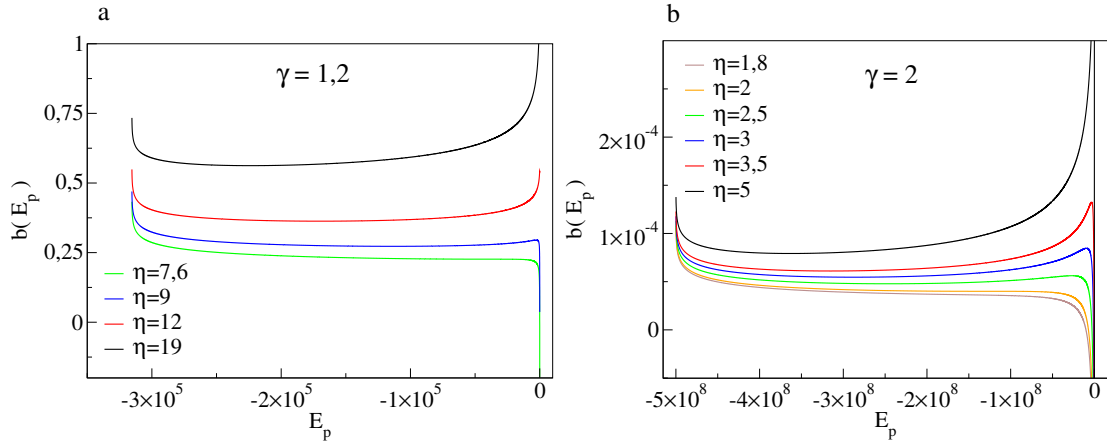


Figura 3.1: Inverso da temperatura b em função da energia potencial E_p para o modelo de Thirring generalizado ($\gamma = 1, 2$) (a) e usual ($\gamma = 2$) (b), em alguns valores do “volume” reduzido η . Em ambos os gráficos $N = 10000$ e $\nu = 5$

assim, basta derivar a Eq. 3.2 com relação a E_p utilizando, portanto, a Eq. 3.3 para obter o inverso da temperatura $b(E_p) = 1/T(E_p)$, que é dado por:

$$b(E_p) = \left[-\eta - \frac{\pi}{1 + 2\pi n(E_p)} + \frac{\pi}{1 + 2\pi(N - n(E_p))} + \ln \left(\frac{N - n(E_p)}{n(E_p)} \right) \right] \times \left(\frac{-1}{\gamma\nu} \right) \left[1 - \frac{E_p}{\nu} \right]^{1/\gamma-1}. \quad (3.5)$$

Na Fig. 3.1 são mostrados os gráficos de $b(E_p)$ obtidos da expressão analítica acima, tanto para o modelo de Thirring generalizado ($\gamma = 1, 2$) quanto para o usual ($\gamma = 2$), para alguns valores do parâmetro η . Notamos que o comportamento qualitativo é parecido com o que foi obtido no Capítulo 2 com a análise microcanônica considerando a energia total E , no sentido de que com aumento de η surgem regiões onde a entropia conformacional é função convexa da energia potencial e, portanto, existe uma região de energia onde $b(E_p)$ cresce com E_p , o que caracteriza a transição de fase de primeira ordem.

Por outro lado, para valores da energia potencial próximos de zero, identificamos problemas desta abordagem, inclusive com a temperatura se tornando negativa para alguns valores de η . Além disso, no caso de $\gamma = 1, 2$, para $\eta \geq 12$, a região de convexidade da entropia se estende até o zero da energia potencial. Estes problemas parecem estar relacionados com a restrição do espaço de fase, que ocorre ao desprezarmos a energia cinética.

Também pode contribuir para estes problemas o fato de que $S(E_p)$ e a própria energia potencial E_p são de fato grandezas discretas no caso do modelo de Thirring, pois são funções do número de moléculas agregadas n . Portanto, a aproximação contínua necessária obter $b(E_p)$ por derivação pode não ser adequada quando n é muito pequeno, isto é, justamente próximo ao zero da energia potencial. A própria aproximação de Stirling

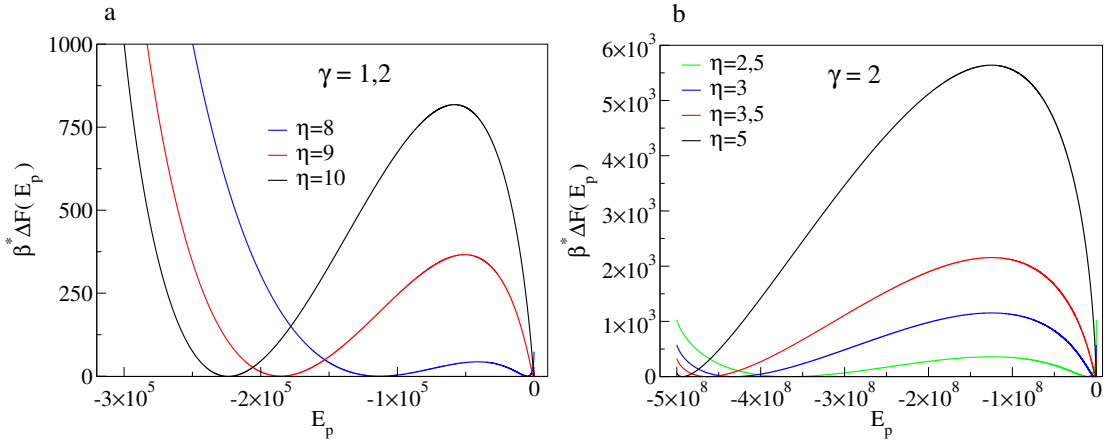


Figura 3.2: Perfil de energia livre $\beta^* \Delta F(E_p)$ para o modelo de Thirring generalizado ($\gamma = 1, 2$) (a) e usual ($\gamma = 2$) (b), em alguns valores do volume reduzido η . Em ambos os gráficos $N = 10000$ e $\nu = 5$

pode não ser tão adequada nesta região, apesar de termos usado uma aproximação mais acurada que, em princípio, fornece melhores estimativas para valores pequenos de n .

Já na Fig. 3.2 são mostradas os perfis de energia livre correspondentes, que também indicam a presença da transição de primeira ordem para os valores suficientemente altos de η , com a presença de duas fases separadas por uma barreira de energia livre. Observamos que as regiões onde a energia livre é mínima aparecem restritas a intervalos muito estreitos da energia potencial, principalmente no mínimo correspondente a fase diluída próximo de $E_p = 0$, o que também deve estar relacionado com a restrição do espaço de fase utilizada. É razoável que a descrição da fase diluída (mais energética) fique mais prejudicada nesta análise que despreza a contribuição cinética.

Assim como também é constatado na referência [8], a inclusão da energia cinética suaviza as curvas, tanto do inverso da temperatura quanto dos perfis de energia livre.

3.3 Comparação entre as duas abordagens

Com os gráficos apresentados na Seção anterior é difícil uma comparação quantitativa com o que foi obtido no Capítulo 2, já que as variáveis independentes são diferentes (E e E_p). Podemos afirmar apenas que, qualitativamente, os comportamentos são semelhantes, com a abordagem conformacional sendo capaz de capturar os aspectos mais importantes, tal como a presença da transição de primeira ordem para os mesmos valores de η . Nesta seção apresentamos então as grandezas que permitem uma comparação quantitativa, a saber, as temperaturas de transição (Fig. 3.3), calores latentes (Fig. 3.4) e barreiras de energia livre (Fig. 3.5), em função da concentração ρ e para o modelo de Thirring generalizado ($\gamma = 1, 2$) e usual ($\gamma = 2$).

Em todas as figuras apresentadas a seguir, as linhas e símbolos pretos são os resultados já apresentados no Capítulo 2 obtidos da análise da entropia microcanônica $S(E)$

e as linhas e símbolos vermelhos são os resultados obtidos por meio da entropia conformacional $S_p(E_p)$. Notamos que a concordância entre as duas abordagens é muito boa, com um pequeno desvio no caso da temperatura T_- para o modelo usual ($\gamma = 2$) para valores de η muito altos, ou baixas concentrações. No caso do modelo generalizado não é possível obter estas grandezas quando $\eta \geq 12$, já que a região de convexidade da entropia se estende até o zero de energia potencial, como discutido da seção anterior, o que impede a realização da análise microcanônica, i.e., construção de Maxwell, descrita no Capítulo 1.

Concluimos então que a análise no ensemble microcanônico conformacional é adequada para o modelo de Thirring, com exceção destes valores muito altos de η , o que já era anunciado pelas curvas de $b(E_p)$ da Fig. 3.1. Vale ressaltar que a concordância destas duas abordagens pode ser prejudicada para valores menores do número total de moléculas, como é alertado na referência [8]. Os resultados aqui apresentados foram obtidos para $N = 10000$.

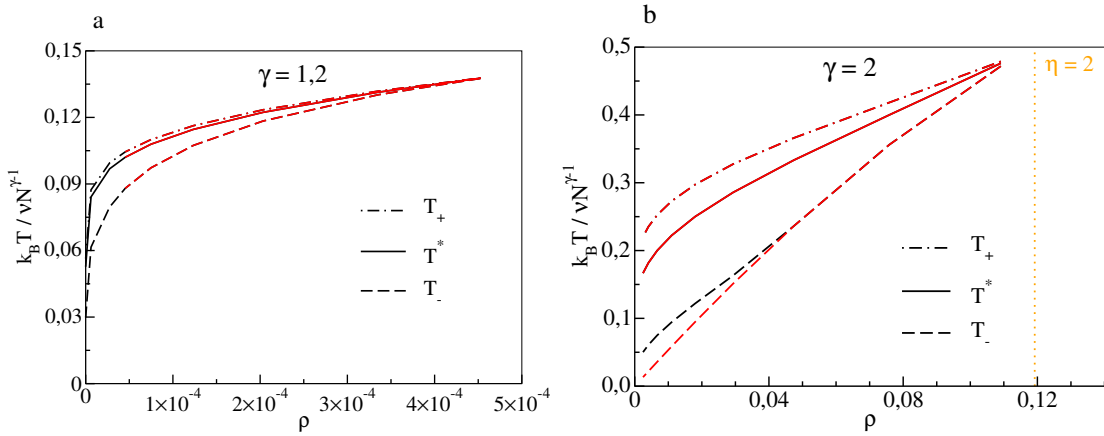


Figura 3.3: Temperatura de transição T^* e temperaturas T_+ e T_- em função da concentração ρ de moléculas para o modelo de Thirring generalizado ($\gamma = 1, 2$) (a) e usual ($\gamma = 2$) (b). As linhas pretas são os resultados obtidos a partir da análise da entropia microcanônica $S(E)$, Eq. 2.16 e as linhas vermelhas foram obtidas a partir da entropia conformacional $S_p(E_p)$, Eq. 3.2. Em ambos os casos $\nu = 5$ e $N = 10000$.

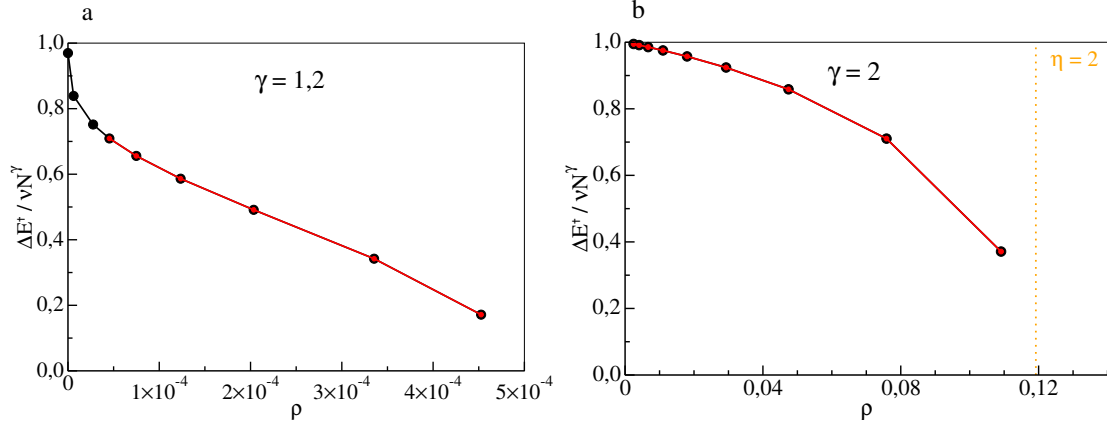


Figura 3.4: Calor latente $\Delta E^\dagger$ em função da concentração ρ de moléculas para o modelo de Thirring generalizado ($\gamma = 1,2$) (a) e usual ($\gamma = 2,0$) (b). As linhas e símbolos pretos são os resultados obtidos a partir da análise da entropia microcanônica $S(E)$, Eq. 2.16, e as linhas e símbolos vermelhos foram obtidas a partir da entropia conformacional $S_p(E_p)$, Eq. 3.2. Em ambos os casos $\nu = 5$ e $N = 10000$.

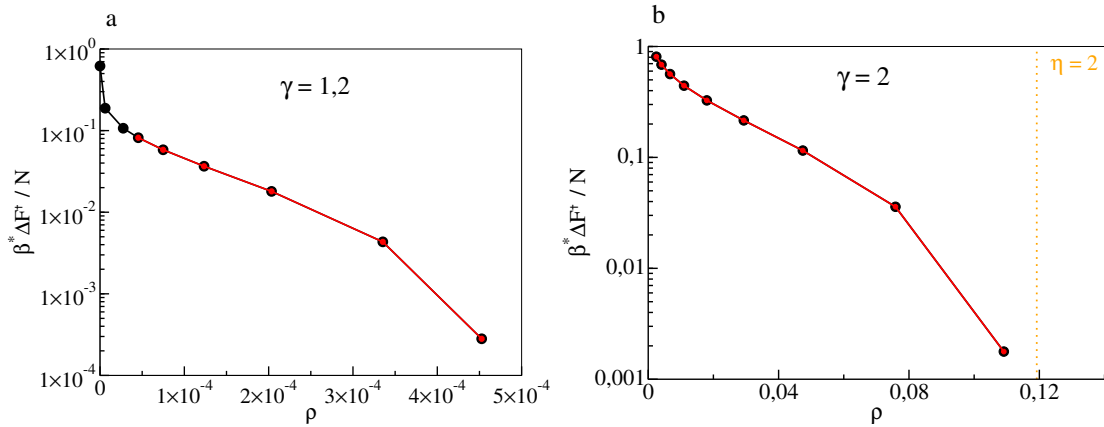


Figura 3.5: Barreira de energia livre $\beta^* \Delta F^\dagger$ em função da concentração ρ de moléculas para o modelo de Thirring generalizado ($\gamma = 1,2$) (a) e usual ($\gamma = 2$) (b). As linhas e símbolos pretos são os resultados obtidos a partir da análise da entropia microcanônica $S(E)$, Eq. 2.16, e as linhas e símbolos vermelhos foram obtidas a partir da entropia conformacional $S_p(E_p)$, Eq. 3.2. Em ambos os casos $\nu = 5$ e $N = 10000$.

Capítulo 4

Cinética da agregação

Neste Capítulo estudaremos a cinética da agregação utilizando o modelo de Thirring generalizado ($\gamma = 1, 2$) introduzido no Capítulo 2. A ideia foi obter as constantes de reação a partir de simulações estocásticas em temperaturas próximas a de transição T^* e validar as abordagens apresentadas na referência [10].

4.1 Unidades para sistemas físicos

Primeiramente é necessário definir quais parâmetros do modelo de Thirring utilizaremos para as simulações, principalmente o volume reduzido η , que, de fato, determina as regiões onde o sistema apresenta transições de fase de primeira ordem. Por isso re-presentamos aqui o diagrama de fase, as barreiras de energia livre e o calor latente como funções da concentração molar de moléculas C e aproveitamos para utilizar unidades físicas convenientes para sistemas moleculares. Fixando uma energia de interação entre duas moléculas de $\nu = 5 \times 10^{-21}$ J, ou $\nu = 3,01$ kJ/mol, fixamos as escalas de energia e temperatura do sistema. Além disso, a concentração molar é obtida a partir de ρ fixando o raio de cada molécula $a = 1$ nm, de modo que o volume de cada molécula v_m fique definido e a Eq. 2.18 determina, portanto, a concentração em unidades que sejam semelhantes às de sistemas físicos reais.

Na Fig. 4.1 são re-presentados então estes resultados para o modelo de Thirring generalizado com $\gamma = 1, 2$ agora com unidades físicas e destacamos a obtenção de ordens de grandeza para temperatura, energia e concentração condizentes com sistemas moleculares.

Resta então definir o valor da concentração que será utilizado para os estudos cinéticos. Nossa escolha foi a maior concentração na Fig. 4.1, $C = 179 \mu\text{M}$, que equivale a $\rho = 4,5 \times 10^{-4}$ e $\eta = 7,7$, pois neste valor é observada a menor barreira de energia livre. Valores muito altos da barreira dificultam a transição entre as duas fases e, portanto, torna-se mais difícil obter uma boa estatística para as grandezas cinéticas obtidas pelas simulações estocásticas, que serão discutidas na Seção 4.2.

Na Fig. 4.2 são mostradas a entropia microcanônica, temperatura microcanônica,

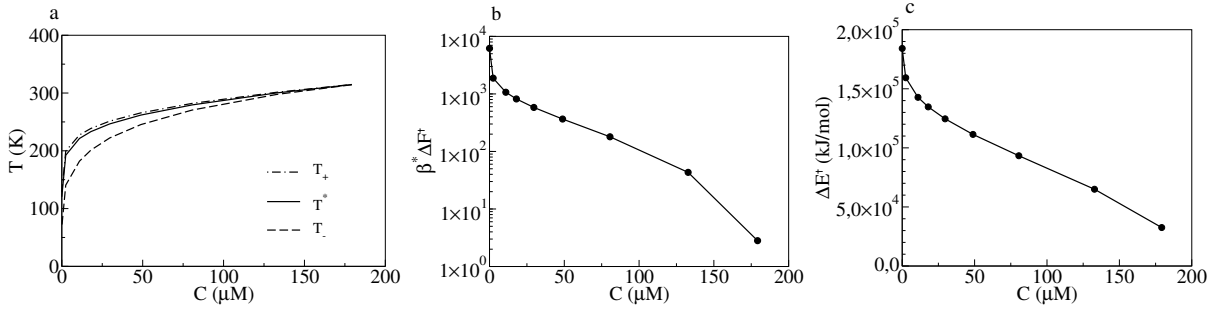


Figura 4.1: (a) Temperatura de transição T^* e temperaturas T_+ e T_- , (b) barreira de energia livre $\beta^* \Delta F^\dagger$ e (c) calor latente $\Delta E^\dagger$ em função da concentração molar C , para o modelo de Thirring generalizado com $\gamma = 1,2$ contendo $N = 10000$ moléculas com interação entre moléculas $\nu = 3,01$ kJ/mol.

número de moléculas agregadas e o perfil de energia livre para este valor específico $C = 179$ μM , também com as unidades físicas, com exceção da entropia, que é definida a menos de uma constante $\mathcal{C}(N, V, \eta)$ (Eq. 2.13). Como já mencionado, as simulações estocásticas são realizadas em temperaturas fixas próximas a de transição $T^* = 314,62$ K. Por isso na Fig. 4.3 é mostrada uma ampliação da Fig. 4.2(b) próximo à temperatura de transição e as linhas vermelhas indicam o intervalo de temperatura escolhido para as simulações.

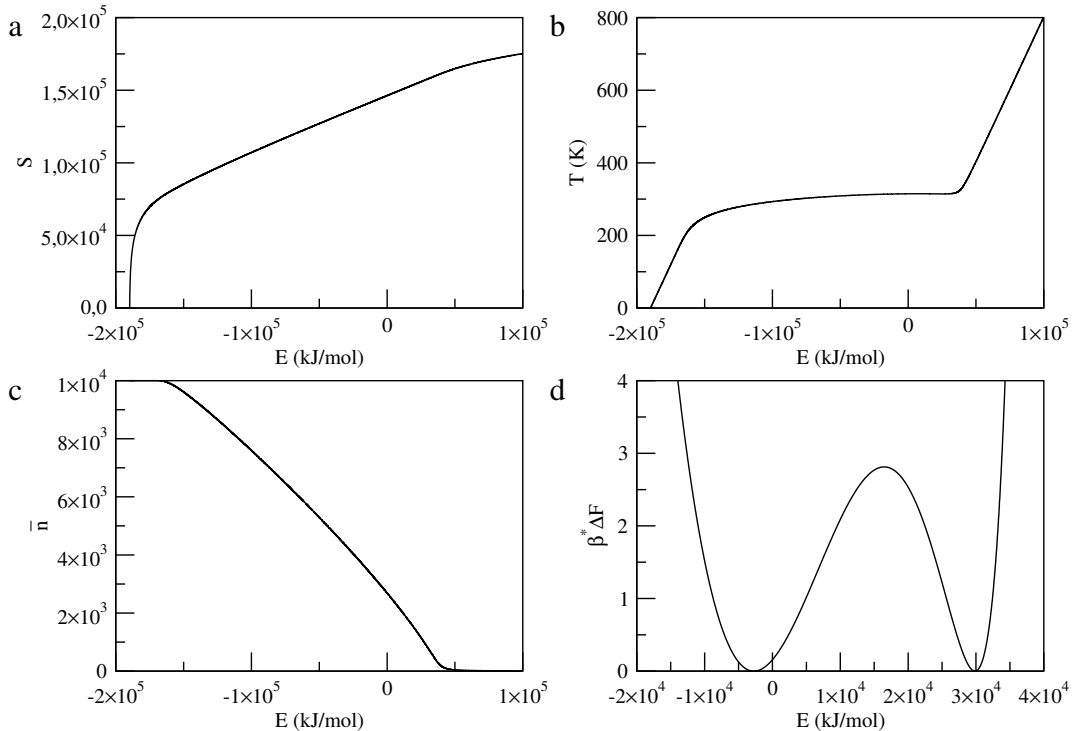


Figura 4.2: (a) Entropia microcanônica $S(E)$, (b) temperatura microcanônica $T(E)$, (c) número de moléculas agregadas $\bar{n}(E)$ e (d) perfil de energia livre $\beta^* \Delta F(E)$ para o modelo de Thirring generalizado com $\gamma = 1,2$ contendo $N = 10000$ moléculas com interação entre moléculas $\nu = 3,01$ kJ/mol e $C = 179$ μM (i.e., $\rho = 4,5 \times 10^{-4}$ e $\eta = 7,7$).

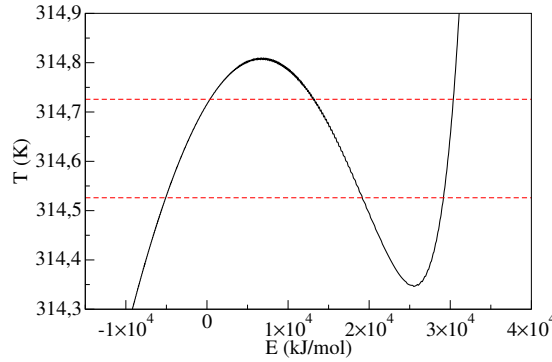


Figura 4.3: Ampliação da Fig. 4.2(b) mostrando o intervalo de temperaturas utilizado nas simulações estocásticas entre as linhas tracejadas horizontais vermelhas.

4.2 Simulações estocásticas

Assim como na referência [10], as simulações aqui consideradas foram realizadas em temperaturas fixas, isto é, assumimos que o sistema está em contato com um reservatório térmico a uma temperatura T . Desta maneira, o sistema está sujeito a distribuição de equilíbrio canônica $p(E_m)$. Aqui é necessária, para a implementação das simulações, a discretização da energia $E = E_0 + m\epsilon$, com m natural, E_0 a menor energia alcançável e ϵ uma variação de energia suficientemente pequena. Com isso, a densidade de probabilidade correspondente de se encontrar o sistema com uma energia entre E_m e E_{m+1} , $p(E_m)$ é calculada por:

$$p(E_m) = \frac{\Omega(E_m)e^{-\beta E_m}}{\mathcal{Z}(\beta)}, \quad (4.1)$$

onde $\beta = 1/k_B T$ e $\mathcal{Z}(\beta)$ é a função de partição canônica,

$$\mathcal{Z}(\beta) = \sum_m \Omega(E_m)e^{-\beta E_m}. \quad (4.2)$$

Portanto, basta realizar a soma na Eq. 4.2, utilizando a densidade de estados obtida para o modelo de Thirring, Eq. 2.11, para obter a distribuição canônica de equilíbrio.

As simulações estocásticas foram implementadas seguindo o proposto na referência [10]. Para evitar instabilidades numéricas é necessário definir um limiar $p_{\min} = 10^{-10}$, por exemplo, que delimita a região de energias onde $p(E_m) > 0$. Isto define as energias mínima E_i e máxima E_f , entre as quais o sistema pode visitar a uma dada temperatura. É sorteada então uma energia inicial E_m , entre E_i e E_f , e a cada passo da simulação o sistema tem uma probabilidade $T_{m,m+1}$ de sofrer uma transição para E_{m+1} e uma probabilidade $T_{m,m-1}$ de sofrer uma transição para E_{m-1} . Isto é, a cada passo o sistema só pode mudar para uma destas duas energias mais próximas E_{m+1} ou E_{m-1} , de forma que $T_{m,m+1} + T_{m,m-1} = 1$ e qualquer outra transição é proibida $T_{m,m+j} = 0$, para $j \neq \pm 1$, incluindo permanecer na mesma energia E_m , $T_{m,m} = 0$ (exceto para as energias E_i e E_f como será detalhado mais adiante). Estas probabilidades de transição $T_{m,n}$ definem então uma matriz estocástica,

que é determinada pela distribuição de equilíbrio $p(E_m) \equiv p_m$.

A distribuição de equilíbrio determina que

$$p_m = p_{m-1}T_{m-1,m} + p_{m+1}T_{m+1,m} \quad (4.3)$$

pois, se o sistema está em uma energia E_m ele tem que ter saído ou de E_{m-1} ou de E_{m+1} . Além disso, para garantir que este protocolo de transições estocásticas gere a distribuição de equilíbrio desejada $p(E_m)$, que neste caso é a distribuição canônica, uma condição suficiente é a de balanço detalhado [46]:

$$p_m T_{m,m+1} = p_{m+1} T_{m+1,m}. \quad (4.4)$$

Com as Eq. 4.3 e 4.4 determinamos a matriz estocástica $T_{m,n}$. Primeiramente, definimos as probabilidades de transição para a energia mínima E_i . Como o sistema é proibido de transicionar para $E_{i,i-1}$, supomos uma probabilidade de transição não nula $T_{i,i} = \Omega(E_i)/[\Omega(E_i) + \Omega(E_{i+1})]$, além de $T_{i,i+1} = 1 - T_{i,i}$. Então, a condição de balanço detalhado, Eq 4.4, fornece $T_{i+1,i} = (p_i/p_{i+1})T_{i,i+1}$. Depois disso, os outros elementos da matriz $T_{m,n}$ são calculados de maneira recorrente pelos passos (1): $T_{m+1,m} = (p_m - p_{m-1}T_{m-1,m})/p_{m+1}$, que decorre da Eq. 4.3 e (2): $T_{m,m+1} = (p_{m+1}/p_m)T_{m+1,m}$, que vêm da Eq. 4.4. Estes passos são repetidos de $m = i+1$ até $m = f-1$. Por fim, para a energia máxima E_f , temos que $T_{f,f+1} = 0$ então basta fazer $T_{f,f} = 1 - T_{f,f-1}$. Isto determina completamente a matriz estocástica proposta $T_{m,n}$.

As simulações descritas acima fornecem então uma série “temporal” da energia em função do número de passos da simulação. Parte de uma dessas séries é mostrada na Fig. 4.4(a). Foram realizadas dez simulações, cada uma com 10^9 passos, para cada temperatura considerada. Na Fig. 4.4(b) são mostrados os histogramas normalizados obtidos destas séries (linhas pontilhadas) e a comparação com as distribuições canônicas calculadas pela Eq. 4.1 (linhas contínuas) para três temperaturas, a de transição T^* , uma acima e uma abaixo. A comparação mostra que, de fato, este protocolo estocástico gera a distribuição canônica.

Além disso, na Fig. 4.4(a) está esquematizado um procedimento [47] para o cálculo dos tempos de primeira passagem entre as energias E_- e E_+ , indicadas na Fig. 1.1. Estes tempos são definidos pelo número médio de passos necessário para o sistema sair da energia E_+ e ir para a energia em E_- , que denotamos τ_- , e do sistema sair de E_- e ir para E_+ , que denotamos τ_+ . As duas regiões cinzas indicam o intervalo de passos considerado no cálculo de τ_- e a região branca, entre as cinzas, indica o intervalo de passos para o cálculo de τ_+ . Computados estes tempos, uma média sobre todos eles, fornece os chamados tempos médios de primeira passagem (ou, do inglês *mean first-passage times*).

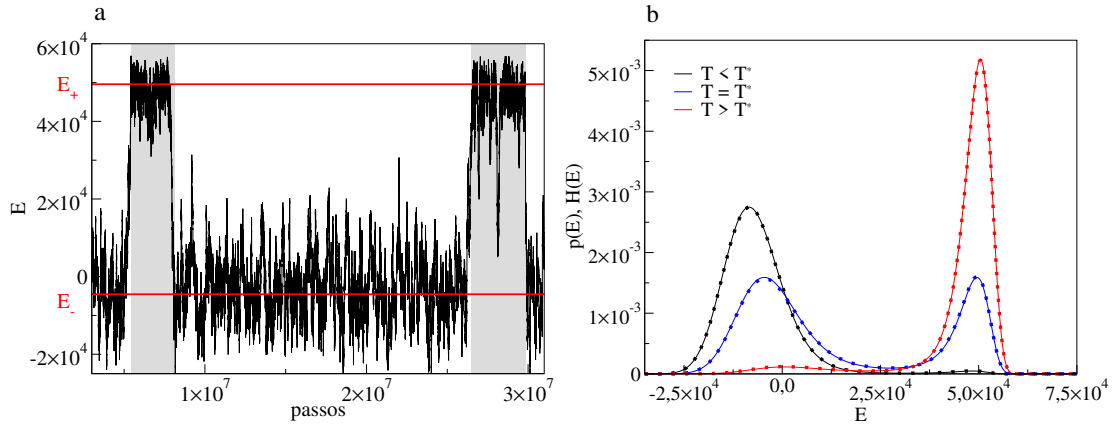


Figura 4.4: (a) Trecho de uma série da energia em função do número de passos de simulação. (b) Linhas pontilhadas são os histogramas obtidos a partir das séries e as linhas contínuas indicam as distribuições canônicas calculadas pela Eq. 4.1 para três temperaturas, sendo $T^* = 4.3439$ (unidades arbitrárias). Resultado para o modelo de Thirring generalizado com $\gamma = 1, 2$ e $\eta = 7, 7$, contendo $N = 10000$ com interação entre moléculas $\nu = 5$ (unidades arbitrárias).

4.3 Constantes de reação e constante de equilíbrio

As constantes de reação, $k_- \equiv 1/\tau_-$ e $k_+ \equiv 1/\tau_+$ são definidas pelo inverso dos respectivos tempos de primeira passagem [10, 48]. Na Fig. 4.5(a) são mostradas estas constantes em função do inverso da temperatura β . Os símbolos representam $\ln k_{\pm}$ obtidas a partir dos tempos médios de primeira passagem calculados diretamente das séries de energia resultantes das simulações estocásticas em cada temperatura. Notamos que, conforme a temperatura $T = 1/k_B\beta$ diminui, k_- aumenta, ou seja, o tempo de primeira passagem para o sistema ir de E_+ para E_- diminui, de modo que um número maior destes eventos acontece por unidade de tempo. O contrário é observado para k_+ . Isto é esperado já que em uma temperatura é menor (maior) o sistema tende a ficar mais tempo próximo à energia E_- (E_+), como atestam os histogramas na Fig. 4.4 (b). Notamos ainda que há um desvio considerável nestes resultados de um comportamento linear, do tipo Arrhenius [10], que costuma ser assumido para esses logaritmos das taxas de reação. Já na Fig. 4.5(b), é mostrada a constante de equilíbrio $k_{eq} \equiv k_-/k_+$ em função de β . Observamos que $\ln k_{eq}$ apresenta um comportamento bem mais próximo do linear do que $\ln k_{\pm}$.

De maneira similar ao que foi feito na referência [10] podemos obter expressões analíticas aproximadas para os tempos médios de primeira passagem $\tau_{\pm}$ em função do inverso da temperatura β e, portanto, para constantes de reação $k_{\pm}$ e de equilíbrio k_{eq} , a partir da distribuição canônica de equilíbrio $p(E)$, Eq. 4.1. Esta pode ser escrita usando $S(E) = k_B \ln \Omega(E)$, isto é, $S(E) = e^{S(E)/k_B}$, como:

$$p(E) = \frac{1}{\mathcal{Z}(\beta)} e^{S(E)/k_B - \beta E}. \quad (4.5)$$

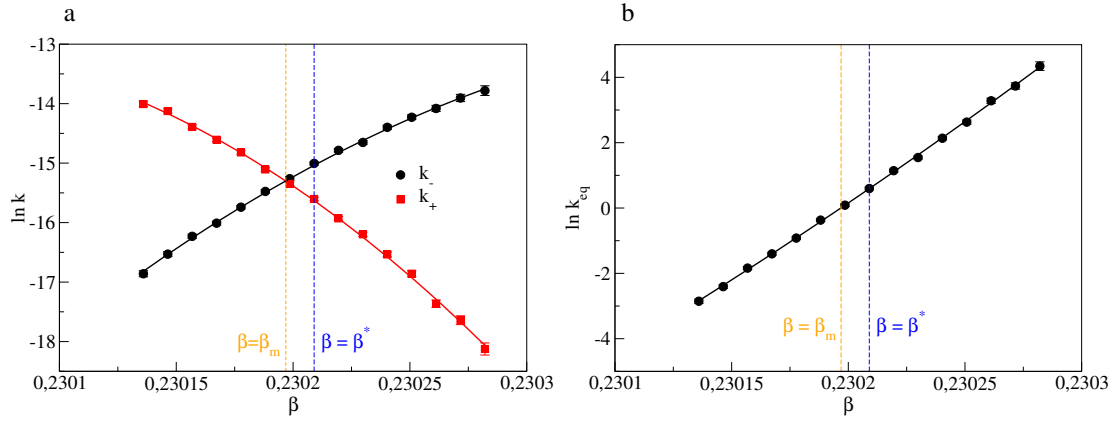


Figura 4.5: (a) Logaritmos das constantes de reação k_- e k_+ em função do inverso da temperatura β . (b) Logaritmos da constante de equilíbrio $k_{eq} = k_-/k_+$ em função do inverso da temperatura β . Os símbolos são os resultados obtidos a partir das simulações estocásticas e as linhas contínuas são os ajustes das Eq. 4.14 e 4.15 (a) e Eq. 4.17 (b). β^* é o inverso da temperatura de transição e β_m , Eq 4.19, é o inverso da temperatura na qual $k_- = k_+$ e $k_{eq} = 1$. Resultado para o modelo de Thirring generalizado com $\gamma = 1, 2$ e $\eta = 7, 7$, contendo $N = 10000$ com interação entre moléculas $\nu = 5$ (unidades arbitrárias de energia).

Além disso, o perfil de energia livre $\beta^* \Delta F(E)$, Eq. 1.3, pode ser escrito como:

$$\beta^* \Delta F(E) = \beta^* (E - E_-) - S(E)/k_B + S(E_-)/k_B, \quad (4.6)$$

então, é possível isolar a entropia microcanônica na Eq. 4.6 e substituí-la na Eq. 4.5, o que fornece:

$$p(E) = \frac{1}{\mathcal{Z}(\beta)} \exp [S(E_-)/k_B - \beta^* E_-] \exp [E(\beta^* - \beta) - \beta^* \Delta F(E)]. \quad (4.7)$$

O perfil de energia livre, como pode ser observado na Fig. 4.2(d), possui um máximo local em uma energia $E = E^*$ e dois mínimos nas energias E_- e E_+ . Então, podemos aproximar $\beta^* \Delta F(E)$ próximo de $E = E^*$ por

$$\beta^* \Delta F(E) \approx \beta^* \Delta F^\dagger - \frac{\gamma^*}{2} (E - E^*)^2, \quad (4.8)$$

onde $\beta^* \Delta F^\dagger$ é o valor do máximo, ou seja, a barreira de energia livre, e $\gamma^* > 0$ é o módulo da segunda derivada de $\beta^* \Delta F(E)$ avaliado em $E = E^*$, que é uma medida da curvatura deste máximo. Similarmente, próximo a $E = E_\pm$, podemos estimar $\beta^* \Delta F(E)$ por

$$\beta^* \Delta F(E) \approx \frac{\gamma_\pm}{2} (E - E_\pm)^2, \quad (4.9)$$

neste caso, $\beta^* \Delta F(E_\pm) = 0$ por construção e $\gamma_\pm > 0$ é a curvatura em $E = E_\pm$. É possível, então, escrever expressões aproximadas para $p(E)$ próximas às energias $E_\pm$ e E^* . Substituindo a Eq. 4.8 na Eq. 4.7 e fazendo alguma álgebra, obtemos a distribuição

canônica para energia próximas de E^* , denotada $p^*(E)$:

$$p^*(E) \approx \frac{\Gamma^*(\beta)}{\mathcal{Z}(\beta)} \exp \left\{ \frac{\gamma^*}{2} \left[(E - E^*) - \frac{(\beta - \beta^*)}{\gamma^*} \right]^2 \right\} \quad (4.10)$$

com

$$\Gamma^*(\beta) = \exp \left[\frac{S(E_-)}{k_B} - \beta^* E_- - \beta^* \Delta F^\dagger - \frac{((\beta - \beta^*) + \gamma^* E^*)^2}{2\gamma^*} + \frac{\gamma^* (E^*)^2}{2} \right] \quad (4.11)$$

De maneira análoga, substituindo a Eq. 4.9 na Eq. 4.7, obtemos as distribuições canônicas para energia próximas a $E_\pm$, denotadas $p_\pm(E)$:

$$p_\pm(E) \approx \frac{\Gamma_\pm(\beta)}{\mathcal{Z}(\beta)} \exp \left\{ -\frac{\gamma_\pm}{2} \left[(E - E_\pm) + \frac{(\beta - \beta^*)}{\gamma_\pm} \right]^2 \right\} \quad (4.12)$$

com

$$\Gamma_\pm(\beta) = \exp \left[\frac{S(E_-)}{k_B} - \beta^* E_- + \frac{((\beta - \beta^*) - \gamma_\pm E_\pm)^2}{2\gamma_\pm} - \frac{\gamma_\pm (E_\pm)^2}{2} \right]. \quad (4.13)$$

Estas expressões para $p_\pm(E)$ e $p^*(E)$ já foram obtidas na referência [10] e com elas também foram deduzidas expressões aproximadas para as constantes de reação $k_\pm$. Para o caso aqui considerado do modelo de Thirring generalizado, utilizamos uma aproximação ligeiramente diferente para estas constantes de reação, válida para β próximo de β^* , que leva às expressões:

$$k_- = \frac{1}{\tau_-} \approx A_+ \exp \left[-\Delta E_+^\dagger (\beta - \beta^*) - \frac{\bar{\gamma}_+}{2} (\beta - \beta^*)^2 \right], \quad (4.14)$$

e

$$k_+ = \frac{1}{\tau_+} \approx A_- \exp \left[-\Delta E_-^\dagger (\beta - \beta^*) - \frac{\bar{\gamma}_-}{2} (\beta - \beta^*)^2 \right] \quad (4.15)$$

com

$$A_\pm = \frac{\epsilon^2 \sqrt{\gamma^* \gamma_\pm}}{4\pi \tau_\epsilon} e^{-\beta^* \Delta F^\dagger}, \quad (4.16)$$

onde ϵ é a variação de energia envolvida nas transições microscópicas consideradas nas simulações estocásticas e τ_ϵ determina a escala de tempo envolvida nestas transições [10]. Aqui fixamos $\tau_\epsilon = 1$, pois só trabalharemos com simulações e o tempo é medido, de um em um, pelos passos da simulação. Além disso, $\Delta E_\pm^\dagger = E^* - E_\pm$ e $\bar{\gamma}_\pm = (\gamma_\pm)^{-1} + (\gamma^*)^{-1}$. Estas expressões diferem daquelas obtidas na referência [10] apenas pelos pré fatores $A_\pm$ e os detalhes da dedução são dados no Apêndice C.

A constante de equilíbrio $k_{eq} = k_-/k_+$ é então dada por:

$$k_{eq} \approx A \exp \left[\Delta E^\dagger (\beta - \beta^*) + \frac{\Delta \bar{\gamma}}{2} (\beta - \beta^*)^2 \right] \quad (4.17)$$

com

$$A = \sqrt{\frac{\gamma_+}{\gamma_-}}, \quad (4.18)$$

$\Delta E^\ddagger = \Delta E_-^\ddagger - \Delta E_+^\ddagger = E_+ - E_-$ e $\Delta \bar{\gamma} = \bar{\gamma}_- - \bar{\gamma}_+ = (\gamma_-)^{-1} - (\gamma_+)^{-1}$. Utilizamos aqui um símbolo ligeiramente diferente para o calor latente $\Delta E^\ddagger$ para facilitar futuras comparações dos resultados obtidos com estas expressões para as constantes de reação com aqueles obtidos diretamente da análise microcanônica ($\Delta E^\ddagger$).

Na Fig. 4.5(b) a curva contínua é o ajuste da Eq. 4.17 considerando $\beta^* = 0.230209$, que é o valor obtido pela análise microcanônica. Desta maneira, restam três parâmetros livres que foram determinados pelo ajuste: $\Delta E^\ddagger = 48932,9$, $\gamma_- = 1,28547 \times 10^{-8}$ e $\gamma_+ = 4,20209 \times 10^{-8}$. Já na Fig. 4.5(a) as curvas contínuas são os ajustes das Eq. 4.14 e 4.15, considerando os valores de β^* e $\beta^* \Delta F^\ddagger$ obtidos da análise microcanônica e os valores de $\gamma_\pm$ obtidos do ajuste da taxa de equilíbrio. Portanto, restam apenas dois parâmetros livres em cada ajuste, $\Delta E_\pm^\ddagger$ e γ^* . No caso de k_- obtemos $\Delta E_+^\ddagger = -20984,6$ e $\gamma^* \approx 1,45 \times 10^{-8}$ e, no caso de k_+ , $\Delta E_-^\ddagger = 27948,3$ e o mesmo valor para γ^* . Portanto, $\Delta E_\pm^\ddagger$ são consistentes com $\Delta E^\ddagger$. Além disso, a curvatura próxima do máximo em $E = E^*$ pode ser determinada diretamente a partir do gráfico do perfil de energia livre ajustando-se uma função quadrática como na Eq. 4.8, o que fornece $\gamma^* \approx 1,52 \times 10^{-8}$ consistente com o valor obtido pelo ajuste das constantes de reação. Similarmente, a curvatura próxima aos mínimos do perfil de energia livre obtidas ajustando-se a Eq. 4.9 fornece $\gamma_- \approx 1,68 \times 10^{-8}$ e $\gamma_+ \approx 7,24 \times 10^{-8}$, que diferem um pouco mais dos resultados obtidos pelas constantes de reação, mas que ainda têm uma concordância razoável considerando-se as diversas aproximações utilizadas para obter as expressões 4.15 e 4.14.

A temperatura de transição $T^* = 1/k_B \beta^*$ obtida pela análise canônica equivale à temperatura onde a distribuição canônica $p(E)$ tem dois máximos, correspondentes as duas fases em coexistência, com alturas iguais. Entretanto, quando $\beta = \beta^*$ temos que $k_- \neq k_+$ segundo as Eq. 4.14 e 4.15, a não ser que $\gamma_- = \gamma_+$, que não é o caso considerado aqui. Alternativamente, podemos considerar o critério de áreas iguais [10] onde $k_- = k_+$, i.e., $k_{eq} = 1$, que ocorre em uma temperatura $T_m = 1/k_B \beta_m$ um pouco diferente de T^* , i.e.,

$$\beta_m = \beta^* + \delta, \quad (4.19)$$

onde o desvio δ é obtido a partir da Eq. 4.17, por

$$\delta \approx \frac{1}{2\Delta E^\ddagger} \ln \left(\frac{\gamma_-}{\gamma_+} \right), \quad (4.20)$$

onde desprezamos o termo $(\beta_m - \beta^*)^2$. Nas Fig. 4.5(a) e (b) indicamos o valor de β_m mostrando a validade desta aproximação.

Ressaltamos que o valor do calor latente obtido com os ajustes das constantes de reação, $\Delta E^\ddagger = 48932,9$, não é exatamente o mesmo se comparado com o calor latente

obtido diretamente da análise microcanônica, $\Delta E^\ddagger = 54100$. É interessante notar que a relação $\Delta E^\ddagger \approx 0.9\Delta E^\ddagger$ também foi sistematicamente obtida na referência [10]. Apesar de que as aproximações utilizadas aqui para a obtenção das Eq. 4.14 à 4.17 diferirem um pouco do que foi feito referência [10], apenas os pré fatores $A_\pm$ e A diferem do que foi obtido naquela referência. Portanto, este desvio sistemático entre os valores do calor latente deve estar relacionada com as aproximações que levam às Eq. 4.14 à 4.17. Ressaltamos, por fim, que as aproximações utilizadas aqui são mais adequadas quando as barreiras de energia livre $\beta^*\Delta F^\ddagger$ são suficientemente grandes, como discutido no Apêndice C. Por outro lado, se estas barreiras não forem tão grandes, a abordagem da referência [10] pode ser mais adequada.

Concluimos que este tipo de abordagem proposta na referência [10] para relacionar a cinética da agregação com a análise microcanônica é bastante adequada apesar da quantidade considerável de aproximações utilizadas. Isto é interessante, pois torna possível inferir propriedades termoestatísticas a partir de resultados cinéticos (e vice-versa). Por exemplo, com o ajuste da constante de equilíbrio obtivemos $\Delta\bar{\gamma} > 0$, o que indica que o perfil de energia livre é mais “estrito” próximo ao seu mínimo correspondente à fase diluída se comparado com o mínimo correspondente à fase agregada, devido às diferentes curvaturas $\gamma_\pm$. Isto pode ser verificado no gráfico do perfil de energia livre, Fig. 4.2 (d).

Por fim, é comum escrever a taxa de equilíbrio k_{eq} por meio de uma expressão do tipo Arrhenius em termos de uma energia livre efetiva $\Delta G(T)$ [10], i.e.,

$$k_{eq} = e^{-\Delta G(T)/k_B T}. \quad (4.21)$$

No nosso caso, utilizando a Eq. 4.17, esta energia livre efetiva pode ser escrita como:

$$\Delta G(T) \approx -\Delta E^\ddagger \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) - \frac{\Delta\bar{\gamma}}{2k_B T} \left(1 - \frac{T}{T_m}\right)^2. \quad (4.22)$$

Na Fig. 4.6 mostramos um gráfico da função acima com os valores dos parâmetros $\Delta E^\ddagger$, $\Delta\bar{\gamma}$ obtidos dos ajustes da constante de equilíbrio e β_m calculado com o desvio δ dado pela Eq. 4.20. Além disso, recuperamos as unidades físicas utilizadas na Seção 4.1.

Quando $\Delta G(T) < 0$ em temperaturas mais baixas $T < T_m$, $k_{eq} > 1$, ou seja, $k_- > k_+$ e o sistema tende a ficar mais tempo na fase agregada. Por outro lado, quando $\Delta G(T) > 0$ em temperaturas mais altas $T > T_m$, $k_{eq} < 1$ e $k_+ > k_-$ e o sistema fica mais tempo na fase diluída.

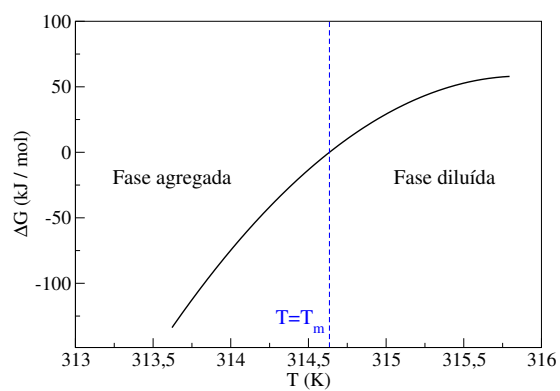


Figura 4.6: Energia livre efetiva $\Delta G(T)$ dada pela Eq. 4.22 em função da temperatura para o modelo de Thirring generalizado com $\gamma = 1,2$ contendo $N = 10000$ moléculas com interação entre moléculas $\nu = 3,01$ kJ/mol e $C = 179$ μ M (i.e., $\rho = 4,5 \times 10^{-4}$ e $\eta = 7,7$).

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Neste trabalho propusemos o estudo do fenômeno de agregação molecular utilizando um modelo teórico baseado no modelo de Thirring [12], que originalmente foi proposto para descrever agregação em sistemas gravitacionais. Por ser um modelo bastante simplificado é possível obter analiticamente sua densidade de estados $\Omega(E)$. Utilizamos então, no Capítulo 2, a análise microcanônica para caracterizar a termoestatística de equilíbrio, tanto do modelo de Thirring usual, quanto da sua generalização, a qual foi introduzida aqui para descrever sistemas moleculares. A partir deste tipo de análise confirmamos que um sistema descrito por este modelo pode apresentar transições de fase de primeira ordem, que correspondem à agregação das moléculas, para valores suficientemente altos do parâmetro η , i.e., baixas concentrações C . Com a caracterização microcanônica foi então possível obter as temperaturas de transição T^* , calores latentes $\Delta E^\dagger$ e barreiras de energia livre $\beta^* \Delta F^\dagger$ em função da concentração C , caracterizando então a transição de fase de agregação. Estudamos também como a variação dos outros parâmetros do sistema, a saber, o número total de moléculas N e a magnitude de interação entre moléculas agregadas ν , influenciam a termoestatística do sistema. A partir disto, constatamos que as grandezas termodinâmicas, como temperatura, entropia e energia obedecem relações de escala simples com os parâmetros N e ν .

Já no Capítulo 3, utilizamos uma abordagem análoga, porém baseada no ensemble microcanônico conformacional, onde a grandeza fundamental é a densidade de estados conformacional $\Omega_p(E_p)$. Apesar deste tipo de abordagem desprezar a contribuição da energia cinética, mostramos que, para o modelo de Thirring, esta análise fornece os mesmos diagramas de fase, calores latentes e barreiras de energia livre do que a descrição completa no ensemble microcanônico mencionada anteriormente. Este tipo de análise é importante, porque é comum a utilização do ensemble microcanônico conformacional em trabalhos que utilizam simulações de Monte Carlo [8, 9, 21].

Por fim, no Capítulo 4, mostramos que o modelo de Thirring generalizado com $\gamma = 1, 2$ descreve sistemas em escalas de energia, temperatura e concentração condizentes com sistemas moleculares. Definimos então um valor específico de concentração para

estudar a cinética da agregação por meio de simulações estocásticas em temperaturas fixas e próximas à temperatura de transição T^* . Estas simulações forneceram as constantes de reação $k_{\pm}$ como funções da temperatura. Testamos então a teoria proposta na referência [10] que relaciona as constantes de reação cinéticas com grandezas obtidas da análise microcanônica, como o calor latente $\Delta E^{\dagger}$ e barreiras de energia livre $\beta\Delta F^{\dagger}$. Para obter uma relação mais condizente entre as grandezas cinéticas e termoestatísticas, foi necessário adaptar a teoria da referência [10], utilizando aproximações mais adequadas para barreiras de energia livre mais altas. Desta maneira, foi possível obter relações consistentes entre as grandezas cinéticas e termoestatísticas.

Temos como perspectiva o estudo de modelos onde o número de ligações efetivas entre as moléculas agregadas $g(n)$ seja fisicamente mais plausível, já que o modelo de Thirring assume a lei de potência $g(n) = n^{\gamma} - 1$. Isto é importante, por exemplo, pelo fato de que a relação de escala obtida para a temperatura de transição com o número total de moléculas, $T^* \propto N^{\gamma-1}$, não é bem definida no limite termodinâmico, pois não converge para N muito grande já que $\gamma > 1$. A causa deste comportamento provavelmente se deve a limitação de $g(n)$ quando n é muito grande. Apesar disso, acreditamos que o modelo de Thirring possa ser uma aproximação plausível para sistemas finitos onde o número de moléculas não é tão grande, o que foi, de fato, o objetivo de estudo do trabalho. Também seria interessante considerar sistemas com k diferentes tipos de moléculas $N_1, N_2, \dots, N_k$, onde não apenas as ligações efetivas entre as moléculas, mas toda a construção da densidade de estados $S(N_1, \dots, N_k, V, E)$ deve ser generalizada. Outra perspectiva é estender as simulações estocásticas aqui realizadas para sistemas fora do equilíbrio onde, por exemplo, a temperatura varia no tempo, resfriando ou aquecendo o sistema de moléculas até que a transição de fase ocorra [10].

Acreditamos que o estudo de modelos simplificados, como o modelo de Thirring, é importante porque estes podem capturar aspectos gerais do fenômeno de agregação, como a coexistência de fases e o surgimento de barreiras de energia livre. O modelo de Thirring tem como vantagem o fato de que ele pode ser resolvido analiticamente, o que não é muito comum para sistemas onde ocorrem transições de fase de primeira ordem e, apesar das limitações já discutidas, foi possível descrever sistemas finitos condizentes com sistemas moleculares reais.

Finalmente, a análise microcanônica utilizada aqui pode ser aplicada ao estudo de outros sistemas moleculares, como sistemas poliméricos que apresentam transições de enovelamento e de adsorção em superfícies, já que trata-se de um método independente da geometria do sistema. Nestes casos, a relação entre cinética e termoestatística pode fornecer um método prático interessante para estimar entropias microcanônicas $S(N, V, E)$ e perfis de energia livre $\beta^*\Delta F(E)$ a partir de medidas cinéticas das constantes de reação $k_{\pm}$ e de equilíbrio k_{eq} realizadas experimentalmente.

Apêndice A

Entropias de Boltzmann e Gibbs

A.1 Definições da entropia microcanônica

Faremos aqui a comparação entre as duas definições para entropia microcanônica mais comuns na literatura [35], a entropia de Boltzmann $S_B(E)$ e de Gibbs $S_G(E)$, onde omitimos as dependências com o volume V e número de moléculas N para simplificar a notação. A entropia de Boltzmann é definida como $S_B(E) = k_B \ln \omega(E)$, onde $\omega(E)$ é o número de estados com energia na vizinhança de E , i.e, entre E e $E + \delta E$. Considerando um sistema clássico, $\omega(E)$ é obtido integrando-se o espaço de fase restrito às proximidades de E , ou seja:

$$\omega(E) = \frac{1}{N!h^{3N}} \delta E \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} \delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})), \quad (\text{A.1})$$

onde usamos a notação simplificada $\mathbf{q} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, $\mathbf{p} = (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ e a integral é feita sobre todo o espaço de fase, ou seja, variando-se cada uma das componentes das posições e momentos de cada molécula. $\delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p}))$ é a delta de Dirac e $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ é Hamiltoniana clássica do sistema de N partículas.

Por outro lado, a entropia de Gibbs é definida por $S_G(E) = k_B \ln \Omega(E)$, onde $\Omega(E)$ é o número de estados com energia menor ou igual a E . Esta por sua vez é obtida integrando-se todo o espaço de fase com energia menor do que E , ou seja:

$$\Omega(E) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} \Theta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})), \quad (\text{A.2})$$

aqui $\Theta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p}))$ é a função degrau (de Heavside).

Conforme discutido na Seção 2.2, as coordenadas de momento da Eq. A.2 podem ser integradas analiticamente quando a energia potencial não depende destas coordenadas, fornecendo a Eq. 2.4, que reescrevemos aqui:

$$\Omega(E) = \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3N/2} \frac{1}{N!\Gamma(3N/2 + 1)} \int d\mathbf{q} (E - E_p(\mathbf{q}))^{3N/2} \Theta(E - E_p(\mathbf{q})), \quad (\text{A.3})$$

Nestas mesmas condições, o mesmo procedimento pode ser feito para $\omega(E)$, o que fornece:

$$\omega(E) = \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3N/2} \frac{\delta E}{N!\Gamma(3N/2)} \int d\mathbf{q} (E - E_p(\mathbf{q}))^{3N/2-1} \Theta(E - E_p(\mathbf{q})). \quad (\text{A.4})$$

Estas duas últimas equações valem para qualquer sistema clássico onde a energia potencial não dependa das coordenadas de momento das N moléculas. No caso do modelo de Thirring, obtivemos para $\Omega(E)$ a Eq. 2.6 na Seção 2.3, que reescrevemos aqui

$$\Omega(E) \propto \sum_{n_{min}}^N \Omega_p(n) (E - E_p(n))^{3N/2}. \quad (\text{A.5})$$

De maneira completamente análoga obtemos para $\omega(E)$, no caso do modelo de Thirring:

$$\omega(E) \propto \sum_{n_{min}}^N \Omega_p(n) (E - E_p(n))^{3N/2-1}, \quad (\text{A.6})$$

onde $\Omega_p(n)$ é a densidade de estados conformacional do modelo de Thirring dada pela Eq. 2.10. As equações para $\Omega(E)$ e $\omega(E)$ já indicam que elas convergem no limite de N muito grande, o que de fato é mostrado na referência [36]. Na Fig. A.1, é mostrado que, para $N = 10000$, estas duas definições de entropia concordam muito bem, tanto para o modelo generalizado (a) quanto para o modelo usual (b).

Na Fig. A.1 também é mostrada a aproximação discutida na Seção 2.3 de substituir a soma em todos os valores de n na Eq. A.5 pelo seu valor máximo (indicado por $S_G = k_B \ln \Omega(\bar{n})$), o que é equivalente a definir a entropia microcanônica como $S_G(E) = S_G(E, \bar{n})$, sendo $\bar{n}(E)$ o valor de n que maximiza $S_G(n, E)$ dado pela Eq. 2.13 daquela seção. Notamos que esta aproximação é muito acurada para os valores de N considerados no trabalho.

Na Fig. A.2 mostramos as temperaturas microcanônicas obtidas pela derivada numérica das entropias acima, e observamos que as duas definições de entropia e a aproximação do valor máximo são praticamente equivalentes, inclusive na região de convexidade da entropia que é a de maior interesse, neste caso do modelo de Thirring para o valor de N considerado.

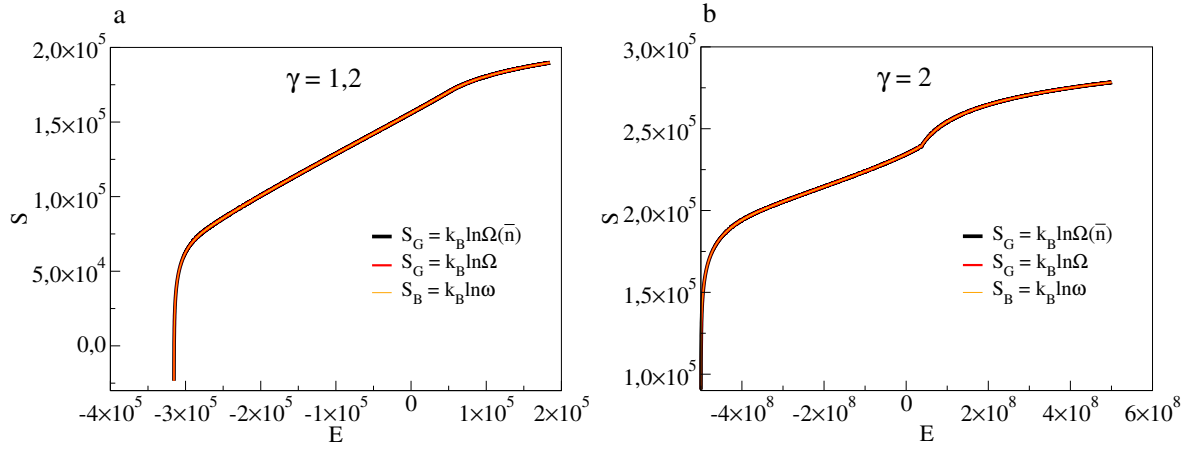


Figura A.1: Entropia microcanônica $S(E)$ em função da energia E , para o modelo de Thirring generalizado ($\gamma = 1, 2$) com $\eta = 9$. (a) e para o modelo de Thirring usual ($\gamma = 2$) com $\eta = 6$ (b). Em ambos os gráficos $N = 10000$ e $\nu = 5$.

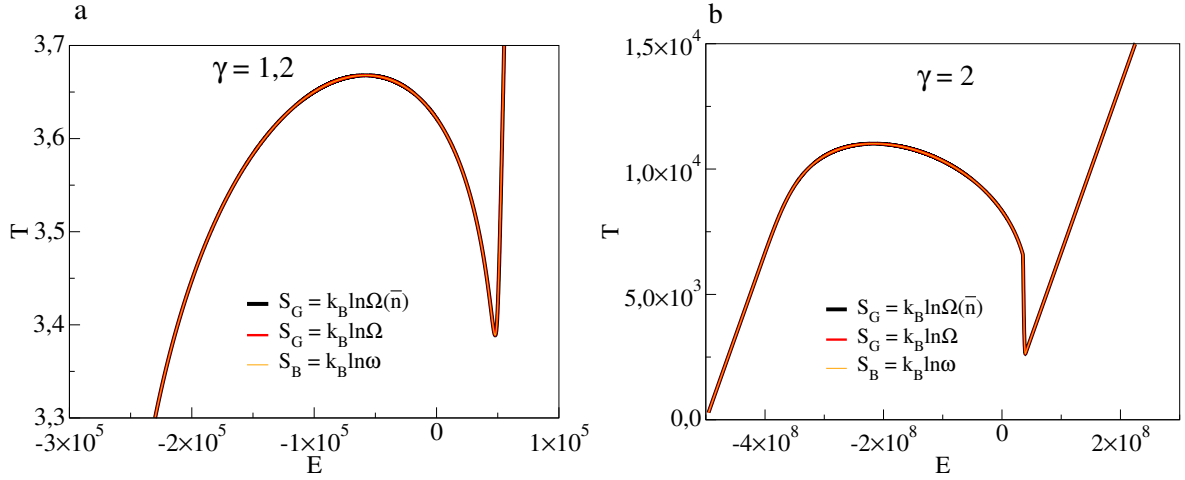


Figura A.2: Temperatura microcanônica $S(E)$ em função da energia E , para o modelo de Thirring generalizado ($\gamma = 1, 2$) com $\eta = 9$ (a) e para o modelo de Thirring usual ($\gamma = 2$) com $\eta = 6$ (b). Em ambos os gráficos $N = 10000$ e $\nu = 5$.

A.2 Dependência da entropia com n

A seguir, analisaremos melhor a dependência de $S(E, n)$ (abandonamos daqui em diante os subscritos, “B” e “G”, já que as definições são praticamente equivalentes) com o número de moléculas agregadas n em valores fixos da energia, que denotamos $S_E(n)$. Trataremos o caso do modelo de Thirring usual ($\gamma = 2$) na Fig. A.3. No gráfico (a) desta figura, é mostrada esta dependência para o caso de $\eta = 2, 5$ em cinco valores de energia igualmente espaçados entre $E = -2 \times 10^7$ e $E = 2, 2 \times 10^8$. Já na Fig. A.3 (b), analisamos o caso $\eta = 6$ em cinco valores de energia igualmente espaçados entre $E = -2 \times 10^7$ e $E = 6 \times 10^7$. Para estes dois valores de $\eta > 2$, a entropia microcanônica $S(E)$ apresenta regiões de convexidade, o que implica em perfis de energia livre com dois mínimos (vide Fig. 2.2), ou seja, há uma transição de fase de primeira ordem no ensemble canônico,

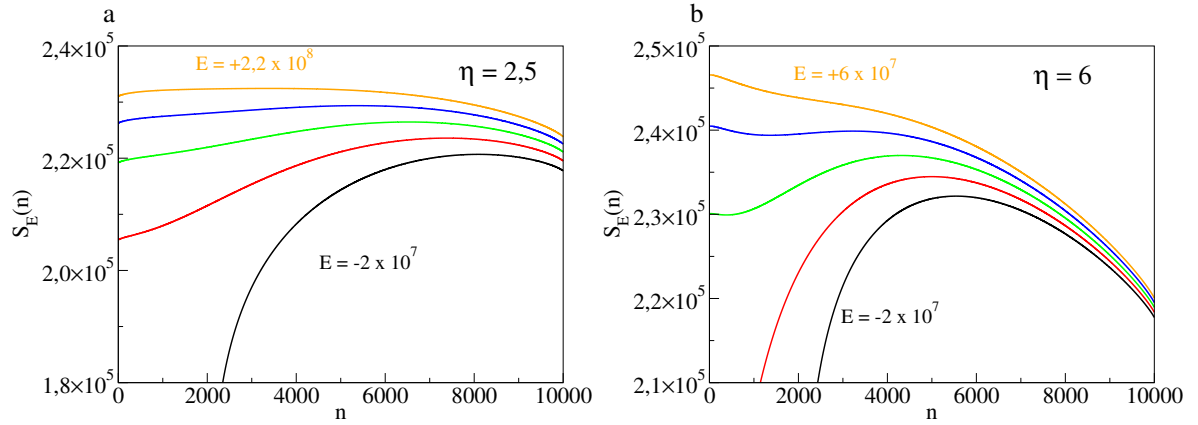


Figura A.3: Dependência de $S(E, n)$ com o número de moléculas agregadas n para alguns valores fixos da energia total E para o modelo de Thirring usual ($\gamma = 2$) com $\eta = 2,5$ (a) e $\eta = 6$ (b). Em ambos os gráficos $N = 10000$ e $\nu = 5$.

como já discutido na Seção 2.4. Por outro lado, a Fig. A.3 apresenta a situação do ponto de vista microcanônico. No caso de $\eta = 2,5$ mostrado no gráfico (a), $S_E(n)$ possui apenas um máximo para qualquer valor da energia, ao qual corresponde um valor de n , que é o valor mais provável denotado por $\bar{n}$. Conforme passamos de valores mais baixos da energia para os mais altos, este máximo se desloca continuamente para valores mais baixos de $\bar{n}$, e isto implica que a curva $\bar{n}(E)$ para $\eta = 2,5$ apresentada na Fig. 2.2 (c) não apresenta descontinuidade, ou seja, a transição de fase é contínua no ensemble microcanônico.

Já na Fig. A.3 (b) são mostrados os resultados para $\eta = 6$. Neste caso o valor de $\bar{n}$ correspondente ao máximo também começa diminuindo continuamente conforme a energia aumenta a partir dos valores negativos, porém surge um segundo máximo correspondente a um menor valor de $\bar{n}$ (em uma energia próxima aquela correspondente a curva azul na Fig. A.3(b)). Na energia em que este segundo máximo ultrapassa o primeiro, ocorre um salto no valor mais provável de n , de modo que a curva $\bar{n}(E)$ é descontínua para $\eta = 6$, como pode ser verificado na Fig. 2.2 (c) e a transição é de primeira ordem no ensemble microcanônico.

Esta não equivalência dos ensembles canônico e microcanônico já foi observada na referência [13] para o modelo de Thirring usual, incluindo cálculos analíticos que estimam o valor de η mínimo para se observar a transição de primeira ordem no ensemble canônico ($\eta \geq 2$) e o correspondente valor no ensemble microcanônico ($\eta \geq 2,969$). Estes valores de η mínimos definem então o ponto crítico em cada um dos ensembles. Na Fig. 2.2 fica claro o comportamento descontínuo de $\bar{n}$ apenas para $\eta \geq 3$ ao passo que a entropia microcanônica já apresenta regiões de convexidade para $\eta > 2$. Desta maneira, confirmamos aqui os resultados da referência [13]. Este tipo de situação é justificada pela não aditividade da energia característica do modelo de Thirring [13].

Um comportamento similar é observado para o modelo de Thirring generalizado com $\gamma = 1, 2$, como pode ser observado na Fig. 2.4. Em $\eta = 9$ já há uma região convexa da

entropia microcanônica, mas a curva $\bar{n}(E)$ ainda é contínua. Uma análise semelhante das curvas de $S_E(n)$ aponta a presença de dois máximos desta entropia apenas para valores maiores de η .

A.3 Valores médios no ensemble microcanônico

O valor $\bar{n}$ que maximiza $S(E, n)$ é o valor mais provável de se obter n em uma dada energia. Quando o sistema é finito, que é o caso aqui, devemos tomar um cuidado de distinguir este valor do valor médio nesta energia. Quando o sistema é muito grande estes valores convergem. Até aqui utilizamos $\bar{n}$ para descrever o sistema e agora mostraremos que, de fato, a diferença entre ele e o valor médio é muito pequena para os valores de N considerados. Caso contrário seria mais pertinente utilizar o valor médio já que este captura informação sobre todos os possíveis estados do sistema e não apenas o mais provável. O que ocorre é que já estamos em valores de N suficientemente grandes, apesar de finitos, para que $\bar{n}$ seja consideravelmente mais provável do que os restantes, no caso do modelo considerado. Esta é a mesma razão pela qual a aproximação da entropia microcanônica por $S(E, \bar{n})$ é adequada, como mostrado na Seção A.1.

No ensemble microcanônico clássico os valores médios, em uma dada energia E , de uma grandeza qualquer $A(\mathbf{q}, \mathbf{p})$, são obtidos pela soma, no espaço de fase, de todos os valores possíveis e igualmente prováveis desta grandeza, tal que a energia total se encontra na vizinhança de E , dividida pelo número total de estados nesta energia $\omega(E)$, ou seja [36]:

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{q}d\mathbf{p} A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p}))}{\int d\mathbf{q}d\mathbf{p} \delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p}))}, \quad (\text{A.7})$$

onde a constante $\delta E/N!h^{3N}$ é cancelada. Como já mencionado, as coordenadas de momento podem ser integradas quando a energia potencial não depende destas coordenadas e no caso do numerador, quando a grandeza em questão só depende das posições, ou seja, $A = A(\mathbf{q})$, o que fornece:

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{q} A(\mathbf{q}) (E - E_p(\mathbf{q}))^{3N/2-1} \Theta(E - E_p(\mathbf{q}))}{\int d\mathbf{q} (E - E_p(\mathbf{q}))^{3N/2-1} \Theta(E - E_p(\mathbf{q}))}. \quad (\text{A.8})$$

No caso do modelo de Thirring, seguindo os mesmos passos que levam a Eq. A.6, obtemos:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{n=n_{\min}}^N \Omega_p(n) A(n) (E - E_p(n))^{3N/2-1}}{\sum_{n=n_{\min}}^N \Omega_p(n) (E - E_p(n))^{3N/2-1}}, \quad (\text{A.9})$$

onde nos restringimos a grandezas que possam ser escritas em função do número de moléculas agregadas n , que é, de fato, a grandeza importante para o modelo de Thirring. Como mencionado anteriormente, estamos interessados no valor médio de n , que é pron-

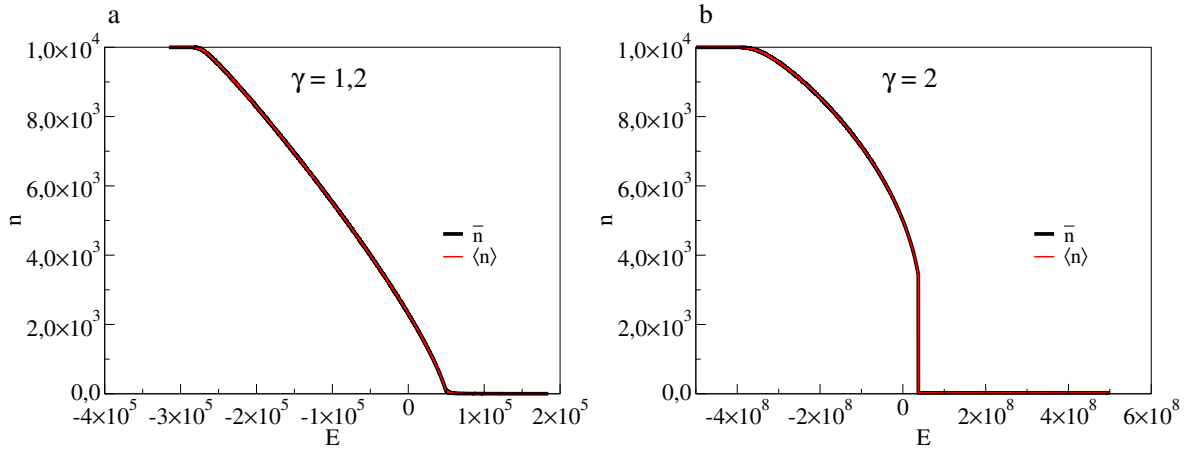


Figura A.4: Número de moléculas agregadas, mais provável $\bar{n}(E)$ e médio $\langle n \rangle(E)$, para o modelo de Thirring generalizado ($\gamma = 2$) com $\eta = 9$ (a) e para o modelo de Thirring usual ($\gamma = 2,0$) com $\eta = 6$ (b). Em ambos os gráficos $N = 10000$ e $\nu = 5$.

tamente calculado utilizando a equação acima para $A = n$. A soma na Eq. A.9 pode ser feita numericamente, utilizando uma técnica de soma de números grandes [30], e o resultado é mostrado na Fig. A.4 em comparação com o valor mais provável, e como já adiantado $\bar{n}(E)$ e $\langle n \rangle(E)$ são praticamente equivalentes para o número de moléculas considerado $N = 10000$.

Finalizamos este apêndice mostrando um método alternativo para se obter a temperatura microcanônica $T(E)$ a partir da entropia $S(E)$. Até aqui estas curvas de temperatura foram obtidas derivando-se numericamente a entropia com relação à energia. Este método tem a vantagem de simples implementação, mas pode levar a imprecisões já que estas derivadas numéricas podem não ser tão precisas se o número de pontos da função utilizados para a derivação não for adequado, e não há maneira sistemática de se determinar quantos pontos utilizar, o que torna esta abordagem um pouco arbitrária.

Alternativamente, é possível derivar uma equação analítica [36] para a temperatura microcanônica partindo-se da definição da entropia de Gibbs $S_G = k_B \ln \Omega(E)$:

$$\frac{1}{T(E)} = \frac{\partial S_G(E)}{\partial E} = k_B \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} = \frac{k_B}{\Omega(E)} \frac{\partial \Omega(E)}{\partial E}. \quad (\text{A.10})$$

O passo fundamental desta derivação é escrever a densidade de estados $\Omega(E)$ da Eq. A.10 em termos de valores esperados microcanônicos, neste caso da energia cinética:

$$\Omega(E) \propto \int d\mathbf{q} (E - E_p(\mathbf{q}))^{3N/2} \Theta(E - E_p(\mathbf{q})) = \int d\mathbf{q} E_k(\mathbf{q}) (E - E_p(\mathbf{q}))^{3N/2-1} \Theta(E - E_p(\mathbf{q})), \quad (\text{A.11})$$

onde omitimos a constante multiplicativa e usamos o fato de que a energia cinética pode ser escrita apenas em termos das coordenadas de posição já que a energia total é fixa, ou seja, podemos escrever $E_k(\mathbf{q}) = E - E_p(\mathbf{q})$. A última integral na Eq. A.11 está

relacionada com o valor médio da energia cinética $\langle E_K \rangle$, de acordo com a Eq. A.8:

$$\Omega(E) \propto \omega(E) \langle E_k \rangle \quad (\text{A.12})$$

Já para a derivada de $\Omega(E)$, utilizando a Eq. A.3, temos:

$$\frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \propto \int d\mathbf{q} \left\{ \left[\frac{3N}{2} (E - E_p(\mathbf{q}))^{3N/2-1} \Theta(E - E_p(\mathbf{q})) \right] + \left[(E - E_p(\mathbf{q}))^{3N/2} \delta(E - E_p(\mathbf{q})) \right] \right\}, \quad (\text{A.13})$$

onde invertemos a ordem da integração no espaço de fase e da derivação na energia, aplicamos a regra do produto e consideramos que a derivada da função degrau fornece uma delta de Dirac. O integrando da segunda integral tende a zero devido à delta quando $E_p \neq E$ e devido ao termo $(E - E_p)^{3N/2}$ quando $E_p \approx E$, de modo que a integral toda se anula. Além disso, notamos que o primeiro termo é proporcional a $\omega(E)$:

$$\frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \propto \frac{3N}{2} \omega(E). \quad (\text{A.14})$$

Retornando então para a Eq. A.10, utilizando as Eq. A.12 e A.14, e notando que as constantes multiplicativas cancelam:

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{3N}{2 \langle E_k \rangle} \quad \text{ou} \quad k_B T = \frac{2}{3N} \langle E_k \rangle, \quad (\text{A.15})$$

que é o teorema da equipartição da energia para $f = 3N$ graus de liberdade. Para esta demonstração utilizamos a definição de entropia de Gibbs, no caso da definição de Boltzmann um cálculo análogo leva à [36, 38]:

$$k_B T = \frac{2}{3N - 2} \frac{1}{\langle E_k^{-1} \rangle}, \quad (\text{A.16})$$

com $\langle E_k^{-1} \rangle$ sendo o valor médio microcanônico do inverso da energia cinética. Estas expressões concordam no limite de muitas moléculas [36]. No caso do modelo de Thirring, estes valores médios são obtidos utilizando a Eq. A.9 com $A = E - E_p(n) = E + \nu(n^\gamma - 1)$ no primeiro caso e $(E + \nu(n^\gamma - 1))^{-1}$ no segundo.

Notamos que a energia total escala com νN^γ no caso do modelo de Thirring como mostrado na Seção 2.5. As energias potencial e cinética média também apresentam o mesmo comportamento como era de se esperar (não mostrado aqui, mas verificado). Deste modo, as Eq. A.15 e A.16 confirmam o comportamento obtido para a temperatura $T \approx \nu N^{\gamma-1}$ também naquela seção.

Na Fig. A.5 são mostradas as curvas da temperatura microcanônica $T(E)$ obtidas via derivada numérica (já apresentadas na Fig. A.2) e pelas Eq. A.15 e A.16. Os resultados são praticamente equivalentes, justificando o uso das derivadas numéricas e corroborando mais uma vez a convergência das duas definições de entropia para o valor

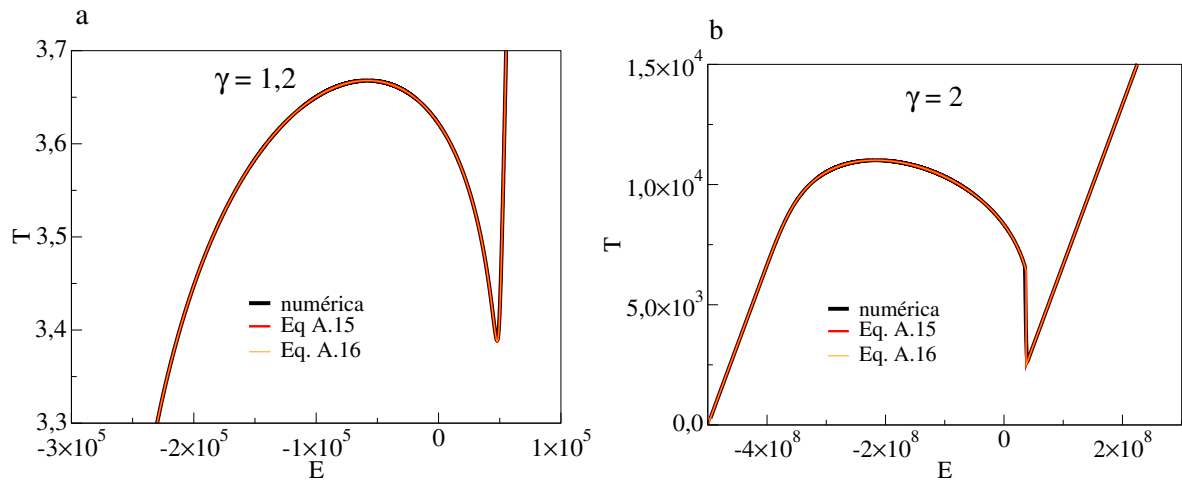


Figura A.5: Temperatura microcanônica $T(E)$ em função da energia E , para o modelo de Thirring generalizado ($\gamma = 1,2$) com $\eta = 9$ (a) e para o modelo de Thirring usual ($\gamma = 2$) com $\eta = 6$ (b). Em ambos os gráficos $N = 10000$ e $\nu = 5$. As linhas pretas foram obtidas derivando-se numericamente a entropia microcanônica $S(E)$, e as linhas vermelhas e laranjas utilizando-se as Eq. A.15 e A.16, respectivamente

de N considerado.

Apêndice B

Temperaturas de transição, barreiras de energia livre e calores latentes para outros valores de γ

Neste apêndice apresentamos os diagramas de fase, as curvas de calor latente e barreira de energia livre para alguns valores de γ intermediários àqueles que foram discutidos no Capítulo 2, a saber $\gamma = 1, 4$, $\gamma = 1, 6$ e $\gamma = 1, 8$.

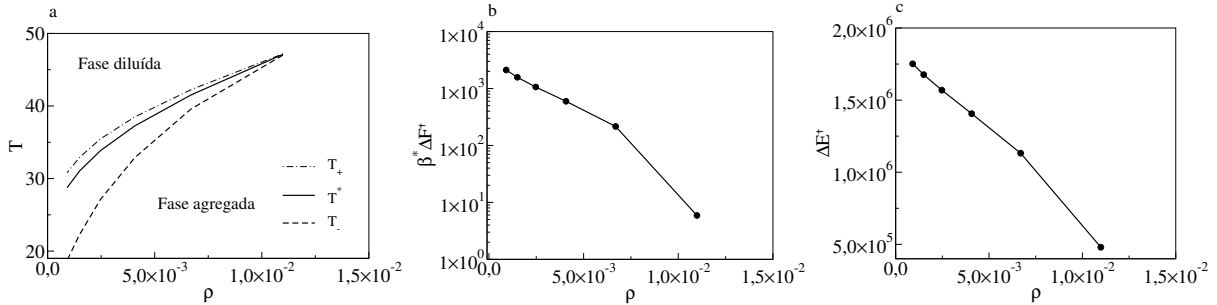


Figura B.1: (a) Temperatura de transição T^* e temperaturas T_+ e T_- , (b) barreira de energia livre $\beta^* \Delta F^\ddagger$ e (c) calor latente $\Delta E^\ddagger$ em função da densidade adimensional ρ , para o modelo de Thirring generalizado com $\gamma = 1, 4$ contendo $N = 10000$ moléculas com interação entre moléculas $\nu = 5$ (unidades arbitrárias de energia).

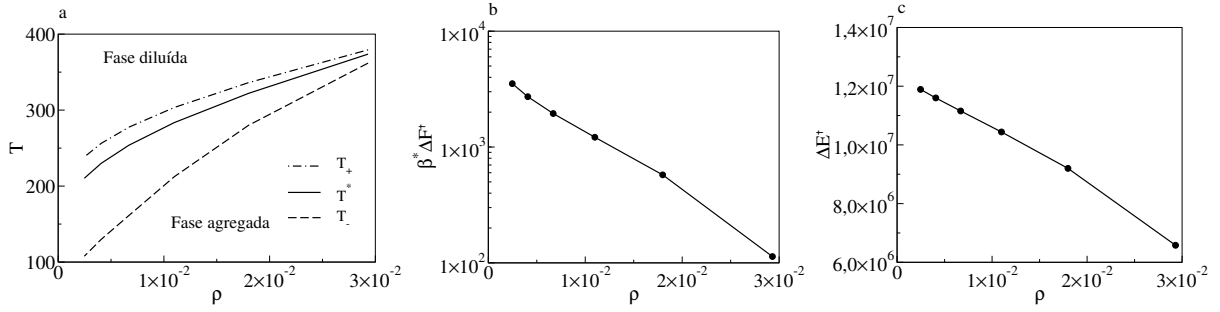


Figura B.2: (a) Temperatura de transição T^* e temperaturas T_+ e T_- , (b) barreira de energia livre $\beta^* \Delta F^\ddagger$ e (c) calor latente $\Delta E^\ddagger$ em função da densidade adimensional ρ , para o modelo de Thirring generalizado com $\gamma = 1,6$ contendo $N = 10000$ moléculas com interação entre moléculas $\nu = 5$ (unidades arbitrárias de energia).

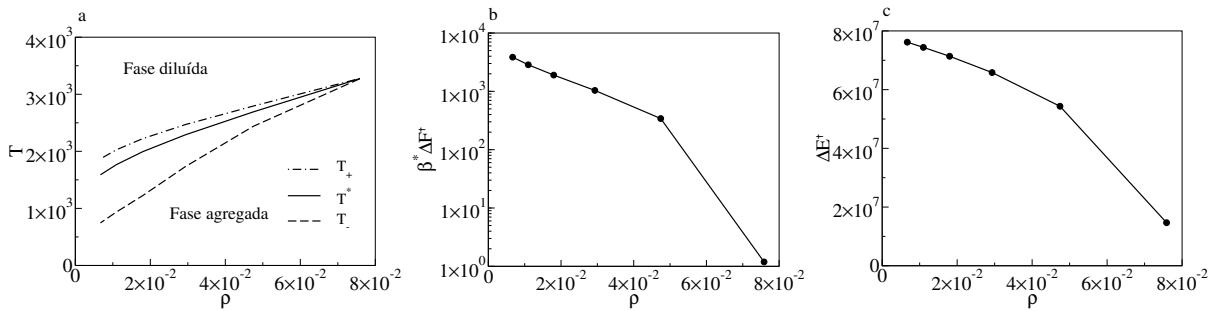


Figura B.3: (a) Temperatura de transição T^* e temperaturas T_+ e T_- , (b) barreira de energia livre $\beta^* \Delta F^\ddagger$ e (c) calor latente $\Delta E^\ddagger$ em função da densidade adimensional ρ , para o modelo de Thirring generalizado com $\gamma = 1,8$ contendo $N = 10000$ moléculas com interação entre moléculas $\nu = 5$ (unidades arbitrárias de energia).

Apêndice C

Tempos médios de primeira passagem

O tempo médio de primeira passagem τ_- é dado por [48]:

$$\tau_- = \frac{1}{D} \int_{E_-}^{E_+} \frac{dE}{p(E)} \int_E^{\infty} p(E') dE', \quad (\text{C.1})$$

onde $D = \epsilon^2/2\tau_\epsilon$ é o coeficiente de difusão no espaço das energias, ϵ é a variação de energia envolvida nas transições microscópicas consideradas nas simulações estocásticas e τ_ϵ determina a escala de tempo envolvida nestas transições [10].

Esta expressão pode ser aproximada notando-se que, em temperatura próximas a de transição, $1/p(E)$ apresenta um máximo em $E = E^*$ e que $p(E)$ tem dois máximos em $E = E_+$ e $E = E_-$, mas apenas a região de energias próxima ao máximo em $E = E_+$ é totalmente contida nos limites de integração da segunda integral. Desta forma, escrevemos:

$$\tau_- \approx \frac{2\tau_\epsilon}{\epsilon^2} \int_{E_-}^{E_+} \frac{dE}{p^*(E)} \int_{E^*}^{\infty} p_+(E') dE', \quad (\text{C.2})$$

com $p^*(E)$ dado pela Eq. 4.10 e $p_+(E)$ pela Eq. 4.12. Por fim, utilizamos uma aproximação de Kramers [49] para as duas integrais assumindo que β é suficientemente próximo de β^* :

$$\int_{E_-}^{E_+} \frac{dE}{p^*(E)} \approx \frac{\mathcal{Z}(\beta)}{\Gamma^*(\beta)} \sqrt{\frac{2\pi}{\gamma^*}} \quad \text{e} \quad \int_{E^*}^{\infty} p_+(E') dE' \approx \frac{\Gamma_+(\beta)}{\mathcal{Z}(\beta)} \sqrt{\frac{2\pi}{\gamma_+}}, \quad (\text{C.3})$$

portanto

$$\tau_- \approx \frac{4\pi\tau_\epsilon}{\epsilon^2 \sqrt{\gamma^*\gamma_+}} \frac{\Gamma_+(\beta)}{\Gamma^*(\beta)} \quad (\text{C.4})$$

com $\Gamma^*(\beta)$ e $\Gamma_+(\beta)$ dados pelas Eq. 4.11 e 4.13, respectivamente. A substituição destas duas equações leva a Eq. 4.14.

Já o tempo médio de primeira passagem τ_+ é dado por [48]:

$$\tau_+ = \frac{1}{D} \int_{E_-}^{E_+} \frac{dE}{p(E)} \int_{-\infty}^E p(E') dE', \quad (\text{C.5})$$

e um argumento análogo leva à:

$$\tau_+ \approx \frac{4\pi\tau_\epsilon}{\epsilon^2\sqrt{\gamma^*\gamma_-}} \frac{\Gamma_-(\beta)}{\Gamma^*(\beta)}. \quad (\text{C.6})$$

Notamos que as expressões aproximadas aqui para $\tau_\pm$ diferem da referência [10] devido à utilização da aproximação de Kramers em ambas as integrais nas Eq. C.1 e C.5, ao passo que naquela referência foi utilizada outra aproximação adequada para máximos menos acentuados no caso da segunda integral. No caso estudado aqui foi verificada uma melhor concordância com os resultados das simulações estocásticas utilizando esta abordagem com as aproximações de Kramers. Isto é justificado porque a barreira de energia livre observada para o sistema aqui estudado é maior do que àquela considerada na referência [10].

Bibliografia

- [1] HAGAN, M. F.; GRASON, G. M. Equilibrium mechanisms of self-limiting assembly. *Rev. Mod. Phys.*, v. 93, p. 025008, 2021.
- [2] KASHCHIEV, D. *Nucleation: Basic theory with applications*. Butterworth-Heinemann, 2000.
- [3] SOSSO, G. C.; CHEN, J.; COX, S. J.; FITZNER, M.; PEDEVILLA, P.; ZEN, A.; MICHAELIDES, A. Crystal nucleation in liquids: Open questions and future challenges in molecular dynamics simulations. *Chem. Rev.*, v. 116, p. 7078–7116, 2016.
- [4] CABRIOLU, R.; KASHCHIEV, D.; AUER, S. Breakdown of nucleation theory for crystals with strongly anisotropic interactions between molecules. *J. Chem. Phys.*, v. 137, p. 204903, 2012.
- [5] BINGHAM, R. J.; RIZZI, L. G.; CABRIOLU, R.; AUER, S. Communication: Non-monotonic supersaturation dependence of the nucleus size of crystals with anisotropically interacting molecules. *J. Chem. Phys.*, v. 139, p. 241101, 2013.
- [6] KNOWLES, T. P. J.; VENDRUSCOLO, M.; DOBSON, C. M. The amyloid state and its association with protein misfolding diseases. *Nat. Rev. Mol. Cell. Biol.*, v. 15, p. 384–396, 2014.
- [7] JONES, R. A. L. *Soft condensed matter*. Oxford University Press, 2002.
- [8] ZIERENBERG, J.; SCHIERZ, P.; JANKE, W. Canonical free-energy barrier of particle and polymer cluster formation. *Nat. Commun.*, v. 8, p. 14546, 2017.
- [9] FRIGORI, R. B.; RIZZI, L. G.; ALVES, N. A. Microcanonical thermostatics of coarse-grained proteins with amyloidogenic propensity. *J. Chem. Phys.*, v. 138, p. 015102, 2013.
- [10] RIZZI, L. G. Kinetics of first-order phase transitions from microcanonical thermostatics. *J. Stat Mech.*, v. 2020, p. 083204, 2020.

- [11] GROSS, D. H. E. *Microcanonical thermodynamics: Phase transitions in “small” systems*. World Scientific, 2001.
- [12] THIRRING, W. Systems with negative specific heat. *Z. Phys.*, v. 235, p. 339, 1970.
- [13] CAMPA, A.; CASETTI, L.; LATELLA, I.; PÉREZ-MADRID, A.; RUFFO, S. Phase transitions in Thirring’s model. *J. Stat. Mech.*, v. 2016, p. 073205, 2016.
- [14] BARRÉ, J.; MUKAMEL, D.; RUFFO, S. Inequivalence of ensembles in a system with long-range interactions. *Phys. Rev. Lett.*, v. 87, p. 030601, 2001.
- [15] FRIGORI, R. B.; RIZZI, L. G.; ALVES, N. A. Extended gaussian ensemble solution and tricritical points of a system with long-range interactions. *Eur. Phys. J. B*, v. 75, p. 311–318, 2010.
- [16] FRIGORI, R. B.; RIZZI, L. G.; ALVES, N. A. The extended gaussian ensemble and metastabilities in the Blume-Capel model. *J. Phys.: Conf. Ser.*, v. 246, p. 012018, 2010.
- [17] SCHNABEL, S.; SEATON, D. T.; LANDAU, D. P.; BACHMANN, M. Microcanonical entropy inflection points: Key to systematic understanding of transitions in finite systems. *Phys. Rev. E*, v. 84, p. 011127, 2011.
- [18] JUNGHANS, C.; BACHMANN, M.; JANKE, W. Microcanonical analyses of peptide aggregation processes. *Phys. Rev. Lett.*, v. 97, p. 218103, 2006.
- [19] JUNGHANS, C.; BACHMANN, M.; JANKE, W. Thermodynamics of peptide aggregation processes: An analysis from perspectives of three statistical ensembles. *J. Chem. Phys.*, v. 128, p. 085103, 2008.
- [20] MÖDDEL, M.; JANKE, W.; BACHMANN, M. Systematic microcanonical analyses of polymer adsorption transitions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 12, p. 11548–11554, 2010.
- [21] TRUGILHO, L. F.; RIZZI, L. G. Microcanonical thermostatics of aggregation transition in a system with anisotropically interacting molecules. *J. Phys. Conf. Ser.*, v. 1483, p. 012011, 2020.
- [22] BEREAU, T.; BACHMANN, M.; DESERNO, M. Interplay between secondary and tertiary structure formation in protein folding cooperativity. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 132, p. 13129, 2010.
- [23] ALVES, N. A.; MORERO, L. D.; RIZZI, L. G. Microcanonical thermostatics analysis without histograms: Cumulative distribution and bayesian approaches. *Comput. Phys. Commun.*, v. 191, p. 125–131, 2015.

- [24] CHURCH, M. S.; FERRY, C. E.; VAN GIESSEN, A. E. Thermodynamics of peptide dimer formation. *J. Chem. Phys.*, v. 136, p. 245102, 2012.
- [25] FRIGORI, R. B.; RODRIGUES, F. Microcanonical insights into the physicochemical stability of the coformulation of insulin with amylin analogues. *J. Mol. Model.*, v. 28, p. 1–9, 2021.
- [26] FRIGORI, R. B. Breakout character of islet amyloid polypeptide hydrophobic mutations at the onset of type-2 diabetes. *Phys. Rev. E*, v. 90, p. 052716, 2014.
- [27] FRIGORI, R. B. Be positive: optimizing pramlintide from microcanonical analysis of amylin isoforms. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 19, p. 25617–25633, 2017.
- [28] CALLEN, H. B. *Thermodynamics: an introduction to the physical theories of equilibrium thermostatics and irreversible thermodynamics*. John Wiley & Sons, 1960.
- [29] WANG, F.; LANDAU, D. P. Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states. *Phys. Rev. Lett.*, v. 86, p. 2050, 2001.
- [30] BERG, B. A. Multicanonical simulations step by step. *Comput. Phys. Comm.*, v. 153, p. 397–406, 2002.
- [31] KIM, J.; KEYES, T.; STRAUB, J. E. Communication: Iteration-free, weighted histogram analysis method in terms of intensive variables. *J. Chem. Phys.*, v. 135, p. 061103, 2011.
- [32] RIZZI, L. G.; ALVES, N. A. Communication: Multicanonical entropy-like solution of statistical temperature weighted histogram analysis method. *J. Chem. Phys.*, v. 135, p. 141101, 2011.
- [33] BELLAC, M. L.; MORTESSAGNE, F.; BATROUNI, G. G. *Equilibrium and non equilibrium statistical thermodynamics*. Cambridge University Press, 2004.
- [34] JANKE, W. Canonical versus microcanonical analysis of first-order phase transitions. *Nucl. Phys. B*, v. 63, p. 631–633, 1998.
- [35] MATTY, M.; LANCASTER, L.; GRIFFIN, W.; SWENDSEN, R. H. Comparison of canonical and microcanonical definitions of entropy. *Physica A*, Amsterdam, v. 467, p. 474–489, 2017.
- [36] PEARSON, E. M.; HALICIOGLU, T.; TILLER, W. A. Laplace-transform technique for deriving thermodynamic equations from the classical microcanonical ensemble. *Phys. Rev. A*, v. 32, p. 3030, 1985.
- [37] REIF, F. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. Waveland Press, 1965.

-
- [38] SCHIERZ, P.; ZIERENBERG, J.; JANKE, W. Molecular dynamics and monte carlo simulations in the microcanonical ensemble: Quantitative comparison and reweighing techniques. *J. Chem. Phys.*, v. 143, p. 134114, 2015.
- [39] CALVO, F.; NEIROTTI, J. P.; FREEMAN, D. L.; DOLL, J. D. Phase changes in 38-atom Lennard-Jones clusters. ii. a parallel tempering study of equilibrium and dynamic properties in the molecular dynamics and microcanonical ensembles. *J. Chem. Phys.*, v. 112, p. 10350, 2000.
- [40] FRENKEL, D. Why colloidal systems can be described by statistical mechanics: some not very original comments on the Gibbs paradox. *Mol. Phys.*, v. 112, p. 2325–2329, 2014.
- [41] CATES, M. E.; MANOHARAN, V. N. Celebrating soft matter’s 10th anniversary: Testing the foundations of classical entropy: colloid experiments. *Soft Matter*, v. 11, p. 6538–6546, 2015.
- [42] CHESNUT, D. B. Letters to the editor. *Am. J. Phys.*, v. 52, p. 299, 1984.
- [43] DOI, M. *Soft matter physics*. Oxford University Press, 2013.
- [44] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, L. M. *Statistical physics*. Elsevier Butterworth-Heinemann, 1980.
- [45] SCHIERZ, P.; ZIERENBERG, J.; JANKE, W. First-order phase transitions in the real microcanonical ensemble. *Phys. Rev. E*, v. 94, p. 021301, 2016.
- [46] NEWMAN, M. E. J.; BARKEMA, G. T. *Monte Carlo methods in statistical physics*. Claredon Press Oxford, 1999.
- [47] TREBST, S.; HUSE, D. A.; TROYER, M. Optimizing the ensemble for equilibration in broad-histogram monte carlo simulations. *Phys. Rev. E*, v. 70, p. 046701, 2004.
- [48] BEREZHKOVSKII, A. M.; SZABO, A. Committors, first-passage times, fluxes, markov states, milestones, and all that. *J. Phys. Chem.*, v. 150, p. 054106, 2019.
- [49] GARDINER, C. W. *Handbook of stochastic methods*. Springer, 2004.